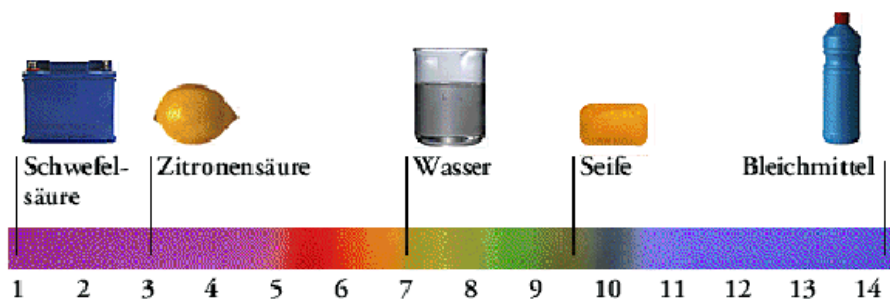




Säure / Base

Das Lernziel dieser Einheit umfasst folgende Gebiete:

Was ist eine Säure, was ist eine Base, pH-Wert, pKs, Indikator, Lackmus, sauer Regen und vieles mehr



Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger



Inhaltsverzeichnis

7 Säuren und Basen	1
7.1 Definition von Säuren und Basen nach Brønsted	1
7.1.1 Leitfähigkeitsmessung	1
7.2 Säure-Base-Begriff nach Brønsted	3
7.3 Korrespondierende Säure-Base-Paare	4
7.4 Typische Charakteristika von Säuren und von Basen	4
7.5 Massenwirkungsgesetz	5
7.6 Autoprotolyse und Ionenprodukt des Wassers	7
7.7 pH-Wert und pOH-Wert	8
7.8 Indikator und Lackmus	10
7.9 Säure-Base-Titration	14
7.10 Stärke von Säuren und Basen	17
7.10.1 Der pK _s -Wert: Maß für die Säurestärke	17
7.10.2 Der pK _b -Wert: Maß für die Basenstärke	19
7.10.3 Zusammenhang zwischen pK _s - und pK _b -Wert	19
7.11 Säure-Base Gleichgewichte	22
7.11.1 Brausetabletten	22
7.11.2 Bestimmung von Säure/Base-Gleichgewichtslagen	25
7.11.3 Das Konzept der "Schwachen" und "Starken"	26
7.12 Berechnung von pH-Werten	27
7.13 Säurestärke und Molekülstruktur	30
7.14 Pufferlösungen	32
7.14.1 Wirkungsweise von Pufferlösungen	33
7.14.2 Blut: ein humaner Puffer	35
7.14.3 Saurer Regen und Pufferlösungen	37
7.14.4 Entkalkung mit Säuren	38



7 Säuren und Basen

In jedem sauberen und ordentlichen Haushalt wimmelt es bekanntermaßen von Chemikalien, die uns den Dreck und die Bakterien vom Leib halten. Hin und wieder muss man seine Kaffeemaschine mit Essigsäure, Citronensäure oder einem kommerziellen Produkt (15%ige wässrige Amidosulfonsäurelösung = Durgol) entkalken. Das Bad wird mit einem Allzweckreiniger gesäubert, die Toilette mit einem sauren oder basischen WC-Reiniger, der auch noch die Bakterien tötet. Fettspritzer in der Küche entfernt man am besten mit einem nach Ammoniak riechenden basischen Fettlöser. Sollte mal ein Abflussrohr verstopft sein, bedient man sich eines stark basischen Rohrreinigers.

Kurzum, in einem chemischen Praktikum müsste man Schutzbrille und Handschuhe tragen, wenn man Versuche mit diesen Substanzen durchführen wollte.

Haushaltschemikalien sind sehr hilfreich, sie sollten aber auf das absolut notwendige Maß reduziert werden.



7.1 Definition von Säuren und Basen nach Brønsted

7.1.1 Leitfähigkeitsmessung

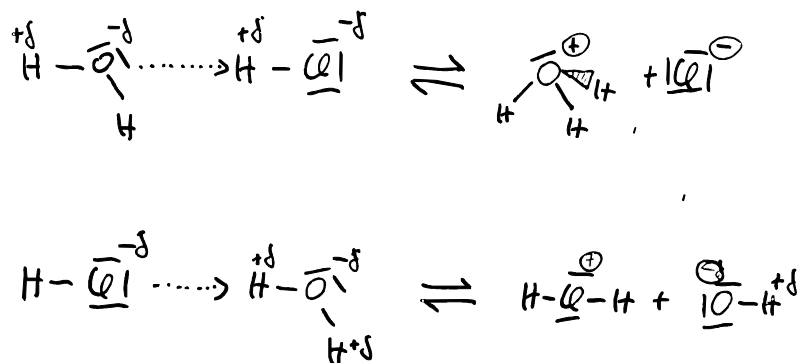
Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen lassen sich Aussagen zur Art der vorliegenden Teilchen bei Säuren und Basen in wässrigen Lösungen machen. Wie beim Thema Salze definiert wurde, ist eine Lösung dann elektrisch leitend, wenn frei bewegliche Ladungsträger existieren, seien es Elektronen (in Metallen) oder Ionen (in wässrigen Lösungen). Im nachfolgenden Beispiel wird HCl-Gas in Wasser eingeleitet und die Leitfähigkeit bestimmt. Fällungsreaktionen dienen zum Nachweis der denkbaren Ionen.



Leitfähigkeit von reinem Wasser, einer wässrigen HCl-Lösung

Woher kommen die Ionen? Was sind das für Ionen?

Mögliche Reaktionen



Welche der beiden Gleichgewichte ist richtig?

Beantworten lässt sich die Frage durch Nachweisreaktionen der neu entstandenen Teilchen.



Nachweisreaktion der vorhandenen Ionen nach Einleiten von HCl-Gas in Wasser

Zugabe von AgNO_3 -Lösung

Zugabe von FeCl_3 -Lösung

Interpretation aus den Leitfähigkeits- und Fällungsreaktion

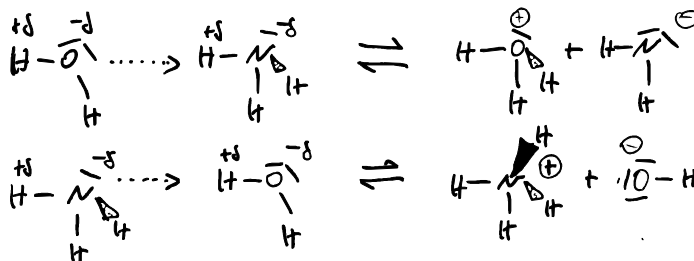
Das Lösen von HCl Gas in Wasser hat eine chemische Reaktion zur Folge. Wird HCl-Gas in Wasser gelöst, so werden Protonen der HCl Moleküle auf Wassermoleküle übertragen. Dadurch entstehen Hydroniumionen und Chloridionen. Teilchen die H^+ -Ionen abgeben können, werden als Säuren bezeichnet.



Leitfähigkeit einer NH_3 -Lösung

Beobachtung:

Mögliche Reaktionen



Nachweis von _____-Ionen

Das Lösen von NH_3 Gas in Wasser hat eine chemische Reaktion zur Folge. Wird NH_3 -Gas in Wasser gelöst, so werden Protonen der H_2O Moleküle auf NH_3 -Moleküle übertragen. Dadurch entstehen Ammoniumionen und Hydroxidionen. Teilchen die H^+ -Ionen aufnehmen können, werden als Basen bezeichnet.





7.2 Säure-Base-Begriff nach Brønsted

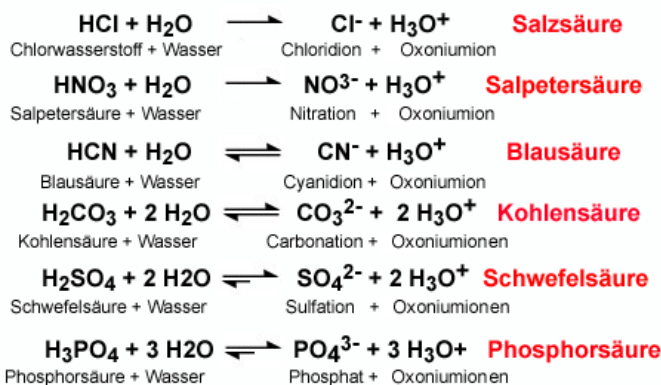
1923 wurde die noch heute gängige Definition für Säuren und Basen vom dänischen Chemiker Johannes Nikolaus Brønsted formuliert. Im gleichen Jahr wurde sie vom amerikanischen Chemiker G.N. Lewis erweitert (Lewis-Säuren und -Basen). Wegen der geringeren Anschaulichkeit und Griffigkeit der Lewis Theorie wird im Unterricht nur die Brønsted Theorie verwendet.



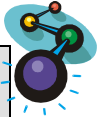
Säure-Base-Reaktionen sind Protonenübertragungsreaktionen.
Sie werden auch als Protolysen oder Protonenaustauschreaktionen bezeichnet.

Säuren	Protonendonatoren	Säuren sind Stoffe, die Protonen an andere Substanzen (Basen) abgeben können. Eine Säure muss mindestens ein als Proton abspaltbares Wasserstoffatom aufweisen.
Basen	Protonenakzeptoren	Basen sind Stoffe, die Protonen von anderen Substanzen (Säuren) aufnehmen können. Eine Base muss mindestens ein freies Elektronenpaar zur Bildung einer kovalenten Bindung mit einem Proton besitzen.
Ampholyte	Protonendonatoren wie auch Protonenakzeptoren	Ampholyte sind Stoffe, die je nach Reaktionspartner entweder Protonen abgeben oder aufnehmen können. Die Teilchen werden auch als amphotere Teilchen bezeichnet.
Korrespondierendes Säure-Base-Paar	Ein-Protonen-Austausch	Zwei Teilchen, die sich nur um ein Proton unterscheiden.

Einige wichtige Säuren (es wird davon ausgegangen, dass die Namen sowie die Strukturen gezeichnet werden könnten)



Die Dissoziation der Salpetersäure und Salzsäure ist vollständig

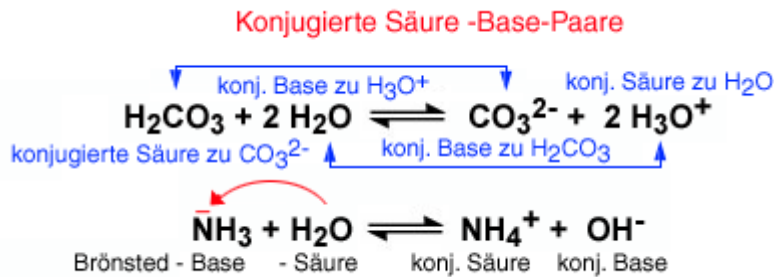




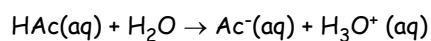
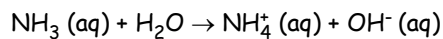
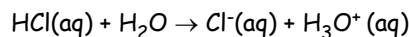
7.3 Korrespondierende Säure-Base-Paare

Aufgrund der Gleichgewichtszustände sind an jeder Säure-Base-Reaktion stets zwei Säuren und zwei Basen beteiligt: je eine Säure und Base auf der linken Seite der Gleichung und je eine auf der rechten Seite.

Zu jeder Säure auf der einen Seite der Reaktionsgleichung gehört eine korrespondierende Base auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung. Beide Teilchen unterscheiden sich um ein Proton.



Welches sind die korrespondierenden Säure-Base-Paare?



7.4 Typische Charakteristika von Säuren und von Basen

- Säuren in wässrigen Lösungen können bei sog. Säure-Base-Indikatoren einen Farbwechsel hervorrufen. Ein historisch relevantes, übereinstimmendes Merkmal von Säuren ist, dass sie den pflanzlichen Indikator "Lackmus" rot färben. Basen färben ihn blau. (Rotkrautsaft als Säure-Base-Indikator)
- Säuren wie auch Basen in wässrigen Lösungen können den elektrischen Strom leiten, da frei bewegliche Ladungsträger vorhanden sind.
- Säuren in wässrigen Lösungen greifen unedle Metalle wie z.B. Zink oder Magnesium an. Das Metall zerfällt in aquatisierte Ionen.
- Wässrige Lösungen von Basen fühlen sich seifig und glitschig an.



7.5 Massenwirkungsgesetz

Umkehrbare chemische Reaktionen lassen sich mathematisch relativ einfach beschreiben. Aus der charakteristischen *Gesetzmässigkeit* jeder individuellen Reaktion lässt sich entnehmen, ob es sinnvoll ist oder nicht 2 Stoffe z.B. A und B überhaupt miteinander reagieren zu lassen.

Kinetische Herleitung

Ausgangssituation: wässrige Lösung

Geschwindigkeit der Hinreaktion (Kollisionstheorie)

Geschwindigkeit der Rückreaktion (Kollisionstheorie)

Gleichgewichtszustand und Gleichgewichtskonstante

Nomenklatur	A B	Komponente A, B usw.
	$c(A)$	Konzentration der Komponente A
	k_H k_R	Geschwindigkeitskonstante der Hin- und der Rückreaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten sind abhängig von der Reaktion selbst und von der Temperatur.
	v_H v_R	Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion
	K	Gleichgewichtskonstante. Die Gleichgewichtskonstante ist abhängig von der Reaktion selbst und von der Temperatur.

Verallgemeinerung

Massenwirkungsgesetz (MWG)

Dieser Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K wird als Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Das MWG gilt für alle homogenen chemischen Gleichgewichte. Der Name stammt von der alten Bezeichnung für Stoffmengenkonzentration: "aktive Masse". Das MWG wurde 1867 von den Norwegern Guldberg und Waage formuliert.

**Bedeutung der GG-Konstanten K**

Formulieren Sie das MWG bzw. die GG-Konstante für die bisher beschriebenen Reaktionen einige Seiten früher.

*Beispiele
Aufgaben*

Die Gleichgewichtskonstante K hat für jede Reaktion einen charakteristischen Wert. Dieser Wert verändert sich nur, wenn die Temperatur, bei der die Reaktion ablaufen soll, verändert wird.

K ist ein Konzentrationsverhältnis:
$$K = \frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}}$$

Welche Aussage kann man aus K ziehen? Was bedeutet die Zahl?

$K > 1$

$0 < K < 1$

$K = 1$ GG

Angenommen Sie hätten den Auftrag den Kunststoff Nylon (N) herzustellen. Wie alles ist auch diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Nylon wird aus Adipinsäure (A) und 1,6-Diaminohexan (D) hergestellt. Vereinfacht lässt sich schreiben:



Nach der Kombination der Stoffe A und D beginnt die Reaktion und es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Äusserst ungünstig wäre es, wenn das dynamische GG auf der linken Seite liegen würde, denn dann würde nur wenig Produkt entstehen. Günstig wäre es, wenn das GG rechts liegt, dann erhält man bei der Reaktion viel Produkt. Es bleiben nur wenige Edukte übrig.

Die Kenntnis der Gleichgewichtslagen bei chemischen Reaktionen ist für jeden Produktionsprozess, von GoreTex bis Microfaser von PET bis Aspirin von zentraler Bedeutung.

Wie solche Gleichgewichtslagen beeinflusst werden, wird im Kapitel Reaktionskinetik genauer beschrieben.



DuPont Nylon



7.6 Autoprotolyse und Ionenprodukt des Wassers

Es mag verwunderlich scheinen, aber selbst reines Wasser hat eine, wenn auch äusserst geringe elektrische Leitfähigkeit. Im Labor konnte man dies bisher nicht messen, da die Messmethoden zu grob waren. Das Wort Autoprotolyse bedeutet übrigens ‚Reaktion mit sich selbst‘.

Voraussetzung für Leitfähigkeit:

Reaktionsgleichung:

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist abhängig von der Konzentration der Ionen. Aus der experimentell gemessenen Leitfähigkeit von reinem Wasser konnte eine Konzentration für die Hydronium- und Hydroxid-Ionen berechnet werden.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Problemstellung: Liegt das Gleichgewicht der Autoprotolyse des Wassers eher auf der linken oder eher auf der rechten Seite? Zur Beantwortung der Frage wäre der Wert für K sehr interessant.

Ionenprodukt des Wassers = Kw



In reinem Wasser sind pro Liter 10^{-7} mol H_3O^+ -Ionen und 10^{-7} mol OH^- -Ionen vorhanden. Rein rechnerisch hiesse das, dass in ca. 556 Millionen Wassermolekülen genau ein H_3O^+ und ein OH^- Ion zu finden ist. Angenommen man mischt nach diesem Verhältnis einen hebräischen Buchstaben mit 556 Millionen lateinischen Buchstaben. Eine Skriptseite enthält ca. 1000 Buchstaben pro Seite, das Skript insgesamt enthält etwa 100 Seiten. Legt man das Skript 5560mal aneinander, was 556'000 Seiten entspricht, so würde sich unter dieser Anzahl von Buchstaben genau einmal der hebräische Buchstabe finden lassen. Die Anzahl der Hydroxid- und Hydroniumionen in reinem Wasser ist also verschwindend klein.

Ist diese geringe Menge an H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen überhaupt relevant oder interessant?

Im menschlichen Blut findet man eine $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ von ca. $4 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹. Ein Anstieg auf über $4.5 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹ oder ein Abfall auf unter $3.5 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹ hat lebensbedrohliche Folgen für den menschlichen Organismus. Kleine Effekte, grosse Wirkung.





7.7 pH-Wert und pOH-Wert

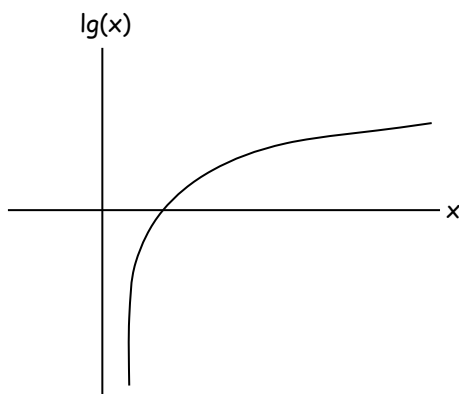
Der pH-Wert ist eine Umrechnung der Konzentration der Hydroniumionen. Er wurde 1909 durch den dänischen Biochemiker Peter Lauritz Sørensen eingeführt. Der pH-Wert erleichtert die Überschaubarkeit der Hydroniumionenkonzentrationen, die sich in einem enorm breiten Bereich bewegen können. Von praktischer Bedeutung in wässrigen Lösungen sind folgende $c(\text{H}_3\text{O}^+)$:

Andere Konzentrationen sind zwar denkbar z.B. $100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ aber unrealistisch. Wie man sieht, bewegen sich die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in „Größenordnungen“ von 10^0 bis 10^{-14} , also über 14 Zehnerpotenzen hinweg.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration.



Der dekadische Logarithmus beschreibt mathematisch eigentlich nur die Zehnerpotenzen. Die Funktion ist unten graphisch dargestellt.



Welcher pH-Wert errechnet sich, wenn die $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ oder $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ oder $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist?

*Beispiele
Aufgaben*

Betrachten Sie die Reihe von $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}/0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in der die Konzentration der Hydroniumionen immer verzehnfacht wird. Welche Aussage können Sie treffen?

Neben dem pH-Wert existiert noch der pOH-Wert. Er ist in Analogie zum pH-Wert definiert.

Der pOH Wert ist der negative dekadische Logarithmus der OH^- -Ionenkonzentration.





Über das Ionenprodukt des Wassers gibt es einen festen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem pOH-Wert.



*Beispiele
Aufgaben*

Tragen Sie die Zahlen in die fehlenden Felder ein.

$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5			
$c(\text{OH}^-) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			0.0025	
pH-Wert		7		
pOH-Wert				1.5

$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1	0.1	0.01	0.001	..	0.000'000'000'000'01
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ als Zehnerpotenz- ausdruck						
pH-Wert						

Die pH-Skala gilt üblicherweise von 0 bis 14, da dort die für das System gemachten Annahmen und Vereinfachungen zutreffen. Rein rechnerisch sind negative pH-Werte und Werte oberhalb 14 möglich.

Der pH-Wert ist eine lösungsspezifische Grösse und ein Mass für die H_3O^+ -Ionenkonzentration, die ein bestimmter Stoff oder ein bestimmtes Stoffgemisch in einem Lösungsmittel (meist Wasser) erzeugt.

Übersicht Tragen Sie korrekt ein: =7, >7, <7, = 10^{-7} , > 10^{-7} , < 10^{-7}

Bezeichnung	saure Lösung	neutrale Lösung	basische (alkalische) Lösung
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
pH			
$c(\text{OH}^-) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$			
pOH			



7.8 Indikator und Lackmus

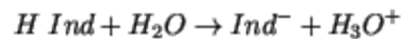
Säure-Base-Indikatoren werden in der Chemie dazu verwendet, den pH-Wert einer Lösung zu bestimmen. Sie haben meist einen spezifischen Umschlagspunkt, bei dem sie ihre Farbe verändern. So liegt zum Beispiel beim Bromthymolblau der Umschlagspunkt bei $6.0 < \text{pH} < 7.6$.



Indikator	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbänderung
Thymolblau	1,2 - 2,8	rot - gelb
Methylorange	3,2 - 4,4	rot - gelb
Methylrot	4,8 - 6,0	rot - gelb
o-Nitrophenol	5,0 - 7,0	farblos - gelb
Lackmus	5,0 - 8,0	rot - blau
p-Nitrophenol	5,4 - 6,6	farblos - gelb
Bromthymolblau	6,0 - 7,6	gelb - blau
Thymolblau	8,0 - 9,6	gelb - blau
Phenolphthalein	8,2 - 10,0	farblos - purpur

Abb. 1 Umschlagspunkte ausgewählter Indikatoren¹

Die Farbigkeit ist bei Säure-Base-Indikatoren pH-Wert-abhängig, weil sie abhängig von der Konzentration der Oxoniumionen in der Lösung protoniert oder deprotoniert vorliegen. Dabei werden meist Protonen aus Hydroxy-Gruppen, die an aromatischen Systemen gebunden sind, bei hohem pH-Wert abgespalten bzw. bei niedrigem wieder angelagert, aber auch eine Amino-Gruppe kann, wie etwa beim Methylrot, als Säure oder Base wirken. Die allgemeine Indikatorgleichung beschreibt diesen Zusammenhang:

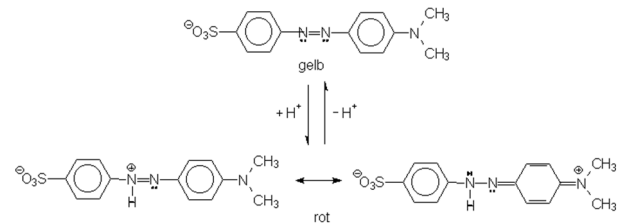


Der Indikator verhält sich wie eine schwache Säure HInd, wobei die Indikatorsäure HInd und ihre konjugierte Base Ind⁻ unterschiedliche Farben besitzen:

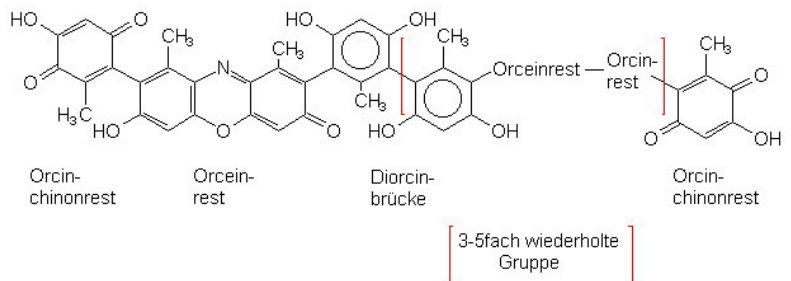
$$\text{pH} = \text{pKInd} + \log(\text{Ind}^- / \text{HInd})$$

Ist zum Beispiel die Farbe der Indikatorsäure rot und die der Base blau, so zeigt eine rote Farbe der Lösung an, dass ihr pH-Wert kleiner ist als der pKa-Wert der Säure, denn dann überwiegen die HInd-Moleküle. Eine blaue Farbe bedeutet $\text{pH} > \text{pKa}$ und die Mischfarbe violett, dass $\text{pH} = \text{pKa}$.

Säure-Base-Indikatoren sind organische Farbstoffe mit ausgedehnten π -Elektronensystemen. Die Farbe kommt meist durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zustande, deren Frequenz im sichtbaren Bereich liegt.



Lackmus ist ein aus bestimmten Flechtenarten gewonnener blauvioletter Farbstoff. Die wässrige Lösung besitzt die Eigenschaft, je nachdem, ob sie mit sauren oder basischen Stoffen zusammengebracht wird (d.h. je nach pH-Wert), ihre Farbe zu ändern. Sie dient deshalb als Säure-Base-Indikator in der Chemie.





From Prof. Blumes Homepage

Mit **Rotkohlsaft** kann man bekanntlich schöne Farben zaubern. Seine Farbskala reicht von Rot über Lila nach Kornblumenblau und weiter über Grün nach Gelb. Bei den üblichen Vorschriften erhältst du nie die Farbe Blau, so dass die meisten gar nicht wissen, dass diese Farbe für den Farbstoff so typisch ist, dass man ihn *Cyanidin* genannt hat. Cyan kommt aus dem Griechischen und heisst nämlich "Blaugrün".

Zur **Herstellung von Rotkohlsaft** gibst du frische, zerkleinerte Rotkohlblätter in ein Becherglas mit Leitungswasser und kochst die Mischung einige Minuten, bis sich eine rote Lösung gebildet hat. Lasse abkühlen und filtriere ab. Danach kannst du den Saft verwenden.

Saft, den du nicht sofort verbrauchen willst, füllst du in kleine Gefässe oder Plastiktüten, die du dann einfrierst. Auch ein Kunststoffgefäss zur Bereitung von Eiswürfeln ist gut geeignet. So hast du immer kleine Portionen zur Hand.

Im Schullabor:

Du stellst dir folgende Puffer-Lösungen ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) her (die pH-Werte sind nur näherungsweise einzuhalten): Essigsäure/Acetat pH 4,5; Phosphate 6/6,5/7; Hydrogencarbonat 7,5 und Soda 11,5 [Xi]. Ausserdem benötigst du verdünnte Salzsäure, Natronlauge (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$; [Xi]) und konzentriertere Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/l}$; [C]).

Gib davon jeweils gleiche Mengen (z. B. 5 ml) in Reagenzgläser. Tropfe jeweils gleiche Mengen Rotkohlsaft aus einer Tropfpipette bis zur ausreichenden Färbung hinzu. Kurz umschütteln. Wenn du alles richtig gemacht hast, erhältst du eine Farbreihe wie oben beschrieben. Stelle sie in einen Reagenzglasständer und betrachte sie gegen helles Licht. Lasse die Lösungen ruhig ein paar Tage stehen. Die stärker alkalischen Lösungen färben sich mit der Zeit tief gelb. (Hinweis: Wenn man zu verdünnte Alkalien nimmt, wird die Lösung nur grün. Das Gelbwerden dauert sowieso etwas länger. Also: Stehenlassen und warten! Gelb ist übrigens eine Farbe, die die irreversible Zerstörung des Farbstoffs anzeigt. Bei Zugabe von Säure wird er dann nicht wieder rot.)

Chemikalien: HCl ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$), Haushaltssessig ($w = 5\%$), NaHCO_3 ($w = 1\%$), Na_2CO_3 ($w = 1\%$), Rotkohlsaft.

Rotkohlsaft	Zugabe der Lösungen	Zugabe von dest. H ₂ O	Farbe	pH-Wert
1 ml + 10 ml H ₂ O ⁺)	10 ml HCl	-	Erdbeer-rot	1,7
"	10 ml Essig	-	Himbeer-rot	2,8
"	2 ml Essig	8 ml	rot-violett	3,7
"	-	10 ml	blau-violett	5,8
"	1 ml NaHCO ₃	9 ml	blau	7,1
"	10 ml NaHCO ₃	-	blau-grün	8,0
"	1 ml Na ₂ CO ₃ , 9 ml NaHCO ₃	-	grün-blau	8,7
"	5 ml Na ₂ CO ₃	5 ml	grün**)	10,5
"	10 ml NaOH	-	gelb****)	13,2

Vereinfachte Pufferrezepte, die nur aus Soda und Natriumbicarbonat bestehen, sind denkbar

Zu Hause im Küchenlabor:

1) Du kannst die Farbreihe auch erhalten, wenn du in die Reagenzgläser jeweils folgende Lösungen füllst:

Zitronensaft (oder Entkalkerlösung)	/	Haushaltssessig	/
Leitungswasser			
Kernseife in Spiritus oder Ethanol (F)	/	Kernseife in Wasser	/

Gesättigte Kaisernatron-Lösung / gesättigte Vollwaschmittel-Lösung / Gesättigte Sodalösung

2) Umgekehrt kannst du durch Vergleich mit der obigen Pufferreihe feststellen, welchen pH-Wert deine Lösungen haben.



- 3) Mit dem Saft kannst du auch Lösungen von anderen Haushaltsmitteln und Lebensmitteln untersuchen. Vorsicht, wenn du mit Reinigungsmitteln umgehst!
- 4) Giesse zu einigen Millilitern Rotkohlsaft in ein breites Becherglas Mineralwasser (Gerolsteiner) und rühre gut um. Die Farbe verändert sich langsam (etwa innerhalb von 10 min) von Rötlichviolett nach Blau. Du kannst das Ganze auch ohne umzurühren stehen lassen; dann dauert die Umfärbung entsprechend länger. Grund: Das Mineralwasser enthält Kohlensäure. Da das säurebildende Kohlenstoffdioxid ausgast, wird die Lösung zunehmend weniger sauer, der Indikator färbt sich um.





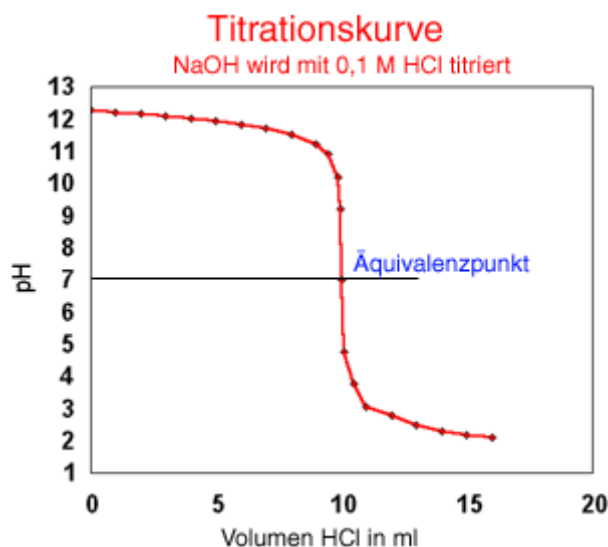
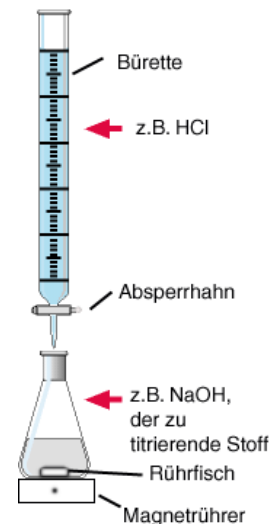
7.9 Säure-Base-Titration

Wie kann man experimentell die Konzentration einer sauren Lösung mit hoher Genauigkeit bestimmen? Dies ist z.B. erwünscht bei der Säurebestimmung von Wein oder Speiseessig.

Durchführung einer Titration (= Massanalyse)

Von der Basenlösung mit unbekannter Konzentration $c(B)$ wird ein bestimmtes Volumen $V(B)$ abgemessen. In einem Reaktionsgefäß wird nun die Base mit einer starken Säure (meist H^+) zur Reaktion gebracht, die Konzentration der Säure sei bekannt. Es wird so lange tropfenweise Säure der Konzentration $c(HA)$ zugegeben, bis alle Base verbraucht ist, was am Äquivalenzpunkt der Fall ist. Bei der Messung wird der pH-Wert fortlaufend bestimmt. Aus dem Verbrauch (in mL) an Säure am Äquivalenzpunkt lässt sich die Konzentration der Base bestimmen.

Zunächst wollen wir die Menge der OH^- -Ionen in NaOH mit Salzsäure (HCl) titrieren. Dazu füllen wir z. B. 50 mL NaOH in eine Erlenmeyerkolben ein und geben langsam mit Hilfe einer Bürette kleine Mengen (0,1 ml) an 0,1 M HCl dazu. Der pH der Ausgangslösung beträgt ca. 12. Jedes Mal, wenn wir 0,1 ml HCl dazutropfen messen wir den pH-Wert der NaOH-Lösung. Dabei wird ausreichend gerührt. Wir beenden den Versuch, wenn der pH-Wert < 3 ist. Das Ergebnis der Messungen tragen wir in ein Diagramm ein.



Zunächst ändert sich der pH bei Säurezugabe nur wenig. Kommen wir allerdings in den Bereich, wo die Konzentration der Salzsäure ungefähr der der NaOH entspricht, ändert sich der pH sehr stark. Der Punkt, an dem sich genau die beiden Konzentrationen gleichen heißt **Äquivalenzpunkt** $[OH^-] = [H_3O^+]$. Dieser entspricht dem Wendepunkt der Kurve und ist = dem Neutralpunkt. Geben wir dann noch weiter Säure dazu, fällt der pH bis unter 3; noch mehr Säurezugabe lässt den pH- wieder nur langsam sinken.

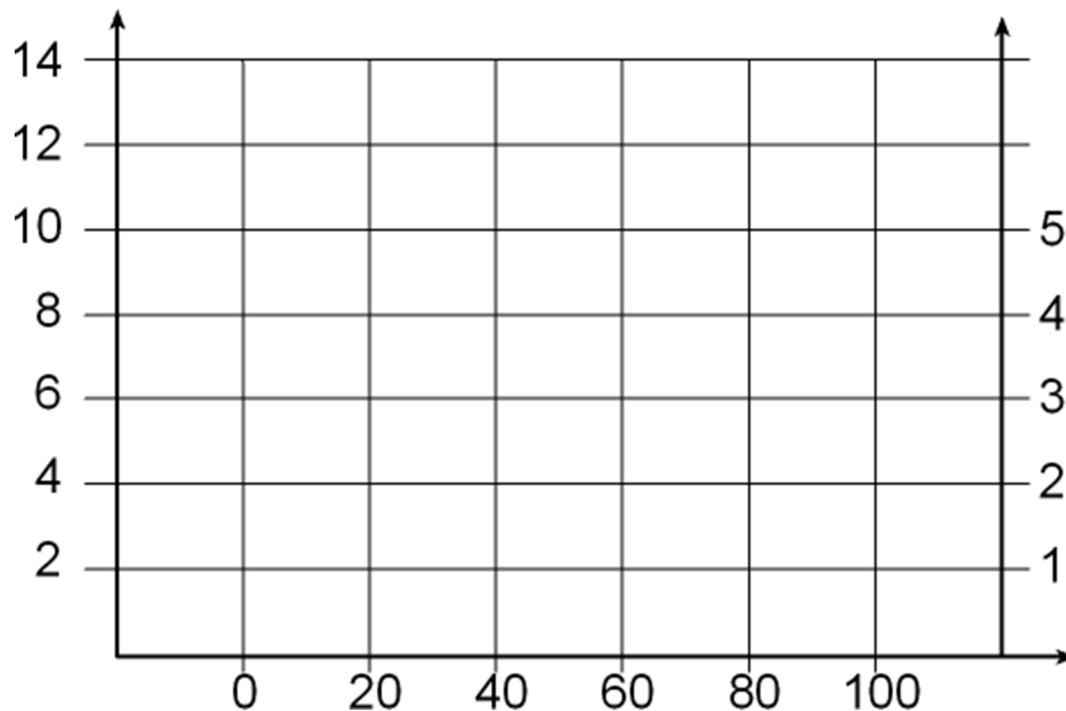


Ergänzung zu Säure-Base-Titration (Mortimer, S. 289)

Stoffmengen und H^+ -Konzentrationen bei der Titration von 50.0 ml Salzsäure, $c(HCl)=0.100\text{mol/l}$, mit Natronlauge, $c(OH^-)=0.100\text{mol/l}$

(Hinweis: dieses Rechenbeispiel ist nicht identisch mit der Titration $NaOH/HCl$ im Skript!)

Zugegebene Menge $NaOH$, $n(OH^-)$		Verbliebene Menge H^+ -Ionen, $n(H^+)$	Überschüssige Menge OH^- -Ionen, $n(OH^-)$	Lösungsvolumen V	$c(H^+)=n(H^+)/V$	pH
ml	mMol	mMol	mMol	ml	mMol/ml	
0.0	0.00	5.00		50.0	$1.00 \cdot 10^{-1}$	1.00
10.0	1.00	4.00		60.0	$6.67 \cdot 10^{-2}$	1.18
20.0	2.00	3.00		70.0	$4.29 \cdot 10^{-2}$	1.37
30.0						
40.0						
49.0						
49.9						
50.0						
50.1						
51.0						
60.0						
70.0						
80.0						
90.0						
100.0						





Wenn man 10.0 mL einer 0.1 molaren HCl-Lösung benötigt, um 50 mL einer NaOH-Lösung bis zum Neutralpunkt zu titrieren ($\text{pH} = 7$), dann enthält die Probe eine Konzentration von 0.02 Mol / Liter (Molmasse 17, OH^-), oder 0.34 g/L Hydroxid.

Die Berechnung für die Konzentrationen gilt nur für einprotonige Säuren wie HCl oder HAc und Basen, die pro Teilchen nur ein Proton aufnehmen können wie KOH oder NaOH. Bei anderen Säuren oder Basen wären entsprechende Faktoren einzusetzen.

Äquivalenzpunkt

Ganz allgemein werden Titrations z.B. Säure-Base-Titrations, Redox-Titrations oder komplexometrische Titrations genutzt, um mit einer Lösung eines Stoffes bekannter Konzentration, die Konzentration des unbekanntes Stoffes zu bestimmen. Titrations sind häufig angewandte Messmethoden in der Chemie.

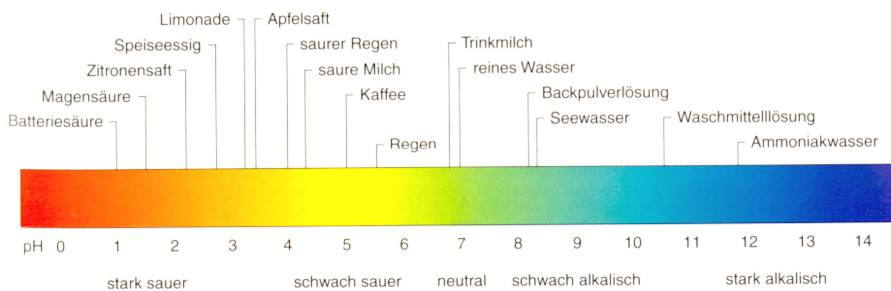
Praktikum: Chlorid-Bestimmung in Meerwasser nach Mohr



7.10 Stärke von Säuren und Basen

7.10.1 Der pKs-Wert: Mass für die Säurestärke

Vergleicht man Säuren miteinander, so erkennt man, dass verschiedene Säuren "unterschiedlich stark sauer sind", also unterschiedliche Tendenzen aufweisen ihre Protonen abzugeben. Die in Autobatterien verwendete Schwefelsäure hat eine viel grössere Säurewirkung, als die in Apfelsaft vorkommende Apfelsäure (Hydroxybernsteinsäure). Die Leichtigkeit, mit der in einer Atombindung X-H das Proton abgespalten wird, wird in erster Linie durch die Elektronegativität und in zweiter Linie durch die Länge der Bindung, also durch die Grösse der Atome beeinflusst. Durch die Kombination von 2 Argumenten wird die theoretische Abschätzung der Säure- und Basenstärke nicht gerade vereinfacht.



Wie in den Naturwissenschaften üblich, versucht man jetzt Säurestärken bzw. Basenstärken miteinander zu vergleichen. Da in den meisten Fällen absolute Messwerte nicht zugänglich sind, verwendet man Bezugspunkte. Im Fall der Säuren und Basen wird der Ampholyt Wasser als Bezugssystem gewählt.



Leitfähigkeitsmessung einer wässrigen Essigsäurelösung und einer Salzsäurelösung (beide Konzentrationen $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Beobachtung:

Vergleich der Reaktion HAc mit Reaktion HCl

Ks-Wert: Gleichgewicht der Reaktion einer Säure mit Wasser

Die Lage des Gleichgewichts einer Säure mit Wasser wird mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben. Voraussetzung: Es sollen nur verdünnte Lösungen betrachtet werden, d.h. die Konz. sollte $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht überschreiten. Die Konz. von Wasser kann dann als konstant angesehen werden ($55.56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Ks = Säurekonstante
= Mass für die Säurestärke
= Protonenabgabebereitschaft

**pKs-Wert**

Die Zahlenwerte für die Säurekonstanten erstrecken sich über einen weiten Bereich von ca. $10^{-24} \leq K_s \leq 10^{10}$, daher wurde auch hier ein logarithmischer Wert der pKs-Wert eingeführt. Die pKs-Werte sind für viele Säuren tabelliert worden. pKs-Werte sind stoffspezifische Größen.



Der pKs-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Ks Wertes.

$$pK_s = -\lg K_s$$

Der pKs-Wert ist ein Mass für die „Bereitschaft einer Protonenabgabe“ in wässriger Lösung = Säurestärke.

Was sagt der pKs-Wert aus?

In der „Säure-Base Tabelle“ sind viele pKs Werte tabellarisch aufgeführt. Die Einteilung in "starke Säuren" und "schwache Säuren" ist sehr ungenau, da die Übergänge fließend sind. Essigsäure mit einem pKs = 4.75 ist sicher eine schwache Säure, HCl mit einem pKs = -7 sicher eine starke. Bei sehr starken Säuren (ab pKs von ca. -7 (HCl)) kann man nicht mehr von einem Gleichgewicht sprechen. Hier liegt das GG so weit auf der rechten Seite, dass man von einer vollständigen Dissoziation der Säure spricht (vollständiger Zerfall in Protonen und Chloridionen).

Säure	Formel	K_s	pK_s
Perchlorsäure	HClO_4	$= 10^{10}$	$= -10$
Chlorwasserstoffsäure	HCl	$= 10^6$	$= -6$
Hydroniumion	H_3O^+	1.00	0.00
Hydrosulfation	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	1.92
Phosphorsäure	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	2.12
Fluorwasserstoffsäure	HF	3.5×10^{-4}	3.45
Essigsäure	CH_3COOH	1.78×10^{-5}	4.74
Aluminiumion (hydrat.)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	7.2×10^{-6}	5.14
Hydrosulfition	HSO_3^-	1.1×10^{-7}	6.96
Hypochlorige Säure	HClO	3.1×10^{-8}	7.51
Ammoniumion	NH_4^+	5.6×10^{-10}	9.25
Hydrogenphosphation	HPO_4^{2-}	2.1×10^{-13}	12.68
Hydrosulfition	HS^-	1.3×10^{-13}	12.88
Wasser	H_2O	1.00×10^{-14}	14.00
Methanol	CH_3OH	2.9×10^{-16}	15.54
Ammoniak	NH_3	$= 10^{-35}$	$= 35$

Eine $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl-Lösung hat also nach vollständiger Dissoziation eine $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und damit einen pH-Wert von 1.



7.10.2 Der pKb-Wert: Mass für die Basenstärke

In einer Totalanalogie zum pKs-Wert wird der pKb-Wert definiert.

K_b = Basenkonstante
= Mass für die Basenstärke
= Protonenaufnahmebereitschaft

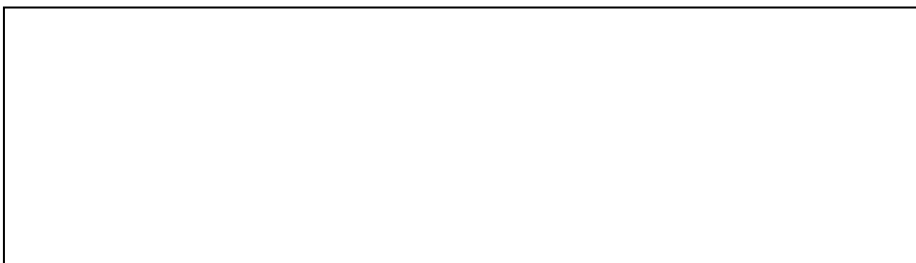


Der pKb-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des K_b Wertes.

$$\text{pKb} = -\lg K_b$$

Der pKb-Wert ist ein Mass für die „Bereitschaft einer Protonenaufnahme“ in wässriger Lösung = Basenstärke.

7.10.3 Zusammenhang zwischen pKs- und pKb-Wert





NaCl in Wasser, pH= ?

Der pKs-Wert zeigt, wie stark das Bestreben eines Stoffes ist, Protonen abzugeben, also als Säure zu reagieren. Der pKb-Wert zeigt dagegen, wie stark das Bestreben ist, Protonen aufzunehmen. Je kleiner der jeweilige Wert ist, um so stärker ist die Säure bzw. Base.

Hydrogenphosphat ist ein Ampholyt, dass heißt, es kann sowohl als Säure, als auch als Base reagieren. Der pKb-Wert ist mit 6,80 kleiner als der pKs-Wert (12,36), also ist das Bestreben größer, ein Proton aufzunehmen, als eins abzugeben.

Allerdings ist es auch wichtig, ob der Reaktionspartner eine Säure oder Base ist, also ob er Protonen abgibt oder aufnimmt. Hier ist der Reaktionspartner Wasser, welches ebenfalls ein Ampholyt ist, also als Säure oder Base reagieren kann. Außerdem sind der pKs- und pKb-Wert des Wassers gleich (15,74), es kann also ebenso gut Protonen aufnehmen, wie abgeben.

Daher nimmt das Hydrogenphosphat ein Proton des Wassers auf und wird zu Dihydrogenphosphat. Das Wasser wird dabei zum Hydroxid-Ion, wodurch die Lösung alkalisch ist.

From: http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/0/08/Anhang7_Chemie2_Jaklin.pdf

Expertenwissen: SAURE UND BASISCHE SALZE

Salzlösungen können unterschiedliche pH-Werte aufweisen:

Salze starker Basen und starker Säuren reagieren im Wasser NEUTRAL.

Salze starker Basen und schwacher Säuren reagieren im Wasser BASISCH.

Salze schwacher Basen und starker Säuren reagieren im Wasser SAUER.

Das Bestreben einer Säure, PROTONEN abzuspalten (Protolyse), bezeichnet man als die STÄRKE einer Säure. Sie ist vom Aufbau des Säuremoleküls abhängig.

Das Bestreben einer Base, PROTONEN aufzunehmen, bezeichnet man als die STÄRKE einer Base. Sie ist vom Aufbau des Basemoleküls abhängig.

Beispiel: Salz einer starken Base und einer schwachen Säure: Na-Acetat (NaAc)

Starke Base: NaOH

Schwache Säure: Essigsäure HAc

Salzbildung: $\text{NaOH} + \text{HAc} \rightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$

Reaktion von NaAc in Wasser:

$\text{NaAc} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}$

+

+ OH

-

+ HAc

Die freien OH

-

Ionen in der Lösung sind für die alkalische Reaktion verantwortlich!!

Gewinnung schwacher Säuren: Schwache Säuren werden oft aus ihren Salzen durch

Zugabe einer starken Säure gewonnen.

Beispiel: Gewinnung von CO₂ aus Soda (so wurde früher CO₂ für Erfrischungsgetränke

gewonnen, daher der Name „Sodawasser“)

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{O}$

+

Cl

-

→ H₂CO₃ + 2Na

+

Cl



-

+ 2H₂O

Soda Salzsäurelösung Kohlensäure Kochsalz (gelöst)

Kohlensäure zerfällt sofort: H₂CO₃ → CO₂↑ + H₂O und CO₂ entweicht!

Nach dem gleichen Prinzip sind Brausetabletten und Brausepulver aufgebaut; als Salz

dient der Stoff Natriumhydrogencarbonat (Speisesoda, Natron NaHCO₃) und als feste

Säure wird Zitronensäure verwendet. Kommen beide Stoffe in Wasser, so löst sich die

Zitronensäure, es bildet sich eine saure Lösung; diese reagiert mit dem Speisesoda unter

Freisetzung von Kohlensäure (wie oben beschrieben!).



7.11 Säure-Base Gleichgewichte

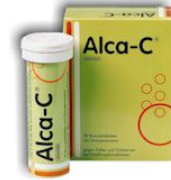
Pearson, Studium, CHEMIE, p 779 erklärt sehr gut das Gleichgewicht. Super vip!!!

Man ist im Leben ständig von Säuren und Basen umgeben, es ist einem nur nicht bewusst. In diesem Kapitel sollen Alltagserfahrungen mit Hilfe der Säure-Base Theorie und der Säure-Base-Gleichgewichte erklärt werden.

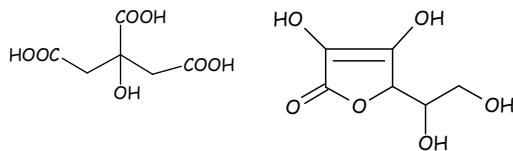
7.11.1 Brausetabletten

Einige Produkte, die sonst nur in Tablettenform käuflich waren, werden heute in Form von Brausetabletten angeboten: Aspirin, Vitamin C, Süsstoffe, Multivitamin-tabletten.

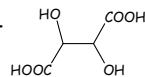
Allen ist gemeinsam, dass sie organische Säuren in fester Form und NaHCO_3 (s) enthalten. Da in Gegenwart von Wasser die Säure-Base-Reaktion eintritt, sind alle Brausetabletten zum Schutz vor Feuchtigkeit in Metall- oder Kunststoffröhren verpackt und zusätzlich innen noch in Alufolie eingewickelt.



Zusammensetzung von VitaminC-Brausetabletten:



Mischung aus Weinsäure H_2T



und NaHCO_3

Deutung





pK _s	Säure	korrespondierende Base	pK _b
	Vollständige Protonenabgabe		Keine Protonenaufnahme
	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
-1,74	H ₃ O ⁺	H ₂ O	15,74
-1,32	HNO ₃	NO ₃ ⁻	15,32
1,92	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	12,08
2,13	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	11,87
2,22	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	11,78
3,14	HF	F ⁻	10,86
3,35	HNO ₂	NO ₂ ⁻	10,65
3,75	HCOOH	HCOO ⁻	10,25
4,75	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	9,25
4,85	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	9,15
	Säure	Base	
6,35	H ₂ CO ₃ /CO ₂	HCO ₃ ⁻	7,48
6,92	H ₂ S	HS ⁻	7,08
7,00	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	7,00
7,20	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,80
9,25	NH ₄ ⁺	NH ₃	4,75
9,40	HCN	CN ⁻	4,60
10,40	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	3,60
12,36	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	1,64
13,00	HS ⁻	S ²⁻	1,00
15,74	H ₂ O	OH ⁻	-1,74
	Keine Protonenabgabe		Vollständige Protonenaufnahme
	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ O ⁻	
	NH ₃	NH ₂ ⁻	
	OH ⁻	O ²⁻	
	H ₂	H ⁻	

$$0 < K < 1$$

Reagiert eine Säure mit einer Base die oberhalb ihrer korrespondierenden Base zu finden ist, so handelt es sich um eine **Bergaufreaktion**. Es kommt nicht zu einer Protolyse. Das GG liegt auf der linken Seite.

$$K > 1$$

Reagiert eine Säure mit einer Base die unterhalb ihrer korrespondierenden Base zu finden ist, so handelt es sich um eine **Bergabreaktion**. Es kommt zu einer Protolyse. Das GG liegt auf der rechten Seite.

Konvention und Einschränkung

Bei Gleichgewichten von rechter und linker Seite zu sprechen ist bekanntlich etwas schwierig. Per Konvention schreibt man die Teilchen, die man gerade betrachtet in der Reaktionsgleichung auf die linke Seite, wie auch H₂T und HCO₃ auf der linken Seite stehen. Kommt es tatsächlich zu einer Protolyse, liegt also eine Bergabreaktion vor, dann reagieren die Stoffe der linken Seite miteinander und man erhält die Stoffe der rechten Seite. Somit liegt das GG rechts.

Bei der Reaktion von Weinsäure mit Natriumhydrogencarbonat entsteht neben Wasser und CO₂ auch HT⁻ (Hydrogentartrat), das ein Ampholyt ist. Ist eine Weiterreaktion des HT⁻ mit HCO₃ möglich? Schätzen Sie mit Hilfe der Bergauf- und Bergabreaktion ab, von wo nach wo das Proton übertragen wird (wenn überhaupt). Stellen Sie eine mögliche Reaktionsgleichung auf.



7.11.2 Bestimmung von Säure/Base-Gleichgewichtslagen

- Bestimmung welches Teilchen die Säure und welches die Base ist (auf der linken Seite der Reaktionsgleichung), d.h. Beurteilen von wo nach wo Protonen übertragen werden. Oft gibt es mehr als eine Möglichkeit. Vorsicht bei amphoteren Teilchen.
- Aufstellen der möglichen Reaktionsgleichungen
 - Salze in Wasser lösen
Moleküle bleiben so, wie sie sind
- Beurteilung ob es sich um eine Bergauf- oder Bergabreaktion handelt
- Beurteilung der Lage des GG

Beurteilen Sie die Lage der Gleichgewichte. Blubbert's oder blubbert's nicht?



Die Experimente können nachträglich zur Untersuchung des theoretischen Ergebnisses durchgeführt werden. Die Lösungen stehen bereit.

- 1) Reaktion einer HCl-Lösung mit einer NaHCO₃-Lösung
- 2) Reaktion einer NH₄Cl-Lösung mit einer NaHCO₃-Lösung
- 3) Reaktion einer NaHCO₃-Lösung mit einer NaHSO₄-Lösung

*Beispiele
Aufgaben*



7.11.3 Das Konzept der "Schwachen" und "Starken"

Die Technik der Beurteilung von Säure-Base-Gleichgewichtslagen durch Bergauf- und Bergabreaktionen kann eigentlich nur richtig durchdacht und verstanden werden, wenn man bedenkt, dass in einem Gleichgewichtszustand immer 2 Säuren und 2 Basen in einer Konkurrenzreaktion zueinander stehen¹. Die Frage, die sich immer stellt ist, welche Säure mit einer höheren Wahrscheinlichkeit ihr Proton abgibt, die der linken Seite oder die der rechten Seite.

Das "Konzept der Schwachen und Starken" stellt nichts Neues dar, sondern ist lediglich eine weniger mechanistische Betrachtung. Hier geht es weniger um "bergauf" und "bergab" als um "stärkere und schwächere Säuren oder Basen".

Behauptungen

Bei einem Protolysegleichgewicht liegen die schwachen Säuren und die schwachen Basen auf einer Seite, und die starken Säuren und starken Basen auf der anderen.

Es reagiert immer die stärkere Säure mit der stärkeren Base. Die stärkere Säure gewinnt die Konkurrenz gegen die schwächere Säure.

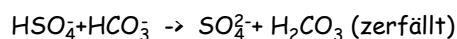
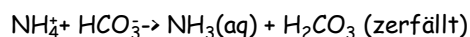
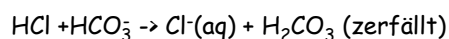
Das Gleichgewicht einer Protolyse liegt immer auf der Seite der schwächeren Säure und der schwächeren Base.

stärkere Säure + stärkere Base \leftrightarrow schwächere Säure + schwächere Base



Prüfen Sie die Behauptungen an den 3 Beispielgleichgewichten der Bergauf- und Bergabreaktion die nachfolgend in einer abgemagerten Form aufgeführt sind.

- 1) Finden Sie dazu die korrespondierenden Säure-Base-Paare.
 - 2) Ordnen Sie die Säuren innerhalb einer Reaktionsgleichung nach ihrer Stärke.
 - 3) Ordnen Sie die Basen innerhalb einer Reaktionsgleichung nach ihrer Stärke.
- Beurteilen Sie die Behauptungen an 3 Beispielen.



¹ Auch hier kann man sich des Eindrucks kaum erwehren, dass die Moleküle und Ionen wissen, was sie tun. Sie können aber nicht denken. Wo kämen wir denn da hin? Oder?



7.12 Berechnung von pH-Werten

Für viele biologische und technische Zwecke ist es wichtig, den pH-Wert berechnen zu können. Alle biotechnologischen Verfahren, z.B. Produktion von Insulin durch Bakterien, erfordern eine sehr genaue Einhaltung des pH-Wertes, damit die Mikroorganismen keinen Schaden nehmen. Bei den folgenden Berechnungen werden verdünnte Lösungen von Säure und Basen unter $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vorausgesetzt, da sich die Ionen oberhalb dieser Konzentration gegenseitig beeinflussen, was zu falschen Aussagen führen würde.

Starke Säuren $pK_s < 0$ (Zur Erinnerung: starke Säuren heisst kompletter Zerfall)



pH-Werte von HCl-Lösungen

$c(\text{HCl})$	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	gemessener pH-Wert

Berechnung

Als Näherung gilt für starke Säuren

$$\text{pH} = -\lg c(\text{HA})$$



Starke Säuren

Der pH-Wert kann für starke Säuren aus der Anfangskonzentration errechnet werden, da eine starke Säure praktisch vollständig in Wasser dissoziiert. Das GG liegt vollständig auf der rechten Seite. Daher ist die Konzentration der H_3O^+ -Ionen in guter Näherung gleich der Anfangskonzentration der Säure.

Wenn die Konzentration der Säure oberhalb von $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt [$c(\text{HA}) > 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$] kann der Einfluss der Autoprotolyse, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ruhigen Gewissens vernachlässigt werden.

$c(\text{HA})$	pH
$c(\text{HCl}) = 0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
$c(\text{HI}) = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
$c(\text{HBr}) = 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	

*Beispiele
Aufgaben*

**Schwache Säuren $pK_s > 0$** 

pH-Werte Vergleich einer HCl-Lösung und einer HAc-Lösung

$$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2$$

$$c(\text{HAc}) = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.38 \text{ also } > 2$$

Berechnung

Als Näherung gilt für schwache Säuren

$$\text{pH} = \frac{pK_s - \lg c(\text{HA})}{2}$$

**Schwache Säuren**

**Starke Basen $pK_b < 0$**

Berechnung

Als Näherung gilt für starke Basen

$$pOH = - \lg c(A^-)$$

**Starke Basen**

Beispiel

Schwache Basen $pK_b > 0$

Als Näherung gilt für schwache Basen, Herleitung Analog wie schwache Säuren

$$pOH = \frac{pK_b - \lg c(A^-)}{2}$$

**Schwache Basen**



7.13 Säurestärke und Molekülstruktur

Um die Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Säurestärke zu untersuchen, teilen wir die Säuren in zwei Gruppen ein:

- 1.) Säuren, in denen Wasserstoffatome nicht an Sauerstoffatome gebunden sind.
- 2.) Oxosäuren: Wasserstoffatome sind an ein Sauerstoffatom gebunden

1) Wasserstoffatome nicht an Sauerstoffatome gebunden

Einige zweiatomige (binäre) Wasserstoffverbindungen wie zum Beispiel HCl und H₂S sind Säuren. Zwei Faktoren beeinflussen ihre Säurestärke:

mit denen der Wasserstoff verbunden ist.

A) Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode

Ein Atom eines stark elektronegativen Elementes entzieht dem Wasserstoffatom die Elektronen stärker und erleichtert seine Abspaltung als Proton.

Ordne folgende Substanzen hinsichtlich ihrer Säurestärke: H₂O, NH₃, HF

B) Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe

Die Atomgröße ist von grösserer Bedeutung. Ein Proton lässt sich viel leichter von einem grossen als von einem kleinen Atom abziehen. Bei einem grossen Atom ist die Valenzelektronenschale auf einem grösseren Raum verteilt und das Proton deshalb weniger stark gebunden.

Ordne folgende Säuren hinsichtlich ihrer Säurestärke: HBr, HCl, HF, HI

2) Wasserstoffatome an Sauerstoffatome gebunden: Oxosäuren

In Oxosäuren liegt die Baugruppe

vor. Das Wasserstoffatom ist an ein Sauerstoffatom gebunden; dieses hat (fast) immer die gleiche Grösse. Die Säurestärke wird in erster Linie von der Elektronegativität des Atoms Z abhängen.

Wenn Z ein Metallatom mit geringer Elektronegativität ist, wird das mit b bezeichnete Elektronenpaar zum Sauerstoff gehören. Die Verbindung ist dann ein ionisch aufgebautes Hydroxid wie zum Beispiel Na⁺OH⁻. Es entsteht eine typische Base.

Wenn Z ein Nichtmetallatom mit hoher Elektronegativität ist, ist die Bindung b eine kovalente Bindung, die weniger leicht spaltbar ist. Das Z-Atom überlässt dem Sauerstoff keine Elektronen sondern wird im Gegenteil dessen Elektronendichte verringern, selbst dann wenn das Sauerstoffatom das elektronegativere Atom ist.



Dies wirkt sich auf die Bindung a aus. Das O-Atom übt einen Elektronenzug auf die Elektronen der H-O -Bindung aus und erleichtert die Abspaltung des Protons. Ein Beispiel ist die Hypochlorige Säure, HOCl.

Je elektronegativer das Z-Atom ist, desto mehr werden der O-H -Bindung Elektronen entzogen und desto leichter lässt sich das Proton abspalten..

Ordne folgende Substanzen hinsichtlich ihrer Säurestärke: HOBr, HOCl, HOI

An das Z-Atom können weitere Sauerstoffatome gebunden sein. Bsp.:

Die zusätzlichen O-Atome entziehen dem Z-Atom Elektronen(dichte) und machen es positiver. Damit zieht es seinerseits stärker die Elektronen des O-Atoms, das mit dem H-Atom verbunden ist, zu sich. Dieses O-Atom beansprucht deshalb die Elektronen der O-H -Bindung stärker für sich und erleichtert die Abspaltung des Protons. Je mehr O-Atome an das Z-Atom gebunden sind, desto stärker ist der Effekt, desto saurer ist die Verbindung.

Säurestärke folgender Verbindungen: HOCl, HO₂Cl, HO₃Cl, HO₄Cl

Der Effekt von elektronenziehenden Gruppen lässt sich auch bei organischen Säuren verfolgen. Ethanol, CH₃-CH₂-OH, spaltet in wässriger Lösung kein Proton ab. Durch Einführung eines zweiten Sauerstoffatoms kommen wir zur Essigsäure, CH₃COOH; das H-Atom der OH-Gruppe ist hier sauer. Viele organische Säuren gehören zur Gruppe der Carbonsäuren, in denen die Carboxylgruppe -COOH vorkommt; sie sind meist schwache bis mittelstarke Säuren.

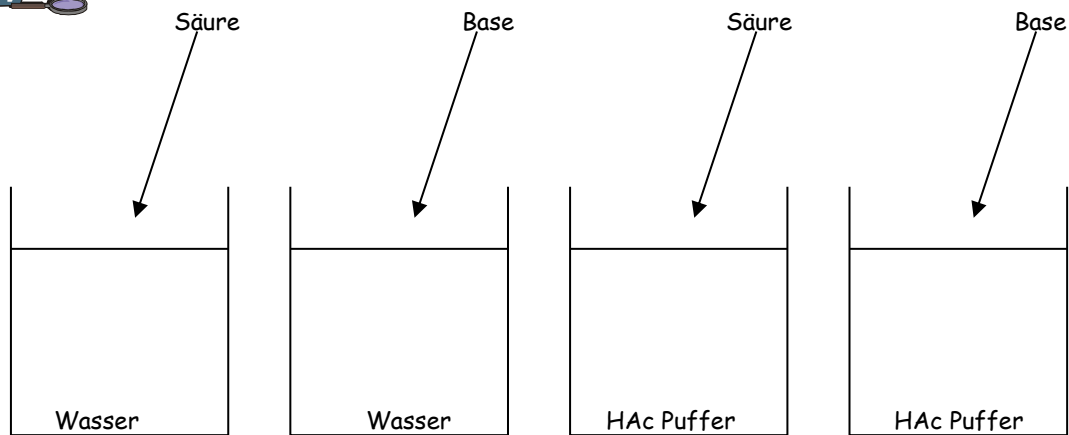
Carbonsäuren haben die allgemeine Formel R-COOH, wobei R ein variabler Rest von Atomen ist. Änderungen im Aufbau von R können die Säurestärke beeinflussen. Wenn in der Essigsäure ein oder mehr der an das C-Atom gebundenen H-Atome durch elektronegativere Atome (z.B. Cl) ersetzt werden, nimmt die Säurestärke zu. Trichloressigsäure ist bedeutend stärker als Essigsäure.



7.14 Pufferlösungen



Wirkungsweise einer Essigsäure-Pufferlösung



Beobachtung und Interpretation:

In vielen technischen Herstellungsprozessen und biologischen Systemen finden sich Puffer, die die pH-Werte konstant halten.

Biologische Systeme:

Technische Systeme:



Puffer sind Lösungen, die bei Zusatz von Säuren und Basen den pH-Wert weitgehend konstant halten. Pufferlösungen enthalten immer ein **schwaches korrespondierendes Säure/Base-Paar**, idealerweise im Konzentrationsverhältnis von 1:1.

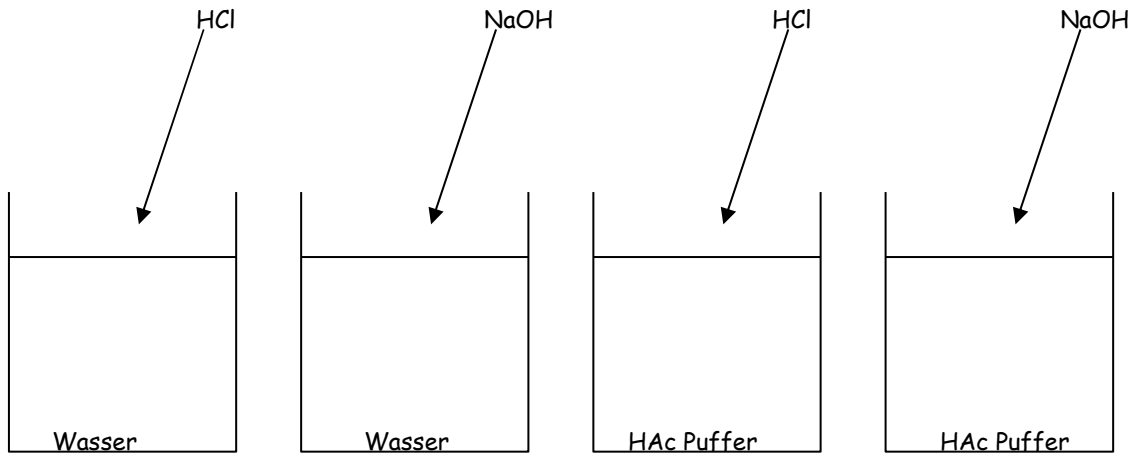


7.14.1 Wirkungsweise von Pufferlösungen

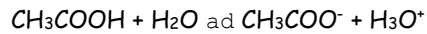
Wird einer Pufferlösung HA/A⁻ fremde Säure HX zugeführt, so werden die zugeführten Protonen H⁺ von der schwachen Base A⁻ neutralisiert

Wird einer Pufferlösung HA/A⁻ fremde Base Y⁻ zugeführt, so werden sie von der schwachen Säure HA neutralisiert.

Als Beispiel soll zu einem Essigsäurepuffer HCl-Lösung oder NaOH-Lösung zugegeben werden. Der Puffer wurde durch Lösen von 0.1 mol NaAc und 0.1 mol HAc in 1 L Wasser hergestellt. Von HAc = Puffersäure ist also 0.1 mol·L⁻¹ vorhanden, wie auch von der Pufferbase Ac⁻.



HAc-Puffer:



pH-Wert Berechnungen von der Essigsäurepufferlösung

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



Puffergleichung
Henderson-Hasselbalch-Gleichung



Mathematisch betrachtet, wird durch Zugabe von HX der Zähler in der Puffergleichung kleiner, da A^- verbraucht wird. Gleichzeitig wird der Nenner grösser, da HA gebildet wird, d.h. der Quotient $c(A^-)/c(HA)$ wird kleiner. Starke Schwankungen des Verhältnisses zeigen durch den Einfluss des Logarithmus jedoch nur einen geringen Einfluss auf den pH-Wert. Quotient = 1 \rightarrow pH = pKs, Quotient = 0.1 \rightarrow pH = pKs - 1, Quotient = 10 \rightarrow pH = pKs + 1

Eine Lösung enthält 0.5 mol CH_3COOH und 0.5 mol CH_3COONa in einem Liter Lösung. Berechnen Sie den pH-Wert vor und nach Zugabe von 10 ml 1 mol·L⁻¹ Salzsäurelösung.

*Beispiele
Aufgaben*

Eine Lösung enthält 0.9 mol CH_3COOH und 0.1 mol CH_3COONa in einem Liter Lösung. Berechnen Sie den pH-Wert vor und nach Zugabe von 10 ml 1 mol·L⁻¹ Salzsäurelösung.

Eine Lösung enthält 0.02 mol CH_3COOH und 0.98 mol CH_3COONa in einem Liter Lösung. Berechnen Sie den pH-Wert vor und nach Zugabe von 10 ml 1 mol·L⁻¹ Salzsäurelösung.

Man beachte: Je weiter man sich vom idealen Verhältnis $c(Ac^-)/c(HAc)$ gleich 1 entfernt, um so grösser fallen die Schwankungen der pH-Werte aus; oder: Die Pufferwirkung ist am grössten wenn pH = pKs. Dort wird am effektivsten gepuffert.



7.14.2 Blut: ein humaner Puffer

Wie schon beschrieben, findet man im menschlichen Blut (etwa 4 - 6 Liter) eine $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ von ca. $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ein Anstieg auf über $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oder ein Abfall auf unter $3.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hat lebensbedrohliche Folgen.



Menschliches Blut pH

Puffersubstanzen im menschlichen Blut

Die pK_s Werte unterscheiden sich von der Säure/Base Tabelle, da es sich beim Blut nicht um eine „verdünnte Lösung“ handelt.

Das wichtigste Puffersystem im Blut ist der „Carbonatpuffer“.

Wie gross ist das Verhältnis von $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ wenn der pH-Wert bei 7.40 liegt?

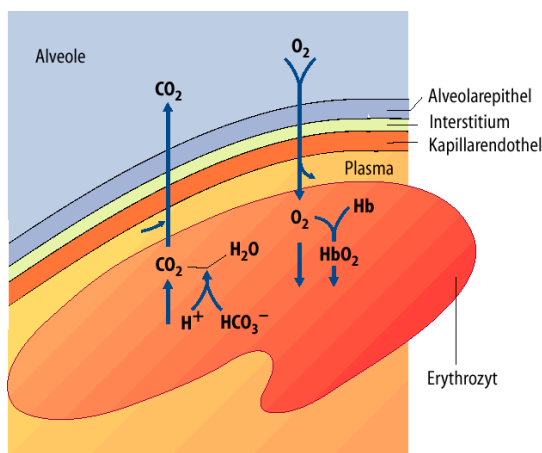
Physiologische Wirkung von pH-Wert Verschiebungen

Beim Aufblasen von Luftmatratzen, Schwimmten oder Schlauchboten mit dem Mund mag es vorgekommen sein, dass ein anfängliches mulmiges Gefühl sich erweiterte bis es einem schwarz vor Augen wird.

Diese sog. **Hyperventilation** beruht auf einem vermehrten, schnellen Ausstoss von CO_2 . Dadurch verändert sich der pH-Wert im Blut.

In welche Richtung ändert sich der pH Wert?

Was könnte man als Notmassnahme einem Hyperventilierenden anbieten?





**Bis hierhin o.k. resp. ausge-
druckt**



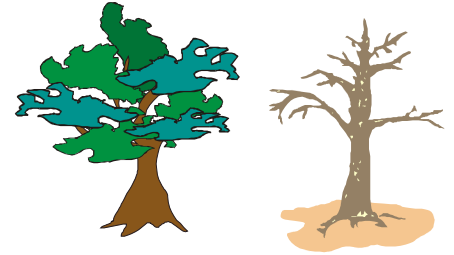
7.14.3 Saurer Regen und Pufferlösungen

Regenwasser hat aufgrund der Aufnahme von CO_2 aus der Luft einen pH-Wert von ca. 5.6, also leicht sauer. Im Mittelland wird besonders nach trockenen Perioden ein sehr viel tieferer pH-Wert gemessen.

Was ist die Ursache der pH-Wert Abnahme?



Saurer Regen



Abfließendes Wasser

Böden

Als **Massnahmen** zur Reduktion der Belastungen werden Kraftwerke mit Entschwefelungs- und Entstickungsanlagen ausgerüstet.



7.14.4 Entkalkung mit Säuren

Das Entkalken von Gegenständen im Haushalt lässt sich grundsätzlich nur mit sauren Haushaltsreinigern durchführen, nicht aber mit basischen. Die einfachste Variante im Haushalt ist die Verwendung von verdünnter Essigsäure, Aceto balsamico, die 0.25L Flasche für 36.50 SFR tut es natürlich auch.

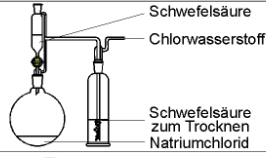
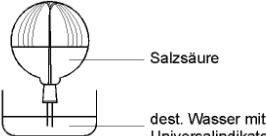
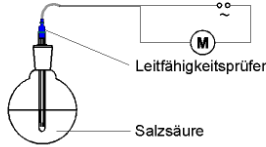
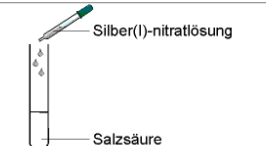
Grundsätzlich wird fester Kalk ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) in eine lösliche Form überführt. Dafür bietet sich das HCO_3^- -Ion an. Interessanter ist es aber, das CO_3^{2-} -Ion gleich über die Kohlensäure in CO_2 zu überführen. Da CO_2 entweicht, kommt es ganz automatisch zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Kalkauflösung.



Kalkentfernung mit Säuren

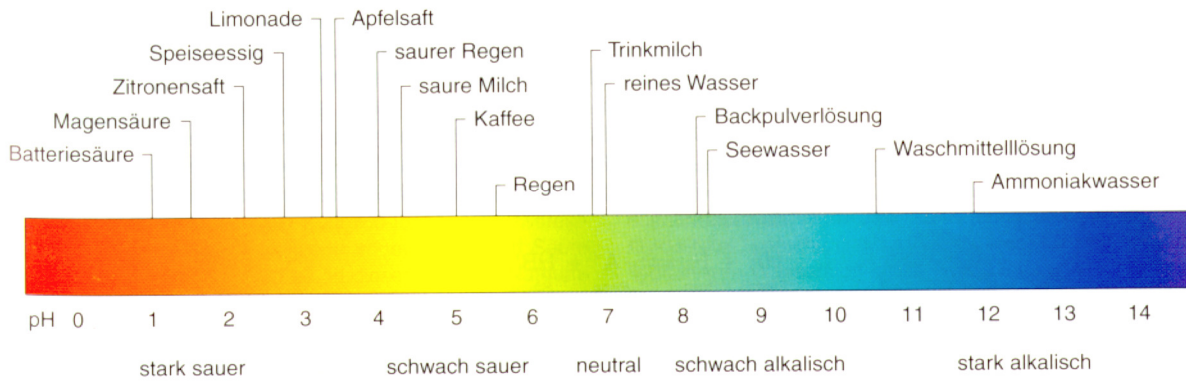
Durch eine Säure, die stärker als Kohlensäure ist, kann Kalk in CO_2 überführt und somit entfernt werden.



Durchführung	Beobachtung	Ergebnis
 <p>Schwefelsäure Chlorwasserstoff Schwefelsäure zum Trocknen Natriumchlorid</p>	Es entsteht ein farbloses, stechend riechendes giftiges Gas: Chlorwasserstoff (HCl)	Natriumchlorid (Kochsalz) + konz. Schwefelsäure \longrightarrow Chlorwasserstoff + Natriumsulfat
 <p>Salzsäure dest. Wasser mit Universalindikator</p>	Wasser sprudelt springbrunnenartig in den Kolben; grüne Universalindikatorlösung färbt sich rot.	Chlorwasserstoff löst sich sehr gut in Wasser, dabei entsteht eine sauer reagierende Lösung: Salzsäure = Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser.
 <p>Leitfähigkeitsprüfer Salzsäure</p>	Salzsäure ist elektrisch leitfähig.	Es müssen freibewegliche Ionen entstanden sein.
 <p>Silber(I)-nitratlösung Salzsäure</p>	Es bildet sich ein weißer Niederschlag.	In der Salzsäure sind Chloridionen vorhanden.



Alltagsbeispiele



Magensaft		
Cola-Getränk		
Wein		



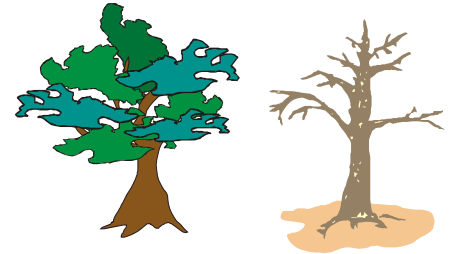
7.14.4.1 Saurer Regen und Pufferlösungen

Regenwasser hat aufgrund der Aufnahme von CO_2 aus der Luft einen pH-Wert von ca. 5,6, also leicht sauer. Im Mittelland wird besonders nach trockenen Perioden ein sehr viel tieferer pH-Wert gemessen.

Was ist die Ursache der pH-Wert Abnahme?



Saurer Regen



Abfliessendes Wasser

Böden

Als **Massnahmen** zur Reduktion der Belastungen werden Kraftwerke mit Entschwefelungs- und Entstickungsanlagen ausgerüstet.



7.14.4.2 Kalkverwendung am Bau

Kalk muss für eine Verwendung als Baumaterial zuerst gebrannt und dann wieder gelöscht werden.



Kalkbrennen

Kalklöschchen

Mörtel

Mörtel trocknet nicht nur einfach, sondern nimmt aus der Luft langsam CO_2 auf. Dabei entstehen durch eine chemische Reaktion harte, unlösliche Calciumcarbonat-Kristalle, die den Sand und die Steine zu einem festen Baustoff verbinden. Man beachte die Parallele zum Gips.



Härten von Mörtel

In früheren Zeiten sah man in Rohbauten aufgestellte Tonnen in denen Holz oder Holzkohle verbrannt wurde. Dies diente nicht dazu das Mauerwerk zu trocknen, sondern CO_2 zu produzieren, damit der Härtungsprozess schneller ablaufen konnte. Heute, wo kurze Bauzeiten wichtig sind, lässt man die Mieter mit ihrer CO_2 -haltigen Atemluft die Wohnungen vollenden.

Ein paar Begriffe zur Übersicht

Name	Synonym	Zusammensetzung
Kalk	Kalkstein, Kalkspat, Calcit, Marmor, Kreide	CaCO_3
Carbonathärte	Vorübergehende Härte	Löslicher Kalk, Hauptbestandteil von hartem Wasser, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Bleibende Härte		Härte die nach Ausfällung von CaCO_3 zurückbleibt, besonders $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
Gesamthärte		Mass für den Gehalt an $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ Ionen
Gebrannter Kalk	Branntkalk, Ätzkalk	CaO
Gelöschter Kalk	Löschkalk	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Mörtel	a) Kalkmörtel, Luftmörtel	Gemisch aus Calciumhydroxid, Sand und Wasser



		$\text{Ca(OH)}_2, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$
	b) abgebundener Mörtel	Gemisch aus CaCO_3 und Sand
Zement	Wassermörtel	Gemisch aus Kalk und Ton, das gebrannt und gemahlen wurde $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$
Beton		Gemisch aus Zement und Kies
Glas		Gemisch aus Sand, Kalk und Soda $\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$
Arterienverkalkung	nicht mehr alle bei einand	Kalk im chemischen Sinn ist da wohl nicht im Spiel