

0.1 Protonen-Transfer-Gleichgewichte

0.1.1 Protonen-Transferreaktionen

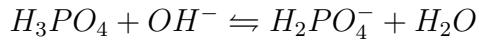
Protonen-Donatoren

Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen abgeben

Protonen-Akzeptoren

Teilchen, die bei einer Reaktion Protonen aufnehmen

Protonen-Übergang

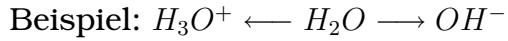


Eine Säure und die aus ihr durch Abgabe eines Protons hervorgegangene Base bilden ein korrespondierendes Säure/Base-Paar.



Ampholyte

Teilchen, die je nach Reaktionspartner als Säure oder Base reagieren



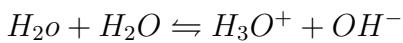
Protonen-Donatoren

- Neutralsäuren: HCl , H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2O , H_3PO_4
- Kationsäuren: NH_4^+ , H_3O^+
- Anionsäuren: $H_3PO_4^-$, HSO_4^- , HSO_3^- , HCO_3^-

Protonen-Akzeptoren

- Neutralbasen: NH_3 , H_2O
- Anionbasen: OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-}

0.1.2 Autoprotonenreaktion des Wassers



Massenwirkungsgesetz

$$K_c = \frac{c(H_3O^+)c(OH^-)}{c^2(H_2O)}$$

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$V = 11$$

$$\varrho = 0,998 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$M = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,998 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 11 = 998 \text{g}$$

$$n = \frac{998 \text{g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 55,5 \text{mol}$$

$$c(H_2O) = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_c = \dots = 3,2 \cdot 10^{-18}$$

Ionenprodukt des Wassers

$$\text{MWG: } K_c = \frac{c(H_3O^+)c(OH^-)}{c^2(H_2O)}$$

$$K_c \cdot c^2(H_2O) = c(H_3O^+)c(OH^-)$$

$$K_w = c(H_3O^+)c(OH^-) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 \text{ bei } T = 25^\circ\text{C}$$

Das Ionenprodukt K_w des Wassers ist die Konstante aus dem Produkt der Konzentration der Oxonium-Ionen (H_3O^+) und der Hydroxid-Ionen (OH^-). Sie gilt nur in verdünnten wässrigen Lösungen und ist von der Temperatur abhängig.

In neutralen Lösungen

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) \Rightarrow K_w = c^2(H_3O^+) = 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2$$

$$c(H_3O^+) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

In sauren Lösungen

$$c(H_3O^+) > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(OH^-) < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

In alkalischen Lösungen

$$c(H_3O^+) < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(OH^-) > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

0.1.3 Der pH-Wert

Definition

$$pH = -\lg c(H_3O^+)$$

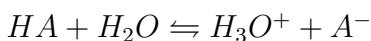
$$c(H_3O^+) = 10^{-pH} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Entsprechend: $pOH = -\lg c(OH^-)$

$$c(OH^-) = 10^{-pOH} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$pH + pOH = 14 \text{ bei } T = 25^\circ\text{C}$$

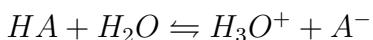
0.2 pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen



Bei einer starken Säure liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte.

0.2.1 Säure- und Basenkonstante

Säurekonstante



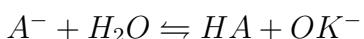
$$\text{MWG: } \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)c(H_2O)} = K_c$$

$$K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} = K_s \text{ (Säurekonstante)}$$

$$\Rightarrow pK_s = -\lg K_s$$

Je größer K_s , desto stärker ist die Säure. Je größer pK_s , desto schwächer ist die Säure.

Basenkonstante



$$\text{MWG: } K_c = \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)c(H_2O)}$$

$$K_c \cdot c(H_2O) = K_b = \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)} \text{ (Basenkonstante)}$$

$$\Rightarrow pK_b = -\lg K_b$$

Je größer K_b , desto stärker ist die Base. Je größer pK_b , desto schwächer ist die Base.

Für ein korrespondierendes Säure/Base-Paar gilt

$$K_s \cdot K_b = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA)c(OH^-)}{c(A^-)} = c(H_3O^+)c(OH^-) = K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$\Rightarrow pK_s + pK_b = pK_w = 14$$

Vorhersagen für Protolysreaktionen

Berechnung des pH-Werts von Säuren und Basen

a) Berechnung des pH-Werts einer „starken“ Säure ($pK_s < 3,5$)

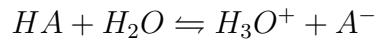
Bei starken Säuren (analoges gilt für Basen) verlaufen die Protolysen praktisch vollständig.

$$c_{Gl}(H_3O^+) = c_0(HCl)$$

$$pH = -\lg c_0(HCl) = -\lg c_{Gl}(H_3O^+)$$

b) Berechnung des pH-Werts einer schwachen Säure ($pK_s > 3,5$)

Die Protolyse verläuft nicht vollständig.



$$K_s = \frac{c_{Gl}(A^-)c_{Gl}(H_3O^+)}{c_{Gl}(HA)}$$

$$c_{Gl}(A^-) = c_{Gl}(H_3O^+)$$

$$c_{Gl}(HA) \approx c_0(HA)$$

$$K_s = \frac{c_{Gl}^2(H_3O^+)}{c_0(HA)}$$

$$c_{Gl}(H_3O^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(HA)}$$

$$c_{Gl}(H_3O^+) = [K_s \cdot c_0(HA)]^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_s - \lg c_0(HA)]$$

Analog gilt für schwache Basen:

$$pOH = \frac{1}{2} [pK_b - \lg c_0(A^-)]$$

Beispiele zur Berechnung:

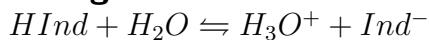
- Ammoniak: $c_0(NH_3) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Essigsäure: $c_0(HAc) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure: $c_0(HCl) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Säure/Base-Indikatoren

Versuch: Blaukrautsaft zeigt in Abhängigkeit des pH-Werts unterschiedliche Farben.

Versuch: Testen verschiedener Indikatoren

a) Wirkungsweise eines Indikators



Säure/Base-Indikatoren sind Farbstoffe, die als schwache Säure oder Base fungieren. Die Indikator-Säure ($HInd$) und die korrespondierende Indikator-Base (Ind^-) unterscheiden sich in ihrer Phase. Der Farbumschlag wird durch eine Protolysereaktion verursacht.

Protolysereaktionen

Salze starker Basen und starker Säuren reagieren in wässriger Lösung neutral. Salze schwacher Basen und starker Säuren reagieren in wässriger Lösung sauer. Salze starker Basen und schwacher Säuren reagieren in wässriger Lösung basisch.

Puffersysteme

a) Definition

Puffersysteme sind Lösungen schwacher Säuren (Basen) und ihrer korrespondierenden Basen (Säuren). Sie ändern ihren pH-Wert bei Zugabe von H_3O^+ -Ionen (OH^- -Ionen) nur wenig.



b) Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$K_s = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)} \Rightarrow c(H_3O^+) = K_s \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

$$pH = pK_s - \lg \frac{c(HA)}{c(A^-)} \quad (\text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung})$$

Für ein äquimolares Gemisch gilt: $pH = pK_s$

c) Biologische Bedeutung

Puffermischung des Bodens, Pufferung im Blut

Versuch

Titration einer schwachen Säure

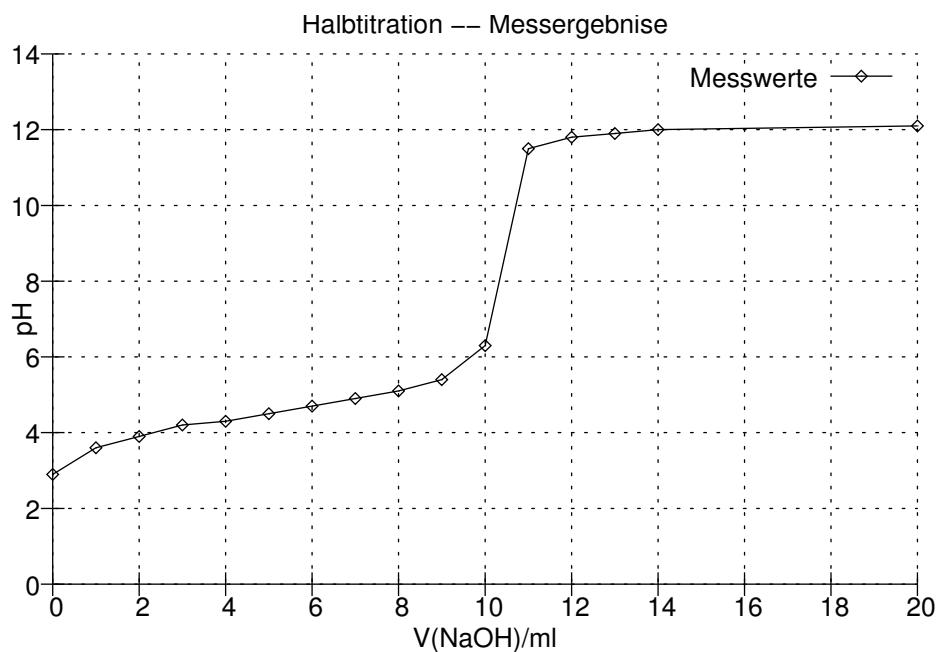
Skizze

$$c(OH^-) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ (Natronlauge)}$$

$$c_0(HAc) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ (Essigsäure)}$$

Berechnung des Start-pHs

$$pH = \frac{1}{2} [pK_s - \lg c_0(HAc)] = 2,87$$

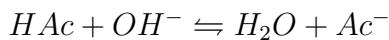
Messwerttabelle/Graph

[Halbäquivalenzpunkt bei $V(NaOH) = 5\text{ml}$, Äquivalenzpunkt bei $V(NaOH) = 10\text{ml}$

Bei $V(NaOH) = 0$: $n(HAc) = 0,01\text{mol}$

Beim Halbäquivalenzpunkt: $n(HAc) = 0,005\text{mol}$, $n(Ac^-) = 0,005\text{mol}$

Beim Äquivalenzpunkt: $n(HA) = 0\text{mol}$, $n(Ac^-) = 0,01\text{mol}$]



- pH am Halbäquivalenzpunkt:

$$n(HAc) = n(Ac^-) \Rightarrow c(HAc) = c(Ac^-) \Rightarrow pH = pK_s = 4,74$$

- pH am Äquivalenzpunkt:

$$n(Ac^-) = 0,01\text{mol}$$

$$pK_b(Ac^-) = 9,26$$

$$V = 0,11\text{l}$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = \frac{1}{2} [pK_b - \lg c_0(Ac^-)]$$

$$c_0(Ac^-) = \frac{n(Ac^-)}{V}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \left[pK_b - \lg \frac{n(Ac^-)}{V} \right] = 8,85$$