

**Kapitel 21: Säure-Base-Gleichgewichte**

**Inhalt**

<u>Kapitel 21: Säure-Base-Gleichgewichte</u> .....	1
<u>Inhalt</u> .....	2
<u>Der Säure- Base-Begriff im historischen Wandel</u> .....	3
<u>Säuren und Basen</u> .....	5
<u>a) Die wichtigsten Säuren und ihre Säurereste</u> .....	5
<u>b) Die wichtigsten Laugen</u> .....	5
<u>c) Weitere anorganische Säuren</u> .....	5
<u>d) Organische Säuren</u> .....	6
<u>Was ist eine Säure - Base Reaktion?</u> .....	7
<u>a) Protolyse</u> .....	7
<u>b) Mehrstufige Protolysen</u> .....	7
<u>c) Neutralisation</u> .....	8
<u>d) Die Autoprotolyse des Wassers</u> .....	9
<u>Säure-Base-Reaktionen im Detail - das korrespondierende Säure-Base-Paar</u> .....	9
<u>Ampholyte: Ist Ammoniak eine Base oder eine Säure?</u> .....	10
<u>Darstellung von Chlorwasserstoff (HCl)</u> .....	11
<u>Der Springbrunnenversuch</u> .....	12
<u>Das Ionenprodukt des Wassers</u> .....	13
<u>Wie hoch ist die Konzentration von <math>H_3O^+</math>-Ionen in reinem Wasser?</u> .....	14
<u>Definition des pH-Werts</u> .....	14
<u>Hier einige Beispiele von pH-Werten bei Alltagsstoffen:</u> .....	15
<u>Übung - pH-Wert Bestimmung</u> .....	16
<u>V: Bestimmung verschiedener pH-Werte:</u> .....	16
<u>Die Stärke von Säuren</u> .....	17
<u>a) Warum ist der pH-Wert für Aussagen zur Säurestärke ungeeignet?</u> .....	17
<u>Zusammenhänge und Tipps zur Vereinfachung</u> .....	19
<u>Übungsaufgabe zur Herleitung von <math>pK_S + pK_B = 14</math></u> .....	20
<u>Das unterschiedliche Verhalten von starken und schwachen Säuren</u> .....	21
<u>a) pH-Wert Berechnung bei starken Säuren:</u> .....	21
<u>b) pH-Wert Berechnung bei schwachen Säuren:</u> .....	22
<u><math>pK_S</math> und <math>pK_B</math> -Werte</u> .....	23
<u><math>pK_S</math>-Werte der mehrprotonigen Säuren</u> .....	24
<u><math>pK_S</math>-Werte einiger organischer Säuren</u> .....	24
<u>Wasser: <math>K_W</math>-Werte und <math>pK_W</math> bei verschiedenen Temperaturen</u> .....	24
<u>Übungsaufgaben zu Protolysen, pH- und <math>pK</math>-Werten</u> .....	25
<u>Musterlösungen</u> .....	26
<u>Quantitative Säure - Base Titration</u> .....	27
<u>a) Titration mit Indikator</u> .....	27
<u>b) Titration mit pH-Messelektrode</u> .....	28
<u>Wie unterscheiden sich starke von schwachen Säuren bei der Titration?</u> .....	29
<u>Titrationsskurve einer Phosphorsäure</u> .....	29
<u>c) Leitfähigkeitstimation</u> .....	30
<u>Aufgaben zur Säure Base Titration und zum pH-Wert</u> .....	31
<u>Weitere Aufgaben :-)</u> .....	33

### Der Säure- Base-Begriff im historischen Wandel

Entdeckt wurden Säuren als „Stoffe, die Pflanzenfarbstoffe (wie z.B. Tee oder Rotkohl) in ihrer Farbe verändern“ - Robert Boyle (1627 - 1691). Der Chemiker **Antoine Laurent de Lavoisier** (1743 - 1794) vermutete im 18. Jahrhundert, dass Säuren Stoffe sind, welche Sauerstoff abgeben. Daher rührt vermutlich auch der deutsche Name „Säure“.

Der Darmstädter **Justus von Liebig** (1803-1873) stellte aber bald klar, dass alle Säuren Wasserstoffverbindungen sind. Aber auch diese Annahme ist nicht 100%ig richtig, wie der folgende Versuch schnell zeigt:

V1: Benzin + Blaukrautsaftindikator (bzw. Lackmus oder Universalindikator)

B1: Keine Farbänderung - trotz Wasserstoff

S1: Benzin ist keine Säure, obwohl es viel Wasserstoff enthält!

Erst der Schwede Svante Arrhenius (1859-1927) sorgte für endgültige Klarheit:

**Nur Wasserstoff-Verbindungen deren Moleküle Wasserstoffionen abgeben sind Säuren  
Laugen hingegen sind wässrige Hydroxidlösungen (also  $\text{OH}^-$ ).**

V2: Von Wasser sowie Wasser mit etwas zugegebener Säure wird die Leitfähigkeit gemessen.

B2: Säuren leiten in Verbindung mit Wasser den elektrischen Strom.

S2: In Säuren liegen frei bewegliche Ionen vor.

Der Däne Johannes Nicolaus Brønsted (1879 -1947) (ausgesprochen „Brønsted“) ging in seinen Definitionen noch einen Schritt weiter.

**Teilchen, die bei Reaktionen Protonen (also  $\text{H}^+$ ) abgeben nennt man Säuren.  
(Protonendonatoren)  
In Wasser bilden Säuren immer das Oxoniumion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).**

⇒ Eine Säure muss mindestens 1 Wasserstoffatom besitzen, das als Proton abspaltbar ist.

Bsp.:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$

**Teilchen, die bei Reaktionen Protonen annehmen bezeichnet man als Basen.  
(Protonenakzeptoren)**

⇒ Eine Base muss mindestens 1 freies EP besitzen um ein Proton kovalent binden zu können.

Bsp.:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

Diese Definition ist die heute noch gebräuchlichste. Allerdings wurde auch sie noch erweitert. Eine weitere übliche Definition ist das Säure-Base-Konzept des Amerikaners Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Er forschte sein ganzes Leben an Valenzelektronen und chemischen Bindungen. So werden auch Valenzstrichformeln „Lewis Formeln“ genannt. Er versuchte auch das Konzept der Atombindungen auf Säuren und Basen zu übertragen:

**Eine Lewis-Säure ist ein Elektronenpaarakzeptor (lagert also Elektronenpaare an).  
Eine Lewis-Base ist ein Elektronenpaardonator (stellt also Elektronenpaare zur Verfügung).**

Mit diesem Konzept können auch saure Eigenschaften von beispielsweise Metallchloriden (wie dem  $\text{FeCl}_3$ ) erklärt werden, welche aber keine Protonendonatoren im Sinne Brønstedts sind.

**Zu den Lewis-Säuren zählen beispielsweise:**

- Moleküle ohne Edelgaskonfiguration wie:  $B(CH_3)_3$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$
- Atome ohne Edelgaskonfiguration wie z.B.  $Co^{3+}$
- Metallionen, die als Zentralatome in chemischen Komplexen auftreten.
- Moleküle mit polarisierten Doppelbindungen, z. B.  $CO_2$ ,  $SO_3$

Das Lewis-Konzept findet in der Schule aufgrund seiner Komplexität allerdings kaum Beachtung.

**Aufgaben:**

1. Ist Natronlauge eine Base?
2. Was versteht man unter einer Lauge
3. Wo kommen denn die Protonen her die eine Base aufnimmt?

**Zusatzinformationen:**

[http://de.wikipedia.org/wiki/Antoine\\_Laurent\\_de\\_Lavoisier](http://de.wikipedia.org/wiki/Antoine_Laurent_de_Lavoisier)

[http://de.wikipedia.org/wiki/Justus\\_von\\_Liebig](http://de.wikipedia.org/wiki/Justus_von_Liebig)

[http://de.wikipedia.org/wiki/Gilbert\\_Newton\\_Lewis](http://de.wikipedia.org/wiki/Gilbert_Newton_Lewis)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Brönsted>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Svante\\_Arrhenius](http://de.wikipedia.org/wiki/Svante_Arrhenius)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Lewis-Säure>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Säure-Base-Konzepte>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Säuren>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Alkalische\\_Lösung](http://de.wikipedia.org/wiki/Alkalische_Lösung)

## Säuren und Basen

Die erste Säure, die man schon im Altertum kannte, war Essig. Im Mittelalter kannte man schon weitere Säuren Salz- Salpeter- und Schwefelsäure. Säuren sind dafür bekannt gewesen, dass sie sogar Metalle auflösen konnte.

Die Gegenspieler sind die Basen. Mit den Basen konnten die Säuren neutralisiert werden. Diese können aus den Oxiden von Metallen durch Gabe von Wasser gewonnen werden. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sind bekannte Vertreter.

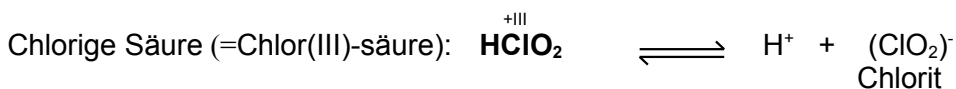
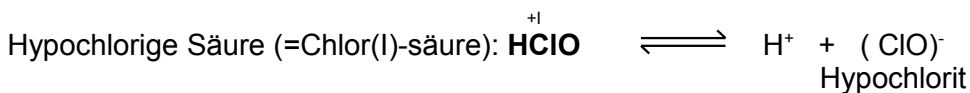
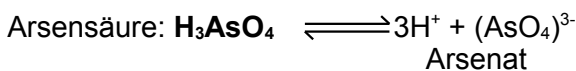
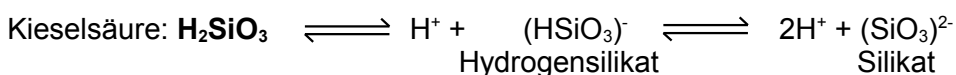
### a) Die wichtigsten Säuren und ihre Säurereste

Säure:		Säurerest:	
HF	Fluorwasserstoffsäure	F <sup>-</sup>	Fluorid
HCl	Chlorwasserstoffsäure	Cl <sup>-</sup>	Chlorid
HBr	Bromwasserstoffsäure	Br <sup>-</sup>	Bromid
HI	Iodwasserstoffsäure	I <sup>-</sup>	Iodid
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff(säure)	S <sup>2-</sup>	Sulfid
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure	(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	Nitrat
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	Sulfat
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	Carbonat
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure	(PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>	Phosphat
HNO <sub>2</sub>	Salpetrigesäure	(NO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	Nitrit
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schwefeligesäure	(SO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	Sulfit
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Phosphorigesäure	(PO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>	Phosphit

### b) Die wichtigsten Laugen

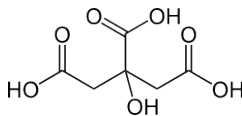
NaOH	Natronlauge
KOH	Kalilauge
Ca(OH) <sub>2</sub>	Calciumlauge (=Kalkwasser)

### c) Weitere anorganische Säuren



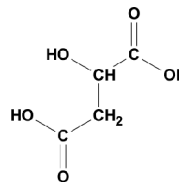
**d) Organische Säuren**

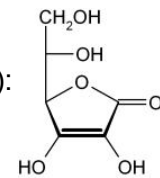
Essigsäure:  $\text{H}_3\text{C-COOH}$  Säurerest: Acetat

Zitronensäure:  Säurerest: Citrat

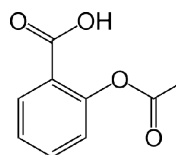
Ameisensäure:  $\text{HCOOH}$  Säurerest: Formiat

Oxalsäure:  $\text{HOOC-COOH}$  Säurerest: Oxalat

Äpfelsäure:  Säurerest: Malat

Ascorbinsäure (=Vit C):  Säurerest: Ascorbat

Bernsteinsäure:  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  Säurerest: Succinat

Acetylsalicylsäure (=Aspirin)  Säurerest: Acetyl-Salicylat

**Aufgaben:**

1. Sind folgende Verbindungen Säuren oder Basen:

$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{F}^-$
$\text{HN}_3$	$\text{Cl}^-$
$\text{OH}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
$\text{NO}_3^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{HF}$	$\text{OCl}^-$

**Quelle Grafiken: (alle public domain)**

Zitronensäure: Wikipediauser Neurotiker, [http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Zitronens%C3%A4ure\\_-\\_Citric\\_acid.svg](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Zitronens%C3%A4ure_-_Citric_acid.svg)

Äpfelsäure: Wikipediauser Jkrieger, <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Apfelsaeure.png>

Ascorbinsäure: Wikipediauser Dschanz, <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Ascorbinsaeure.png>

Acetylsalicylsäure: Wikipediauser Booyabazooka, <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Aspirin-skeletal.svg>

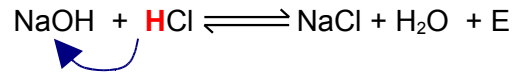


**c) Neutralisation**

Ein Sonderfall der Protolyse ist die Neutralisation. Hierbei werden auch Protonen ausgetauscht, aber die eines der Produkte ist Wasser, das zweite ein Salz.



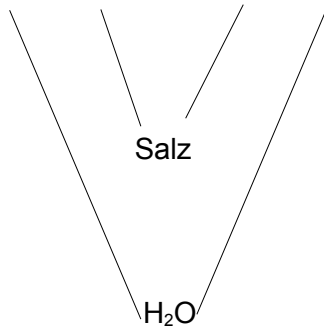
Neutralisation von Natronlauge mit Salzsäure:



**Säuren und Basen sind „Gegenspieler“. Bei gleicher Konzentrationen, heben sich gegenseitig in ihrer ätzenden Wirkung auf, d.h. sie sind neutralisiert.**

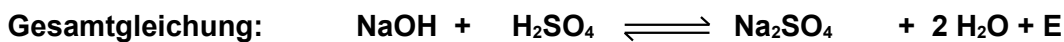
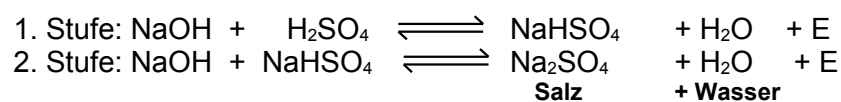
Für Reaktionen von Säuren mit Laugen gilt die Vereinfachung:

H<sup>+</sup>-Säurerest + Metallion-OH<sup>-</sup>



**Erinnerung: Alle Salze bestehen aus einem Metallion und einem Säurerest.**

**Zweistufige Neutralisation am Beispiel der Reaktion von Natronlauge mit Schwefelsäure:**

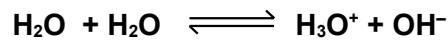


**Zusatzinformationen:**

[http://de.wikipedia.org/wiki/Neutralisation\\_%28Chemie%29](http://de.wikipedia.org/wiki/Neutralisation_%28Chemie%29)

**d) Die Autoprotolyse des Wassers**

Wasser reagiert mit sich selbst in sehr geringem Maße zu Hydroxid- und Oxoniumionen.

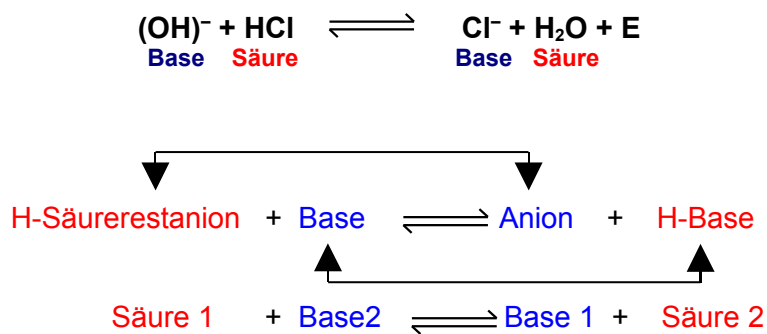


Allerdings ist in neutralem Wasser die Konzentration der Oxoniumionen nur 0,000 0001 mol/l [ $10^{-7}$  mol/l]. Dies erklärt auch die (wenn auch geringe) Leitfähigkeit von destilliertem Wasser.

**Auch reines Wasser leitet den Strom, welches ein Beweis für die Autoprotolyse des Wassers ist. Dabei entstehen sehr geringe Konzentrationen an Oxoniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ).**

**Säure-Base-Reaktionen im Detail - das korrespondierende Säure-Base-Paar**

Schaut man sich die Reaktion von Natronlauge mit Salzsäure genauer an und ordnet nun den Stoffen die Begriffe Säure und Base zu, so erlebt man eine Überraschung:



**Bei Säure-Base-Reaktionen wird immer ein Proton übertragen. Es liegt also immer eine Protolyse vor. Des Weiteren sieht man, dass die Base dabei zu eine Säure reagiert und die Säure zu einer Base. Man spricht also immer von einem korrespondierendem Säure-Base-Paar.**

**Als Faustregel kann man sich dabei merken:**

**Aus Säuren entstehen bei Protonenabgabe Basen, aus Basen bei Protonenaufnahme Säuren.  
Starke Säuren reagieren zu schwachen Basen, starke Basen zu schwachen Säuren**

**Aufgaben:**

1. Stelle die Protolysegleichungen mit vollständigen Strukturformeln der folgenden Reaktionen auf:

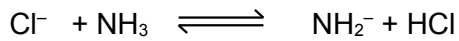
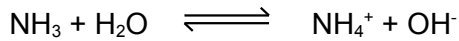
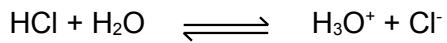
- a) Fluorwasserstoff (=Flusssäure) + Chlorwasserstoff
- b) Wasser + Ammoniak
- c) Salzsäure + Ammoniak

2. Vervollständige die korrespondierenden Säure-Base-Paare:

Säure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> O		NH <sub>3</sub>		
Base		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		S <sup>2-</sup>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> O		Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

**Ampholyte: Ist Ammoniak eine Base oder eine Säure?**

Vergleiche mal die drei folgenden Reaktionen und ordne den Stoffe jeweils zu, ob sie Säure oder Base sind:



Ist Wasser eine Säure oder Base? Und ist Ammoniak nun eine Säure oder eine Base? Begründe!

**Der saure- oder basische Charakter einer Substanz hängt vom Reaktionspartner ab.  
Er ist keine Stoffeigenschaft.**

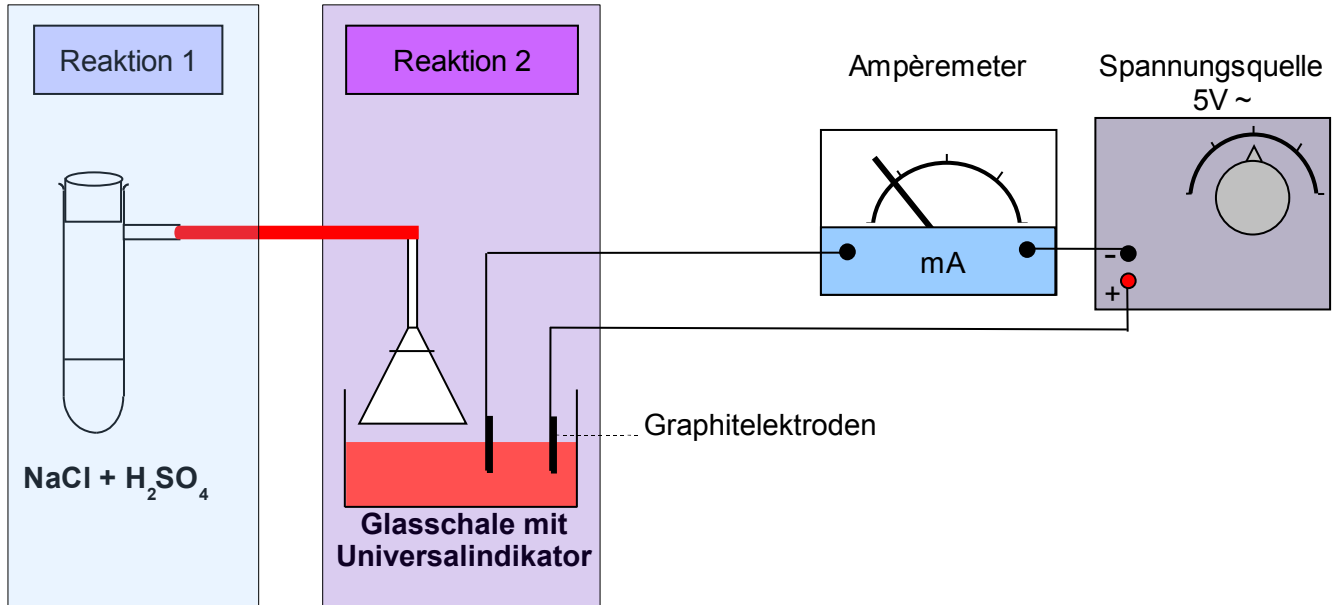
Stoffe, die sowohl als Säure, als auch als Base reagieren können nennt man Ampholyte. Ampholyte zeichnen sich dadurch aus, dass sie (je nach Partner) Protonen aufnehmen und abgeben können.

Bekannte Ampholyte:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$

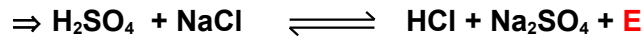
**Darstellung von Chlorwasserstoff (HCl)**

**Material: Gasentwicklungsapparatur, Thermometer, Leitfähigkeitsmessung**

V1: Konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird aus einem Tropftrichter auf feuchtes NaCl getropft (Reakton1).  
 V2: Das entstehende Produkt wird über einen Schlauch über eine Glasschale (gefüllt mit Wasser) geleitet. Die Stromstärke und der pH-Wert werden gemessen (Reakton2).



<b>B1</b>	<b>S1</b>
Es bildet sich ein Gas Das Gefäß wird heiß	HCl ist ein Gas! Säuren können in <u>allen</u> Aggregatzuständen vorkommen. Bei der Bildung von HCl wird viel Energie frei.

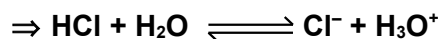


<b>B2</b>	<b>S2</b>
Das Gas löst sich im Wasser Universalindikator färbt sich rot Die Temperatur steigt Die Leitfähigkeit steigt	HCl löst sich ausgesprochen gut in Wasser <sup>3</sup> . Es findet eine Reaktion statt. ⇒ es hat sich eine Säure gebildet. ⇒ es liegt eine exotherme Reaktion vor. ⇒ es bilden sich Ionen - Ursache muss eine heterolytische (=ungleiche) Spaltung des HCl in Ionen sein.

**Wie kann man feststellen, welche Ionen in der Glasschale enthalten sind?**

Man gibt Silbernitratlösung zu und provoziert eine Fällungsreaktion. Die Zugabe von AgNO<sub>3</sub> zeigt eine weiße Trübung.

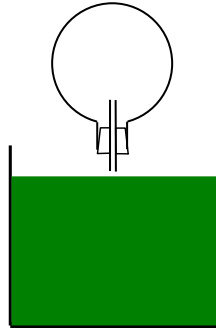
⇒ es sind Chloridionen enthalten, es bildet sich das schwerlösliche Salz Silberchlorid.



<sup>3</sup> 507 Liter HCl pro Liter Wasser bei 0°C!

### Der Springbrunnenversuch

V: Ein Rundkolben wird mit gasförmigem HCl gefüllt und dann mit einem durchbohrtem Stopfen verschlossen. Im Stopfen steckt ein kleines, sich nach oben verjüngendes Glasrohr. Der Rundkolben wird mit der Öffnung nach unten in ein Wasserbad gestoßen (so das etwas Wasser hinein läuft).



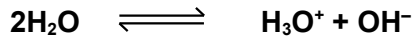
B: Das Wasser wird in das Gefäß hinein gesaugt.

S: Im Gefäß regiert Wasser mit dem Gas HCl, so dass ein Unterdruck entsteht, welcher weiteres Wasser hinein saugt.

Der gleiche Versuch gelingt auch mit gasförmigem Ammoniak.

### Das Ionenprodukt des Wassers

**Aus der Autoprotolyse des Wassers folgt:**



Stellt man nun das MWG auf und berücksichtigt, dass sich die Konzentration des Wassers kaum ändert (und sie folglich gleich 1 setzt), ergibt sich:

$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

**Die Konzentration von Wasser in die Konstante  $K_w$  einbezogen:**

$$k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad | \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Dieser Schritt ist legitim, da im Vergleich zur sehr geringen Menge an freien  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  sich die Konzentration an Wasser kaum ändert. Sie ist also näherungsweise konstant. Also werden beide Konstanten zu einer neuen Konstante  $K_{\text{Wasser}}$  zusammengefasst - sie wird als Ionenprodukt des Wassers bezeichnet:

$$k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{Wasser}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{Wasser}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

**Das Ionenprodukt des Wassers ist das in wässrigen Lösungen konstante Produkt aus der Oxoniumionenkonzentrationen und der Hydroxidionenkonzentration.**

$K_w$  ist (wie üblich bei Gleichgewichten) von der Temperatur abhängig. Bei 25°C hat es den Wert  $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ .

**Bei Standardbedingungen gilt also:**

$$K_{\text{Wasser}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

**Wie hoch ist die Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in reinem Wasser?**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

**Aufgabe:** Wie groß ist die Masse an  $\text{H}_3\text{O}^+$  (bzw.  $\text{OH}^-$ ) in 1l Wasser?

$$n = m/M$$

$$\Rightarrow n/M = m$$

$$\Rightarrow m_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 19,0 \cdot 10^{-7} \text{g}$$

$$\Rightarrow m_{(\text{OH}^-)} = 17,0 \cdot 10^{-7} \text{g}$$

Das entspricht 19g  $\text{H}_3\text{O}^+$  (17g  $\text{OH}^-$ ) in 10.000t Wasser!

**Was passiert bei Zugabe von Salzsäure zu „neutralem“ Wasser?**

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$  steigt an.

$\Rightarrow [\text{OH}^-]$  muss sinken da  $K_W$  eine Konstante ist.

**Aus dem Ionenprodukt kann man nun leicht den pH-Wert ableiten:**

saure Lösungen	$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} < 7$
neutrale Lösungen	$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} = 7$
alkalische Lösungen	$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol/l}$	$\text{pH} > 7$

**Wie verhält sich jeweils die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen?**

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

$$\Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

**Definition des pH-Werts**

Der pH-Wert dient vor allem dazu, in einer einfachen Weise die Konzentration an Oxoniumionen anzugeben. Definiert ist der pH-Wert mathematisch:

**Der pH-Wert gibt die Konzentration von Oxoniumionen an.**

**Er ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an Oxoniumionen**

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

Da der pH-Wert einheitenlos ist, muss man streng genommen noch durch die Einheit teilen:

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

**Der pOH-Wert ist entsprechend:**

$$\text{pOH} = -\lg \frac{[\text{OH}^-]}{\text{mol/l}}$$

**Konsequenzen:**

- Das Besondere an der pH-Wert Skala ist, dass der Unterschied zwischen einem pH-Wert und dem nächsten das 10-fache beträgt:
- Das bedeutet, dass z. B. eine Säure mit pH = 2 zehnmal so sauer wie eine Säure mit pH = 3 ist und hundertfach so sauer ist wie eine pH = 4 ist.
- Vom pH-Wert kann man nun auch logischerweise die Konzentration an  $[H_3O^+]$  berechnen:  
 $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/l}$
- $pH + pOH = 14$  (Bei Standardbedingungen, also 25°C)

**Hier einige Beispiele von pH-Werten bei Alltagsstoffen:**

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
HCl	Magensäure, Kalkreiniger Batteriesäure	Zitronensaft	Essig Zitronenlimonade Apfelsaft	Cola Sauerkraut	Haut Shampoo O-Saft Kaffee saurer Regen	saure Milch Speichel	Leitungswasser	Darmmilieu Nordsee-Wasser Backpulverlösung	Seife	nasser Zement	Waschmittellösung Ammoniak	Kernseife		Abflussfrei
sehr sauer			schwach sauer			neutral		schwach alkalisch			sehr alkalisch			

**Übung - pH-Wert Bestimmung****V: Bestimmung verschiedener pH-Werte:**

<b>Substanz</b>	<b>Gruppe 1</b>	<b>Gruppe 2</b>	<b>Gruppe 3</b>	<b>Gruppe 4</b>	<b>Gruppe 5</b>	<b>Gruppe 6</b>	<b>Mittelwert</b>
NaCO <sub>3</sub> -Lsg.							
Zitronensaft							
Wein							
Schmelzwasser							
Milch							
Essig							
Waschmittel							
Backpulver							
Kaffee							
KOH (30 %)							

## Die Stärke von Säuren

### a) Warum ist der pH-Wert für Aussagen zur Säurestärke ungeeignet?

In manchen Büchern wird der pH-Wert mit der Säurestärke gleichgesetzt. Dies ist jedoch nicht richtig! Der pH-Wert gibt die aktuelle Konzentration an  $[H_3O^+]$  an. Damit ist nichts drüber ausgesagt, ob eine Säure generell stark ist.

Zum Vergleich: eine verdünnte Schwefelsäure kann schwächer wirken als die schwache (aber konzentrierte) Zitronensäure.

Eine starke Säure ist immer eine starke Säure, egal wie gerade der aktuelle pH - Wert ist. (Ein Sportwagen ist auch immer ein Sportwagen, auch wenn er mit 30 durch ein Wohngebiet fährt!)

Um dem ganzen Phänomen der Säurestärke etwas näher zu kommen betrachten wir die Reaktion von Magnesiumband in einer starken und einer schwachen Säure:

V: Mg-Band wird mit mit konzentrierter HCl bzw. mit Essigsäure versetzt

B: Mit konzentrierter Salzsäure ist die Reaktion viel heftiger. In beiden Fällen entsteht ein brennbares Gas.

S:  $\Rightarrow$  HCl ist eine stärkere Säure, Essigsäure ist eine schwache Säure.

Die Konzentration an Oxoniumionen in Salzsäure ist höher als in der Essigsäure.

$\Rightarrow$  Salzsäure ist stärker protolysiert.



V2: Die Säure HCl wird mit viel Wasser verdünnt und in Mg eingeworfen. Der Versuch wird mit Essigsäure wiederholt

B2: Beide Reaktionen laufen ähnlich langsam ab

S2: Man kann Säuren in ihrer Wirkung abschwächen. Man kann also starke Säuren mit Wasser verdünnen, ihre Wirkung ist dann weniger stark. Dennoch bleiben sie starke Säuren.

**Nicht alle Säuren sind gleich stark oder gleich ätzend.  
Man unterscheidet grob gesagt zwischen starken und schwachen Säuren.**

**Der Protolysegrad ist von der Verdünnung abhängig.  
Er steigt mit zunehmender Verdünnung an.**

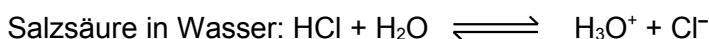
**Der Protolysegrad zeigt, wie stark eine Säure dissoziiert ist.**

$$\text{Protolysegrad } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HA]}$$

$[HA]$  = Ausgangskonzentration der Säure

### **Was passiert bei Zugabe von Wasser zu Säure?**

Die Zugabe von Wasser stellt einen Zwang auf das Gleichgewicht dar, das Gleichgewicht wird dadurch auf Seiten der Gleichgewichte verschoben



$\Rightarrow$  pH-Wert und Protolysegrad sind für Aussagen über die Säurestärke ungeeignet, da sie keine feststehenden Stoffeigenschaften sind.

#### **Starke Säuren:**

Salzsäure	HCl
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>
Flusssäure	HF
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Phosphorsäure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

#### **schwache Säuren:**

Kohlensäure	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Zitronensäure	
Essigsäure	
Ameisensäure	
Äpfelsäure, Milchsäure usw...	

**b) Säure- und Basenkonstanten**

Um also eine feststehende Aussage zu treffen bedarf es eines Bezugssystems. Dieses stellt wiederum das Massenwirkungsgesetz dar. Als Reaktion dient immer die Protolyse mit Wasser (Da Wasser ein universeller Stoff ist und gleichzeitig ein Ampholyt)!



**Massenwirkungsgesetz:**

$$\Rightarrow k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

**Einbeziehung des Wasser in die Konstante:**

$$\Rightarrow K_S = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

**$K_S$  = Säurekonstante**

Unabhängig also von der Verdünnung, gibt der  $K_S$  - Wert die tatsächliche Säurestärke an. Man bezeichnet ihn auch als Säurekonstante. Bei starken Säuren ist  $K_S$  besonders groß.



**Massenwirkungsgesetz:**

$$\Rightarrow k = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HB}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

**Einbeziehung des Wasser in die Konstante:**

$$\Rightarrow K_B = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HB}^+]}{[\text{B}]}$$

**$K_B$  = Basenkonstante**

Zur besseren Übersicht wird (wie beim pH-Wert) häufig der negative dekadische Logarithmus als  $\text{p}K_S$  - Wert verwendet. Je geringer dabei der  $\text{p}K_S$ -Wert, desto stärker die Säure.

$$\text{p}K_S = -\lg(K_S)$$

$$\text{p}K_B = -\lg(K_B)$$

Da auch der  $\text{p}K$ -Wert einheitenlos ist, muss man streng genommen noch durch die Einheit teilen:

$$\text{p}K_S = -\lg\left(\frac{K_S}{\text{mol/l}}\right)$$

$$\text{p}K_B = -\lg\left(\frac{K_B}{\text{mol/l}}\right)$$

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Säurekonstante>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Basenkonstante>

### Zusammenhänge und Tipps zur Vereinfachung

Umrechnungen vom pK-Wert auf K:

$$K_S = 10^{-pK_S}$$

$$K_B = 10^{-pK_B}$$

Zusammenhang zum Ionenprodukt des Wassers (bei Standardbedingungen, 25°C!):

$$K_S \cdot K_B = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$\Rightarrow pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt, dass eine starke Säure logischerweise eine schwache Base Base ist (und umgekehrt). Weiterhin folgt daraus, dass eine starke Säure zu einer schwachen korrespondierenden Base reagiert:

**Faustregel:**

**Starke Säuren reagieren zu schwachen Basen, starke Basen zu schwachen Säuren.**

**Übungsaufgabe zur Herleitung von  $pK_S + pK_B = 14$** 

Welche Gesetzmäßigkeit gilt, wenn man die  $pK_S$ - und  $pK_B$ -Werte von korrespondierenden Säuren und Basen addiert? Leite dies mithilfe des MWG mathematisch her.

**Lösung:**



⇒ MWG Säurereaktion:

$$k = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} \quad \Rightarrow \quad K_S = k \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$



⇒ MWG Basenreaktion:

$$k = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-] \cdot [H_2O]} \quad \Rightarrow \quad K_B = k \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]}$$

**Multiplikation von  $K_S$  mit  $K_B$ :**

$$K_S \cdot K_B = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W$$

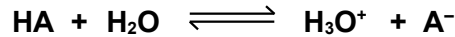
⇒ logarithmieren:  $pK_S + pK_B = pK_W = 14$

### Das unterschiedliche Verhalten von starken und schwachen Säuren

Die Wirkung einer starken Säure beruht darauf, dass sie in Wasser zu 100% dissoziiert ist. Das Gleichgewicht liegt also völlig auf seitens der Oxoniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

⇒ Verschiedene starke Säuren zeigen in der gleichen Menge Wasser den gleichen pH-Wert.

⇒ Das Oxoniumion ist in Wasser die stärkste Säure.



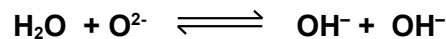
Die vollständige Dissoziation hat bei starken Säuren ( $\text{pK}_\text{S}$ -Wert  $< -1,74$ ) die Konsequenz, dass im Grunde kein Gleichgewicht mehr vorliegt. Eine genaue Bestimmung von  $\text{K}_\text{S}$ -Werten ist somit im Grunde nicht möglich!

**Säuren mit großem  $\text{K}_\text{S}$ -Wert (und somit kleinem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert ( $< -1,74$ )) sind starke Säuren.**

Gleiches gilt für sehr starke Basen ( $\text{pK}_\text{B}$ -Wert  $< -1,74$ ). Auch hier lassen sich keine genaueren ( $\text{pK}_\text{B}$ -Werte mehr bestimmen.

⇒ Sehr starke Basen sind in wässrigen Lösungen vollständig protoniert.

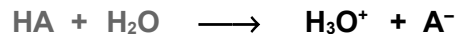
Die stärkste Base in wässrigen Systemen ist das Hydroxidion:



#### **Konsequenzen:**

##### **a) pH-Wert Berechnung bei starken Säuren:**

Die starke Säure reagiert vollständig mit Wasser:



⇒ Die Konzentration  $[\text{A}^-]$  ist nach der Reaktion gleich der Anfangskonzentration  $c_0$  der Säure  $[\text{HA}]$

⇒ Aufgrund des enormen Größenunterschieds kann man die Oxoniumionenkonzentration der Autoprotolyse des Wassers ( $10^{-7}$  mol/l) vernachlässigen.

⇒ Die Konzentration von Oxoniumionen entspricht der an Anionen:  **$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$**

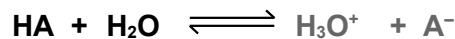
⇒ Der pH-Wert kann also vereinfacht aus der Ausgangskonzentration der Säure berechnet werden:

$$\text{pH} = -\lg c_0 (\text{HA})$$

**Als starke Säuren gelten anorganische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Organische Säuren hingegen sind in der Regel schwach (Essigsäure, Citronensäure, Ameisensäure usw.).**

**b) pH-Wert Berechnung bei schwachen Säuren:**

In wässriger Lösung liegt ein Teil der Moleküle einer schwachen Säure undissoziiert vor. Da eine schwache Säure nur in geringem Maßstab dissoziiert, ist die Gleichgewichtskonzentration der Säure  $c(\text{HA})$  kaum von der Ausgangskonzentration  $c_0[\text{HA}]$  verschieden.



$$\Rightarrow c(\text{HA}) \approx c_0(\text{HA})$$

Werden wieder die Oxoniumionen der Autoprotolyse vernachlässigt, gilt also auch:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$$

Der pH-Wert ist also:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot c_0[\text{HA}]}$$

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

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg c_0[\text{HA}])$$

Als **Näherung** kann also die Anfangskonzentration der Säure  $c_0[\text{HA}]$  verwendet werden, wenn man keine Aussagen über die tatsächlichen Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{Glgw}}[\text{HA}]$  treffen kann. Genauere Ergebnisse erhält man natürlich durch Rechnen mit  $c_{\text{Glgw}}[\text{HA}]$ .

Für Basen und die Berechnung der pOH-Werte gilt entsprechendes!

**Aufgaben:**

1. Berechnen Sie den pK<sub>S</sub>-Wert der Essigsäure (Ethansäure). Die Messung einer 0,1 molaren (0,1 mol/l) Essigsäure zeigt einen pH-Wert von 2,88.

**Lösung:**

Beachte, man muss nicht die Anfangskonzentrationen, sondern die Gleichgewichtskonzentrationen in die Formel eingeben! (Tipp zur Schreibweise - Essigsäure wird oft mit HAc abgekürzt. Ac steht dabei für den Säurerest Acetat.)

$$c_0(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{unbekannt}$$

$$c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{berechenbar durch den pH-Wert}$$

$$c_0(\text{Ac}^-) = \text{unbekannt}$$

$$c_{\text{Glgw}}(\text{Ac}^-) = c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

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

$$c_{\text{Glgw}}(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) - c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{Das ist wichtig zu verstehen!}$$

Aus dem pH berechnet man nun die  $c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+)$  (welche gleich der  $c_{\text{Glgw}}(\text{Ac}^-)$  ist).

$$\Rightarrow c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,88} = \mathbf{0,0013 \text{ mol/l}}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c_{\text{Glgw}}(\text{Ac}^-)}{c_0(\text{HAc}) - c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$K_s = \frac{c_{\text{Glgw}}(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{0,1 \text{ mol/l} - 0,0013 \text{ mol/l}} = 0,0000174 \text{ bzw. } 1,74 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \mathbf{\underline{\underline{p}K_s = 4,75}}$$

**pK<sub>s</sub> und pK<sub>B</sub> -Werte**

Säurestärke	pK <sub>s</sub>	Säure	Formel		kspd. Base	pK <sub>b</sub>	Basenstärke	
	<b>-10</b>	Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>24</b>	
sehr stark	<b>-10</b>	Iodwasserstoff	HI	+ H <sub>2</sub> O	⇌	I <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>24</b>	sehr schwach
	<b>-6</b>	Chlorwasserstoff	HCl	+ H <sub>2</sub> O	⇌	Cl <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>20</b>	
	<b>-3</b>	Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>17</b>	
	<b>-1,7</b>	Oxoniumion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>15,7</b>	
	<b>-1,3</b>	Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>15,3</b>	schwach
stark	<b>1,9</b>	Hydrogensulfat	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>12,1</b>	
	<b>2,1</b>	Phosphorsäure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>11,8</b>	
	<b>3,1</b>	Fluorwasserstoff	HF	+ H <sub>2</sub> O	⇌	F <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>10,7</b>	
	<b>3,8</b>	Ameisensäure	HCOOH	+ H <sub>2</sub> O	⇌	HCOO <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>10,3</b>	
	<b>4,8</b>	Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>9,3</b>	mittelstark
mittelstark	<b>6,5</b>	Kohlensäure	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>7,5</b>	
	<b>6,9</b>	Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	+ H <sub>2</sub> O	⇌	HS <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>7,1</b>	
	<b>7,2</b>	Dihydrogenphosphat	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>6,8</b>	
	<b>9,3</b>	Amoniumion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	NH <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>4,8</b>	
	<b>9,4</b>	Cyanwasserstoff (Blausäure)	HCN	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CN <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>4,6</b>	stark
schwach	<b>10,4</b>	Hydrogencarbonat	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>3,6</b>	
	<b>12,4</b>	Hydrogenphosphat	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>1,6</b>	
	<b>13,0</b>	Hydrogensulfid	HS <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	S <sup>2-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>1,0</b>	
	<b>15,7</b>	Wasser	H <sub>2</sub> O	+ H <sub>2</sub> O	⇌	OH <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>-1,7</b>	sehr schwach
	<b>15,9</b>	Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>-1,9</b>	
	<b>23</b>	Ammoniak	NH <sub>3</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>-9</b>	
	<b>34</b>	Methan	CH <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<b>-20</b>	sehr stark

**Beachte:**

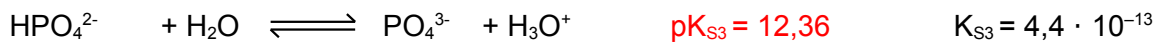
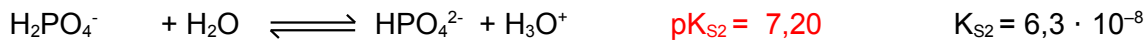
- Starke Säuren haben einen geringen pK<sub>s</sub> - Wert.
- Starke Säuren dissoziieren in verdünnter wässriger Lösung vollständig.
- Starke Basen haben einen geringen pK<sub>B</sub> - Wert.
- Starke Basen sind in Wasser vollständig protoniert.

**Zusatzinformationen:**

[http://de.wikipedia.org/wiki/Säurekonstante#pKs-\\_und\\_pKb-Werte\\_einiger\\_Verbindingen](http://de.wikipedia.org/wiki/Säurekonstante#pKs-_und_pKb-Werte_einiger_Verbindingen)

**pK<sub>S</sub>-Werte der mehrprotonigen Säuren**

Man kann mit diesem Wissen nun jedem Protolyseschritt einen pK<sub>S</sub>-Wert zugewiesen.

**Kleine Hilfe:**

Die pK<sub>S</sub>-Werte der einzelnen Protolysenstufen unterscheiden sich in der Regel um den Potenzwert 5.

**pK<sub>S</sub>-Werte einiger organischer Säuren**

$$\text{pK}_{\text{S}}(\text{Methansäure}) = 3,75$$

$$\text{pK}_{\text{S}}(\text{Ethansäure}) = 4,76$$

$$\text{pK}_{\text{S}}(\text{Propansäure}) = 4,88$$

$$\text{pK}_{\text{S}}(\text{Butansäure}) = 4,82$$

**Wasser: K<sub>w</sub>-Werte und pK<sub>w</sub> bei verschiedenen Temperaturen**

Temperatur in °C	K <sub>w</sub> [ mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> ]	pK <sub>w</sub>
0	1,14 · 10 <sup>-15</sup>	14,944
5	1,85 · 10 <sup>-15</sup>	14,734
10	2,92 · 10 <sup>-15</sup>	14,535
15	4,51 · 10 <sup>-15</sup>	14,346
20	6,81 · 10 <sup>-15</sup>	14,167
25	1,01 · 10 <sup>-14</sup>	13,997
30	1,47 · 10 <sup>-14</sup>	13,833
40	2,92 · 10 <sup>-14</sup>	13,535
50	5,47 · 10 <sup>-14</sup>	13,262
60	9,61 · 10 <sup>-14</sup>	13,017

### Übungsaufgaben zu Protolysen, pH- und pK-Werten

- Stelle die Protolysegleichungen mit vollständigen Strukturformeln der folgenden Reaktionen auf:
  - Fluorwasserstoff (=Flusssäure) + Chlorwasserstoff
  - Wasser + Ammoniak
  - Salzsäure + Ammoniak

2. Vervollständige die korrespondierenden Säure-Base-Paare:

Säure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> O		NH <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>
Base		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		S <sup>2-</sup>	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> O		Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

- Welches der folgenden Moleküle ist ein Ampholyt. Begründe mit der Reaktionsgleichung:  
HS<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Gibt man Aluminiumhydroxid in Wasser reagiert es alkalisch. Warum?
- Natriumhydrogensulfat reagiert in Wasser sauer, Natriumhydrogencarbonat hingegen alkalisch. Stelle beide Reaktionsgleichungen auf und benenne alle Stoffe.
- Wie lautet die Formel und wie heißen die Salze die beider Neutralisation der folgenden Reaktionen entstehen?
  - Salzsäure + Ammoniak
  - Phosphorsäure + Natronlauge
  - Salpetersäure + Calciumhydroxid
  - Fluorwasserstoffsäure + Kalilauge
  - Schwefelsäure + Ammoniak
  - Kohlensäure + Kalkwasser
- Wie würdest Du das Salz Kupfersulfat aus den Elementen herstellen?
- Welchen pH-Wert hat eine verdünnte Natriumhydroxidlösung mit der Konzentration  $c_{(\text{OH}^-)} = 0,0005 \text{ mol/l}$
- Wie ist die Konzentration an Oxoniumionen einer verdünnten Natronlauge mit pH-Wert 10,6?
- Eine recht konzentrierte Salzsäure wird mit pH-Wert 1,45 gemessen. Berechne die Konzentration an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup>.
- Welchen pH-Wert zeigt eine verdünnte Schwefelsäure mit der Konzentration  $c = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ?
- In Cola ist Phosphorsäure enthalten. Der pH-Wert beträgt ca. 4,8. Berechne die Konzentration.
- Die Dissoziation des Wassers (Ionenprodukt) ist als Gleichgewichtsreaktion natürlich temperaturabhängig. Bei 0°C liegt ein pK<sub>w</sub> - Wert von 14,994 und bei 50°C ein pK<sub>w</sub> - Wert von 13,262 vor. Berechne zuerst die Konzentration an Oxoniumionen und daraus die pH-Werte.
- Eine 0,1 molare Essigsäure hat den pH-Wert von 2,88. Propansäure der gleichen Konzentration hat den pH-Wert von 2,94.
  - Wie groß ist der Unterschied der Oxoniumionenkonzentration?
  - Bestimme beide pK<sub>s</sub>-Werte.
- Berechne die Konzentration der Wassermoleküle in Wasser
- Warum ist in verdünnten Lösungen, die Konzentration der Wassermoleküle (auch bei unterschiedlichen Konzentrationen) annähernd gleich?
- Füllt man 0,2 mol Propansäure mit Wasser auf einen Liter auf, so beträgt der pH-Wert 2,8. Berechne den pK<sub>s</sub> Wert der Propansäure.
- Der pH-Wert einer Ammoniaklösung ( $c(\text{NH}_3) = 0,7 \text{ mol/l}$ ) beträgt 11,5. Berechne den pK<sub>s</sub>-Wert
- Formuliere für das Acetat-Ion (CH<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup> die Protolyse mit Wasser (in Strukturformeln!) und stelle anschließend die Formel zur Berechnung der Basenkonstante auf.
  - Eine Natriumacetatlösung hat eine Konzentration von 0,1 mol/l. Der pH-Wert beträgt 8,8. Berechne den pK<sub>s</sub>-Wert der Acetationen.
- Generell gilt:  $\text{pK}_s + \text{pK}_B = \text{pK}_w$ . Leiten anhand des korrespondierenden Essigsäure/ Acetationen Säure-Base-Paars diese Beziehung her.
- Eine verdünnte Essigsäure wird mit pH-Wert 2,6 gemessen. Der pK<sub>s</sub>-Wert ist 4,76. Berechne die Ausgangskonzentration  $c_0 [\text{CH}_3\text{COOH}]$ .

**Musterlösungen**

8:  $[\text{OH}^-] = 0,0005 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg(0,0005) = 3,3$

da  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  folgt daraus:  **$14 - \text{pOH} = \text{pH} \Rightarrow 14 - 3,3 = \text{pH} = 10,7$**

9.  $\text{pH} = 10,6 \Rightarrow -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 10,6 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,6} \text{ mol/l} = \underline{2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}}$

15. 1 mol Wasser wiegt 18g.

$\Rightarrow n = m/M = 1000\text{g} / 18 \text{ g/mol} = \underline{55,56 \text{ mol}}$

In einem Liter Wasser sind 55,56 mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

16. 55,6 mol/l ist eine sehr, sehr hohe Stoffmenge an Wassermolekülen pro Liter Wasser. Ob da noch 0,01, 0,1 oder gar 1 mol/l einer anderen Substanz dabei sind, spielt kaum eine Rolle, da sich praktisch nichts an der Konzentration verändert.

17.

Formel zum Errechnen von pH/ pKs Werten:

$[\text{Propansäure}] = 0,2 \text{ mol/l}$

$\text{pH} = 2,8$

**$\text{pH} = 1/2 (\text{pKs} - \log c) = 2,8 = 1/2 (\text{pKs} - \log 0,2)$**

$\Rightarrow \underline{\underline{\text{pKs} = 4,88}}$

22. Gegeben:

$\text{pH-Wert} = 2,6$

$\text{pKs} = 4,75$

$\Rightarrow \text{Formel: } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKs} - \lg c(\text{Essigsäure})) = 2,6 = \frac{1}{2} (4,88 - \lg c(\text{Essigsäure}))$

## Quantitative Säure - Base Titration

Das Ziel einer Säure-Base-Titration ist es, die Stoffmengenkonzentration [c] in mol/l einer Säure bzw. Base unbekannter Konzentration zu bestimmen. Man nutzt dabei die Idee, dass sich eine saure und eine basische Lösung bei einem bestimmten Mengenverhältnis vollständig neutralisieren. Der pH-Wert der Lösung geht dabei gegen 7.

Wird eine Säure mit einer Base bekannter Konzentration (Maßlösung) titriert, nennt man dieses Verfahren auch Alkalimetrie. Im umgekehrten Fall, Titration einer Base mit einer Säure, spricht man von Acidimetrie.

Beispiel: Es wird zu Salzsäure unbekannter Konzentration aus einer Bürette Natronlauge mit bekannter Konzentration hinzugegeben. Aufgrund der Menge der eingesetzten Salzsäurelösung und verbrauchten Menge an Natronlauge kann unter Zuhilfenahme der Reaktionsgleichung die Konzentration der Salzsäure bestimmt werden.

Um den Äquivalenzpunkt (vollständige Neutralisation von Säure und Base) der Titration festzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten.

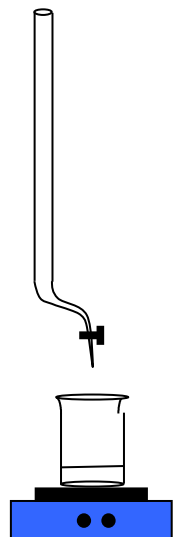
### a) Titration mit Indikator

20 ml Natronlauge sollen mit Salzsäure neutralisiert werden. Die Konzentration der Salzsäure ist bekannt (0,1 mol/l), die der Natronlauge ist unbekannt. Bestimme die Konzentration der Natronlauge.

V: Eine Bürette wird mit 50ml Salzsäure gefüllt. 20ml Lauge werden darunter in ein Becherglas gegeben und nach Möglichkeit auf einen Magnetrührer gestellt. In die Lauge wird etwas Universalindikator gegeben.

B: Nach Zugabe von 30ml Säure ist die Lauge neutralisiert. Dies ist erkennbar am Farbumschlag des Universalindikators von blau nach grün.

S: In der Chemie unterscheidet man erstens zwischen qualitativen Verfahren, bei denen die Stoffe, die an einer Reaktion teilnehmen, an sich bestimmt werden oder die dabei entstehen und zweitens quantitativen Verfahren, bei denen die Stoffmenge von bekannten Stoffen bestimmt wird.



### Berechnung der Konzentration von NaOH:

**HCl:** V= 30ml (=0,03l)  
c= 0,1mol/l  
n= ?

Die Stoffmenge n ist leicht zu berechnen:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V$$

$$\Rightarrow n_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,03 \text{ l} \\ = \underline{\underline{0,009 \text{ mol HCl}}}$$

**NaOH:** V=20ml (=0,02l)  
c= ?  
n= ?

Da wir die Konzentration nicht kennen, kann diese nur durch die Stoffmenge berechnet werden! **Nur wie groß ist die?**

Bei der Neutralisation werden alle Oxoniumionen durch Hydroxid der Lauge unschädlich gemacht. Es muss also gelten:

**Im Neutralpunkt ist die Stoffmenge von Oxoniumionen und Hydroxidionen gleich**

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

⇒ die Stoffmenge an Hydroxid (und somit auch an NaOH) ist auch 0,009mol!

⇒  $c_{\text{NaOH}} = n/V = 0,009\text{mol} / 0,02\text{l} = \underline{\underline{0,45\text{ mol/l}}}$

Damit nun alle Eventualitäten berechnet werden können, ersetzen wir „n“ in der Gleichung durch „c · V“:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$c_{\text{Säure}} \cdot V_{\text{Säure}} = c_{\text{Lauge}} \cdot V_{\text{lauge}}$$

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Stoffkonzentration>

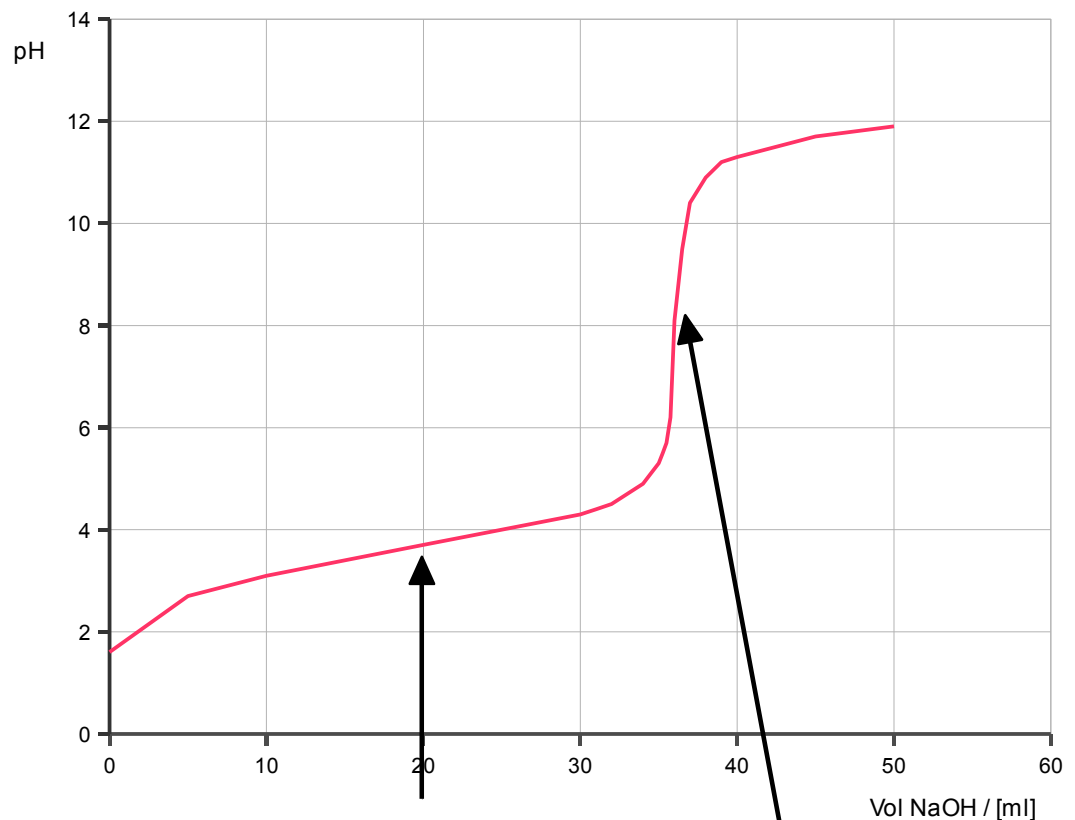
<http://de.wikipedia.org/wiki/Titration>

**b) Titration mit pH-Messelektrode**

Die Titration mit einer pH-Messelektrode funktioniert im Grunde genauso, nur dass anstelle des Universalindikators eine pH-Messelektrode den pH-Wert elektrisch bestimmt.

Messreihe: 20 ml einer Essigsäure unbekannter Konzentration werden mit Natronlauge (c= 0,1 mol/l) titriert.

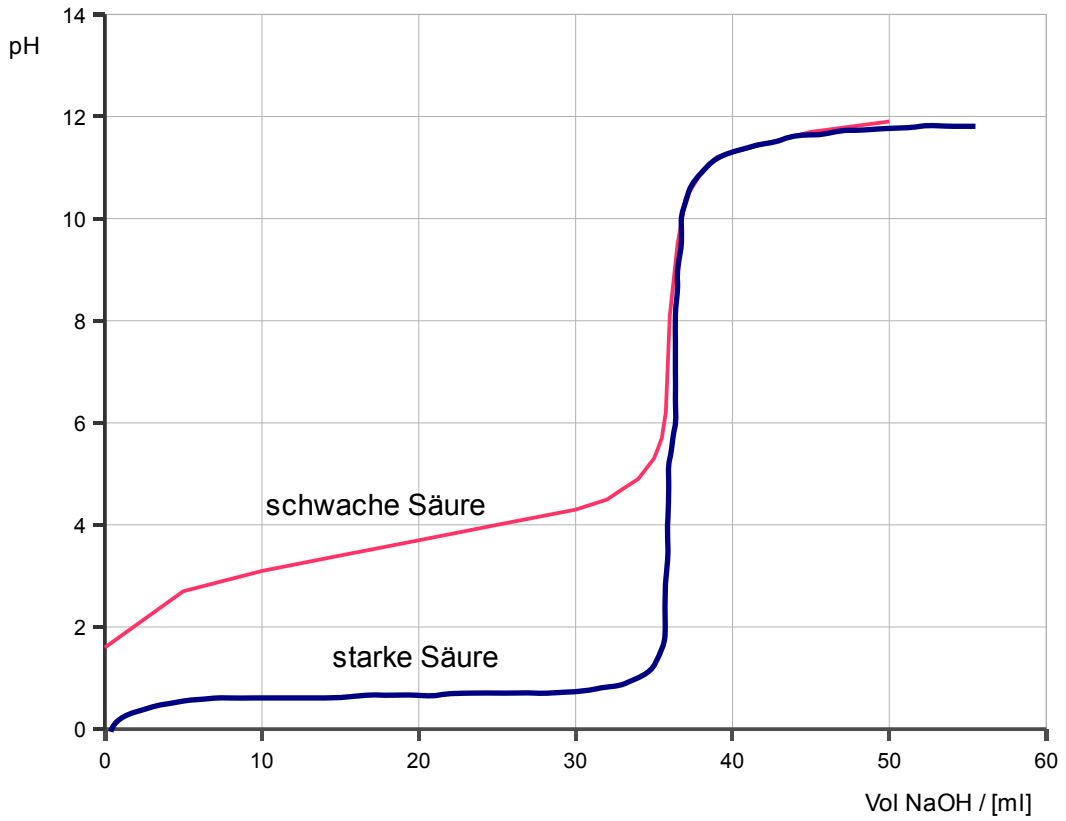
V/ml	pH
0	1,6
5	2,7
10	3,1
15	3,4
20	3,7
25	4
30	4,3
31	4,4
32	4,5
33	4,7
34	4,9
34,5	5,1
35	5,3
35,25	5,5
35,5	5,7
35,75	6,2
36	8,1
36,5	9,5
37	10,4
38	10,9
39	11,2
40	11,3
45	11,7
50	11,9



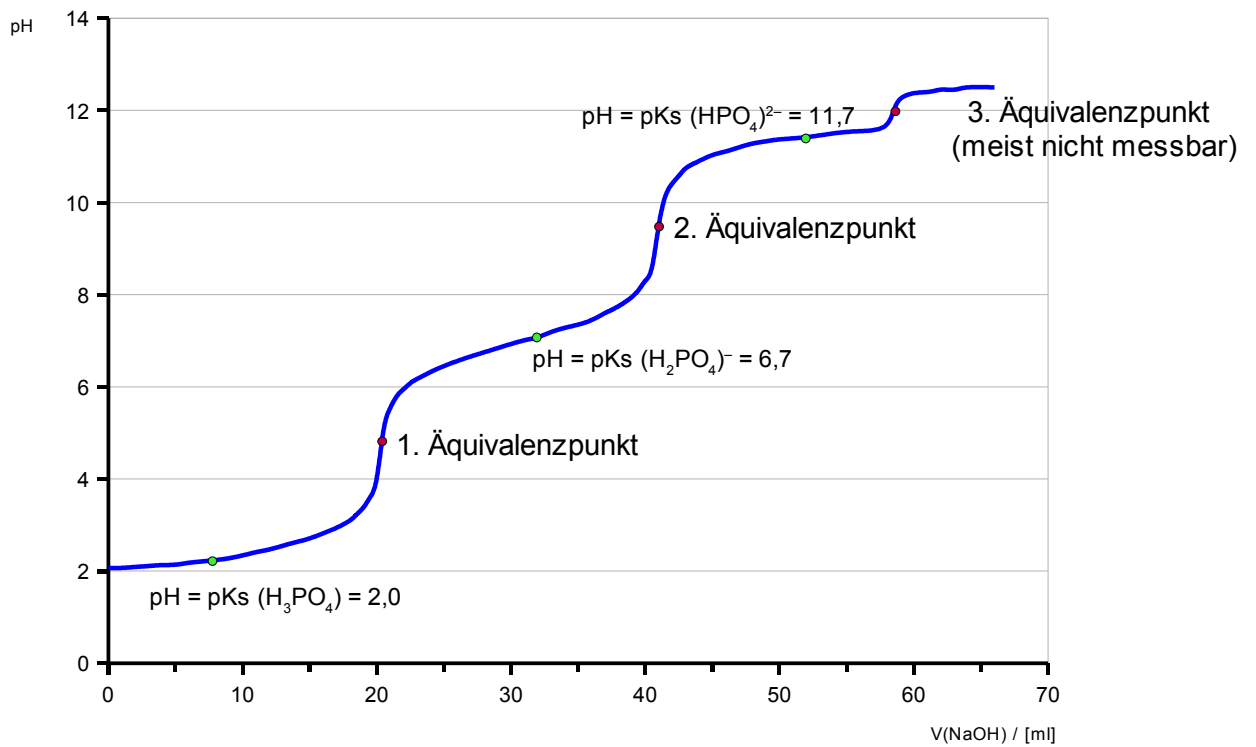
Sattelpunkt: pH = pKs

Äquivalenzpunkt (≠ Neutralpunkt)

**Wie unterscheiden sich starke von schwachen Säuren bei der Titration?**



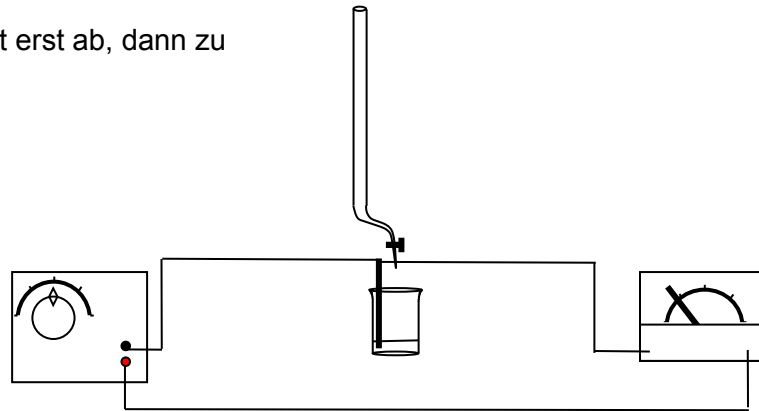
**Titration curve of a Phosphoric acid**



**c) Leitfähigkeitstitation**

V: Zu 20ml Barytwasser (kaltgesättigt!) wird verdünnte Schwefelsäure getropft (+**Universalindikator**). Die Leitfähigkeit wird gemessen. Wenn der Neutralpunkt erreicht ist (Farbumschlag), tropft man weiter hinzu! **Magnetrührer**

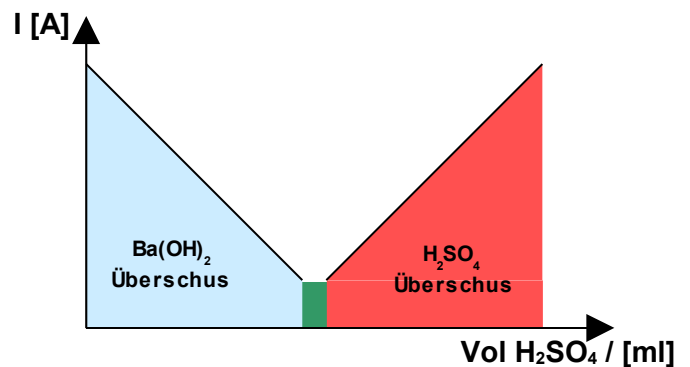
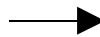
B: Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt erst ab, dann zu



B:

Vol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / [ml]
0
1
2
3
4...

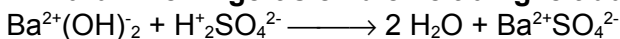
I [A]  
0,001



S:

**1. Warum leitet Bariumhydroxidlösung den e<sup>-</sup> Strom?**

In wässriger Lösung zerfällt jedes Molekül Ba(OH)<sub>2</sub> in drei Ionen: Ba<sup>2+</sup> und 2 OH<sup>-</sup>. Diese transportieren die elektrischen Ladungen.

**2. Warum verringert sich die Leitfähigkeit durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?**

1. Ursache: Am Anfang liegen drei Ionen vor. Durch Zugabe von Schwefelsäure verringert sich die Anzahl auf zwei, da zusätzlich Wasser gebildet wird, welche nicht aus Ionen aufgebaut ist.

2. Ursache: Es bildet sich das schwerlösliche Salz BaSO<sub>4</sub>. Diese leitet nicht den Strom, da es nicht gelöst vorliegt.

**3. Warum ist die Leitfähigkeit am Neutralpunkt minimal?**

Es liegen keine freibeweglichen Ionen vor.

**4. Warum nimmt die Leitfähigkeit dann wieder zu?**

Die weitere Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht die Leitfähigkeit, da dessen Ionen den Strom leiten.



S: Es bildet sich das schwerlösliche Salz Bariumsulfat, dadurch sinkt die Leitfähigkeit anfangs. Die Protonen werden neutralisiert. Nach Erreichen des Neutralpunktes steigt die Leitfähigkeit, da nun immer mehr Oxonium und Sulfationen hinzukommen, da verdünnte Schwefelsäure fast vollständig in Ionen zerfallen ist.

**Aufgaben zur Säure Base Titration und zum pH-Wert**

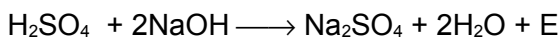
1. Für die Neutralisation von 50ml Schwefelsäure benötigt man 15ml Natronlauge mit der Konzentration 0,1mol/l. Bestimme die Konzentration der Schwefelsäure.
2. Es sollen 10ml Salzsäure ( $c= 0,001 \text{ mol/l}$ ) mit Kalkwasser neutralisiert werden. (Kalkwasser ist eine wässrige Lösung von Calciumhydroxid).
  - a) Stelle die Reaktionsgleichung auf.
  - b) Bestimme die notwendige Stoffmenge an Calciumhydroxid.
  - c) Zur Calciumhydroxid Herstellung liegt Calciumoxid vor. Wie stellt man aus Calciumoxid Calciumhydroxid her (mit Reaktionsgleichung)? (Bedenke: Calciumoxid ist ein Metalloxid)
  - d) Welche Masse an Calciumoxid muss abgewogen werden, damit die notwendige Stoffmenge an Calciumhydroxid vorliegt?
  - e) Neutralisiere die Säure indem Du tropfenweise Dein selbst hergestelltes Kalkwasser hinzufügst. Füge einen Indikator zu und beobachte (In welcher Folge ändert sich die Indikatorfärbung?).
3. Statt Salzsäure werden 10ml Phosphorsäure ( $c= 0,001 \text{ mol/l}$ ) verwendet. Berechne die notwendige Menge an CaO.
4. 50ml Salzsäure werden mit 30ml Natronlauge ( $c=0,01 \text{ mol/l}$ ) neutralisiert. Welchen pH-Wert hatte die Salzsäure?
5. Wie viel Natronlauge ( $c=0,01 \text{ mol/l}$ ) ist zum Neutralisieren eines Mineralwassers notwendig, wenn der pH-Wert 6,0 beträgt?
6. 0,05 mol einer Schwefelsäure werden auf ein Volumen von 250ml verdünnt. Welche Stoffmenge an Natronlauge ist zur Neutralisation notwendig? ;-)
7. Bei einem Experiment bleiben 1,2l Schwefelsäure über. Der pH-Wert ist 1. Wie viel ml Natronlauge ( $c=0,5 \text{ mol/l}$ ) sind zum neutralisieren notwendig?
8. Wie groß ist der pH-Wert (und der pOH-Wert) einer Salzsäure, die eine Konzentration von
  - a) 1 mol/l hat
  - b) 0,1 mol/l hat
  - c) 0,01 mol/l hat
  - d) 0,001 mol/l hat
9. Wie ist die Konzentration einer Schwefelsäure, welche einen pH-Wert von 4 hat?
10. a) Wie viele Oxoniumionen und wie viele Hydroxidionen befinden sich in 5l Blut, wenn Du weißt, dass Blut einen pH-Wert von 7,4 hat?  
b) Wie viele befinden sich in Magensäure (pH-Wert = 1)?
11. a) Welche pH-Wert hat eine Lösung mit einer Konzentration von  $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ?  
b) Wie viele Oxoniumionen befinden sich dann in 50ml dieser Lösung?
12. 100ml HCl mit dem pH-Wert=3 werden mit 100ml HCl mit dem pH-Wert 4 zusammen geschüttet. Wie ist der anschließende pH-Wert?
13. Für die Neutralisation von 100ml Kalkwasser steht eine 1molare Phosphorsäure bereit. Es werden genau 22ml benötigt. Bestimme die Konzentration und anschließend den ursprüngliche pH-Wert des Kalkwassers.

**Musterlösung Aufgabe 1**

Für die Neutralisation von 50ml Schwefelsäure benötigt man 15ml Natronlauge mit der Konzentration 0,1 mol/l. Bestimme die Konzentration der Schwefelsäure.

**1. Notieren, was gegeben ist, was gesucht ist:**

$$\begin{array}{ll} n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ? & n_{\text{NaOH}} = \\ c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = ? & c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/l} \\ V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05\text{l} & V_{\text{NaOH}} = 0,015\text{l} \end{array}$$

**2. Reaktionsgleichung aufstellen****3. Bestimmen der Stoffmengenverhältnisse im Neutralpunkt**

Im Neutralpunkt ist laut Reaktionsgleichung die Stoffmenge der Natronlauge doppelt so hoch wie die der Schwefelsäure. Da die Schwefelsäure zweiprotonig ist, liegt die doppelte Menge  $\text{H}_3\text{O}^+$  vor:

**Stoffmengenverhältnis:**

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{2} \quad | \cdot 2$$

$$\Rightarrow \frac{2 n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{NaOH}}} = 1 \quad | \cdot n_{\text{NaOH}}$$

$$\Rightarrow 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{NaOH}}$$

**4. Einsetzen der Formel:  $n = c \cdot V$** 

$$\Rightarrow 2(c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad | : 2 V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\Rightarrow c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / 2V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\Rightarrow c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,015\text{l} / 2 \cdot 0,05\text{l} = \underline{\underline{0,015 \text{ mol/l}}}$$

**Weitere Aufgaben :-)**

14. Eine Waschseife ruft bei einem sensiblen Menschen mit sehr zarter Haut, nach mehrmaligem dauernden Einseifen eine minimale Rötung der Haut hervor. Alarmiert von diesem doch betrüblichem Befund, misst er den pH-Wert einer Seifenlösung und stellt erschrocken fest, dass er  $\text{pH} = 8,9$  ist. Wie groß ist die Konzentration an Oxoniumionen? Skandal \*g\*
15. Eine Ammoniaklösung hat den pH-Wert von 12,3. Bestimme die Konzentration an Oxoniumionen.
16. 3g Natriumhydroxid werden in 150ml Wasser gelöst.
- Welchen pH-Wert wird die Lösung haben?
  - Wie ändert sich der pH-Wert bei Verdünnung auf einen Liter Lösung?
17. 50ml einer 2,5molare Salzsäure werden auf 200ml verdünnt. Welcher pH-Wert wird zu messen sein?
18. Reagieren alle Salze gelöst in Wasser neutral? Begründe mithilfe einer Reaktionsgleichung, warum Ammoniumchlorid nicht neutral reagiert.
18. Ammoniumchlorid reagiert mit Natronlauge. Es entsteht ein stechend riechendes Gas. Benenne es.
19. Natriumacetat reagiert mit Schwefelsäure unter Bildung von Essig. Erstelle die Reaktionsgleichung und ordne die korrespondierenden Säuren und Basen zu.
- 20 Natriumhydrogencarbonat kann als Ampholyt reagieren. Formuliere die jeweiligen Säurebasereaktionen, welche mit HCL bzw. NaOH ablaufen.
21. Eine verdünnte Salzsäure wird mit pH-Wert 4 gemessen. Bestimme die Konzentration an Oxoniumionen und Hydroxidionen.
22. Erstelle die Reaktionsgleichung (in Valenzstrichformeln) der Autoprotolyse von Wasser, der (wasserfreien!) Autoprotolyse von Ammoniak und der (wasserfreien!) Autoprotolyse von Salpetersäure. Kennzeichne jeweils den Protonenübergang mit Hilfe von Pfeilen.
23. Berechne die Konzentration an Wasser in neutralem Wasser :-)
24. 0,2 mol konzentrierte Propansäure werden auf einen Liter verdünnt. Der pH-Wert beträgt 2,8. bestimme den  $\text{pK}_S$ -Wert.
25. Eine 0,7 molare Ammoniaklösung wird mit pH-Wert 11,5 gemessen. Berechne den  $\text{pK}_B$  Wert.
26. Eine verdünnte Essigsäure ( $\text{pK}_S = 4,75$ ) wird mit pH-Wert 2,6 gemessen. Berechne ihre Ausgangskonzentration  $c_0$ .
27. Eine auf 0,1 mol/l verdünnte Ammoniaklösung ( $\text{pK}_B = 4,63$ ) wird mit einem pH-Meter gemessen. Was wird die Anzeige anzeigen, wenn das Gerät genau geeicht ist (also, wie bei uns im Labor ;-)?
28. Welcher pH-Wert stellt sich ein, wenn man zu folgenden Stoffen jeweils einen Liter Wasser gibt:
- 2,5g Natriumhydroxid
  - 0,5g Chlorwasserstoff
  - 3g Bariumhydroxid
29. 3Liter Schwefeldioxid werden bei Standardbedingungen in einem Liter Wasser gelöst.
- Stelle die RG auf und benenne das Produkt
  - Das Produkt hat einen  $\text{pK}_S$ -Wert von 1,8 - bestimme den pH-Wert.
29. Zu 40ml reiner Essigsäure wird soviel Wasser zugegeben, bis ein Liter verdünnte Säure entsteht. Die Dichte der Essigsäure beträgt 1,044 g/ml, der  $\text{pK}_S$ -Wert beträgt 4,65.
- Berechne die Masse der 40ml Essigsäure und dann die enthaltene Stoffmenge.
  - Welche Konzentration hat die Lösung?
  - Welcher pH-Wert wird sich einstellen?