

**1GSN Chemie**

**Kursus für die 13. Klasse**

**Edition 2020**

## Vorwort

An die Benutzer:

- Die folgenden HTML-Seiten entsprechen dem offiziellen Chemie-Programm der 1GSN.  
Sie stellen eine Zusammenfassung der verschiedenen Kapitel dar und können und wollen daher nicht so vollständig sein wie das offizielle Lehrbuch.  
Sie setzen voraus, dass man mit dem Inhalt des offiziellen Lehrbuches vertraut ist.
- Folgendes PSE mit Datentabellen ist dem Examen und jeder Prüfung beigelegt.
- Zur Darstellung von 3D-Strukturen wurde Jmol benutzt.
- Schemata sind mit Inkscape erstellt worden.
- Einige der "Questionnaires des examens de fin d'études" der vergangenen Jahre kann man hier herunterladen.

Marcel Schaeffer

# Inhaltsverzeichnis

## Vorwort

An die Benutzer

## Teil 1 Quantitative Beziehungen

- 1 Runden und signifikante Stellen
  - Aufgaben
- 2 Quantitative Beziehungen für Lösungen
  - 2.1 Lösungen
    - Aufgabe
  - 2.2 Gehaltsangaben für Lösungen
    - Massenanteil  $w$
    - Massenkonzentration  $\beta$
    - Stoffmengenkonzentration  $c$
    - Aufgaben
- Kurzfassung

## Teil 2 Säure-Base-Reaktionen

- 3 Säure-Base-Reaktionen als Protonenübergänge
  - 3.1 Säuren und Basen nach Brønsted
  - 3.2 Protolysen sind Protonenübergänge
    - Aufgaben
  - 3.3 Korrespondierende Säure/Base-Paare
    - Aufgaben
  - 3.4 Ampholyte
    - Aufgaben
  - 3.5 Mehrwertige Säuren und Basen
    - Aufgaben
- 4 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert
  - 4.1 Das Ionenprodukt des Wassers
    - Aufgaben
  - 4.2 pH, pOH und  $pK_W$ -Werte
    - Aufgaben
  - 4.3 pH-Skala für wässrige Lösungen
    - Aufgaben
- 5 Die Stärke von Säuren und Basen
  - 5.1 Starke, schwache und sehr schwache Säuren
  - 5.2 Starke, schwache und sehr schwache Basen
  - 5.3 Die Säurekonstante schwacher Säuren
    - Aufgaben
  - 5.4 Die Basekonstante von schwachen Basen
    - Aufgaben
  - 5.5 Beziehung zwischen  $pK_S$  und  $pK_B$ 
    - Aufgabe
    - Aufgaben
- 6 Berechnung des pH-Wertes von Lösungen
  - 6.1 Lösungen starker Säuren
    - Aufgaben
  - 6.2 Lösungen schwacher Säuren
    - Aufgabe

- 6.3 Lösungen starker Basen
  - Aufgaben
- 6.4 Lösungen schwacher Basen
  - Aufgabe
- 6.5 Ausgangskonzentration und analytische Konzentration
- 6.6 Sehr schwache Säuren und sehr schwache Basen
- 6.7 Ionische Verbindungen
  - 6.7.1 Kation als Säure, Anion als sehr schwache Base
  - 6.7.2 Anion als Base, Alkali-/Erdalkali-Metall-Kation
  - 6.7.3 Kation und Anion beide sehr schwache Säure und Base
  - 6.7.4 Kation und Anion, schwache Säure und schwache Base (qualitativ)
  - 6.7.5 Ampholyte (qualitativ)
  - Aufgaben
- 7 Pufferlösungen
  - 7.1 Puffer stabilisieren den pH-Wert
  - 7.2 Zusammensetzung und Wirkung von Puffersystemen
  - 7.3 pH-Wert einer Pufferlösung
    - Aufgaben
  - 7.4 Pufferbereich und Pufferkapazität
    - 7.4.1 Pufferbereich
      - Aufgaben
    - 7.4.1 Pufferkapazität
  - 7.5 Herstellung von Pufferlösungen
    - Aufgaben
    - Weitere Aufgaben
- 8 Säure-Base-Titrationen
  - 8.1 Neutralisationsreaktion
    - Aufgaben
  - 8.2 Maßanalyse
  - 8.3 Säure-Base-Titrationen mit Farbindikator
    - 8.3.1 Säure-Base-Titrationen
      - Aufgaben
    - 8.3.2 Farbindikatoren sind schwache Säure-Base-Paare
      - Aufgaben
  - 8.4 pH-metrische Maßanalyse
    - 8.4.1 Die pH-metrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes
      - Aufgaben
    - 8.4.2 Bereiche und Berechnung von Titrationskurven
      - a) Titration einer starken Säure mit einer starken Base
      - b) Titration einer starken Base mit einer starken Säure
      - c) Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base
      - d) Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure
    - Aufgaben
- Kurzfassung

### *Teil 3 Redoxreaktionen und Elektrochemie*

#### 9 Redoxreaktionen und Elektrochemie

##### 9.2 Elektronenübergänge

##### 9.3 Oxidationszahlen

###### 9.3.2 Definition

###### 9.3.3 Regeln zur Bestimmung von Oxidationszahlen

##### 9.4 Redoxreihen

#### 10 Galvanische Zellen und Elektrolysezellen

##### 10.1 Galvanische Elemente

###### 10.1.1 Strom aus der Zitrone

###### 10.1.1 Allgemeiner Versuchsaufbau einer galvanischen Zelle

###### 10.1.3 Elektrochemische Vorgänge und Stromfluss

###### 10.1.4 Inerte und nicht inerte Elektroden

###### 10.1.4 Kurzschreibweise galvanischer Zellen

##### 10.2 Elektrolysen

###### 10.2.1 Verbindungen unter Strom

###### 10.2.2 Elektrolysezellen werden zu galvanischen Zellen

#### 11 Zellspannung und Zersetzungsspannung

##### 11.1 Zellspannung

##### 11.2 Standardpotential und elektrochemische Spannungsreihe

###### 11.2.1 Standardzustände

###### 11.2.3 Standardwasserstoffelektrode und Standardpotenziale

###### 11.2.4 Die elektrochemische Spannungsreihe

###### 11.2.5 Aussagen aus der Spannungsreihe

###### 11.2.6 Berechnung der Zellspannung einer Standardzelle

###### 11.2.7 Potenziale und Redoxreihen

###### A Spontane Reaktionen und Redoxpotenziale

###### B Standardpotenziale und Redoxreihen

###### C Herleitung der Redoxgleichung für Standardzustände

###### D Spontane Reaktionen und Geschwindigkeit

###### E Standardzustände, Standardpotenziale und der pH-Wert

##### 11.3 Polarisationspannung und Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse

### 3.8 Elektrochemische Stromerzeugung

#### 3.8.1 Primär- und Sekundärelemente

- A Primärelemente und Sekundärelemente
- B Akkumulatoren und Batterien
- C Beispiel einer Primärzelle: die Zink-Kohle Batterie
- D Beispiel von Sekundärelementen: der Bleiakkumulator

#### 3.8.2 Brennstoffzelle

- A Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle)
- A Alkalische Brennstoffzelle

### 3.9 Elektrochemische Korrosion

#### 3.9.1 Flächenkorrosion von Eisen

#### 3.9.2 Kontaktkorrosion durch Bildung von Lokalelementen

#### 3.9.3 Korrosionsschutz beim Eisen

- A Passiver Korrosionsschutz
- B Kathodischer Korrosionsschutz („aktiver Korrosionsschutz“)

## 4 Organische Chemie

### 4.1 Einführung

#### 4.1.1 Zusammensetzung organischer Stoffe

#### 4.1.2 Konstitution organischer Stoffe

### 4.2 Modelle

### 4.3 Formeln

#### 4.3.1 Zusammensetzung

- A Definition
- B Summenformel
- C Isomerie

#### 4.3.2 Konstitution: Konstitutionsformel

- A Definition
- B Konstitutionsformel
- C Konstitutionsisomerie
- D Nomenklatur der Konstitution organischer Verbindungen

#### 4.3.3 Konfiguration: Konfigurationsformel

- A Definition
- B Konfigurationsformeln Keilstrichformeln
- C Projektionsformeln
- D EPA-Modell (Wdh.)
- E Konfigurationsisomere

### 4.4 Konfigurationsisomerie

#### 4.4.1 Einteilung der Konfigurationsisomere

#### 4.4.2 Enantiomerie

- A Definition Enantiomere
- B Chiralität
- C Chiralitätselemente
- D Nomenklatur der Konfiguration chiraler Zentren R/S und D/L Deskriptoren
- E Chiralität optische Aktivität

#### 4.4.3 Diastereomere

- A Definition
- B Eigenschaften
- C Arten von Diastereomeren

1. Wiederholungen: Alkane, Halogenalkane und Alkanole
    - a. Die homologe Reihe der Alkane
    - b. Die homologe Reihe der Alkanole
    - c. Isomere
    - c. Nomenklatur: Benennung von organischen Molekülen
  2. Stereochemie und Isomerie
    - a. Polarisiertes Licht
    - b. Chiralität
    - c. Einteilung der Isomere
      - (i) Alkene, *cis*, *trans*-Diastereomere
      - (ii) Chemische und physikalische Eigenschaften von Enantiomeren
      - (iii) Chemische und physikalische Eigenschaften von Diastereomeren
    - d. Zeichnen von chiral substituierten Kohlenstoffatomen
      - (i) Markieren von chiral substituierten Kohlenstoffatomen
      - (ii) Die Keil-Strich-Schreibweise
      - (iii) Die Fischer-Projektion
      - (iv) Die Sägebock-Projektion
      - (v) Die Newman-Projektion
    - e. Die Benennung von chiral substituierten Kohlenstoffatomen
      - (i) Absolute R- und S-Konfigurationen
      - (ii) D- und L-Konfigurationen (Fischer-Projektion)
    - f. Aufgaben
  2. Eigenschaften der Alkane
    - a. Siedetemperatur
    - b. Viskosität
    - c. Löslichkeit
    - d. Brennbarkeit
  3. Reaktionen der Alkane
    - a. Brennbarkeit der Alkane
    - b. Halogenierung der Alkane
    - c. Reaktionsmechanismus: Radikalische Substitution
    - d. Halogenalkane
  4. Reaktionen der Alkene
    - a. Unterscheidung von Alkenen und Alkanen
    - b. Additionsreaktion
    - c. Reaktionsmechanismus: Elektrophile Addition
    - d. Induktive Effekte
    - e. Addition unsymmetrischer Moleküle auf unsymmetrische Alkene
  5. Isomerie bei Alkenen
    - a. Alkene welche eine Doppelbindung besitzen
    - b. Polyene
  6. Ethanol, ein typischer Alkanol (Alkohol)
  7. Eigenschaften der Alkanole
    - a. Borsäureprobe
    - b. Siedetemperaturen
    - c. Löslichkeit
    - d. Isomere Alkanole
-

## Quantitative Beziehungen

### 1 Runden und signifikante Stellen

In diesem Kapitel wird geklärt mit wie vielen Stellen berechnete Resultate angegeben werden sollen. Man spricht von signifikanten Stellen.

Die Anzahl der signifikanten Stellen einer Zahl ergibt sich wenn von links nach rechts von der ersten, von null verschiedenen Ziffer, alle Ziffern bis zur letzten abgezählt werden.

#### Beispiele

|                   |                        |                        |                      |
|-------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 0,0034 g          | 2 signifikante Stellen | 0,003040 g             | signifikante Stellen |
| 0,230 g           | 3 signifikante Stellen | 000,2030 g             | signifikante Stellen |
| 3,400 g           | 4 signifikante Stellen | 030,0400 g             | signifikante Stellen |
| $32,2 \cdot 10^3$ | 3 signifikante Stellen | $32,020 \cdot 10^{-3}$ | signifikante Stellen |

Resultate müssen auf eine sinnvolle Anzahl von signifikanten Stellen gerundet werden, dabei gilt die Regel  
Ist die Ziffer an der ersten wegfallenden Dezimalstelle eine 0, 1, 2, 3 oder 4, wird die Ziffer der letzten signifikanten Stelle beibehalten.

Ist die Ziffer an der ersten wegfallenden Dezimalstelle eine 5, 6, 7, 8 oder 9, wird die Ziffer der letzten signifikanten Stelle um eins erhöht.

#### Beispiele

|         |   |       |
|---------|---|-------|
| 3,4569  | gerundet auf drei signifikante Stellen ergibt | 3,46  |
| 3,23425 | gerundet auf drei Nachkommastellen ergibt     | 3,234 |
| 4,650   | gerundet auf zwei signifikante Stellen ergibt | 4,7   |
| 4,35    | gerundet auf zwei signifikante Stellen ergibt | 4,4   |

Genaue Zahlen entstehen aus dem Abzählen von Objekten oder sind als genau definiert. Genaue Zahlen sind nicht gerundet. Auf genauen Zahlen gibt es keine Unsicherheit. Bei der Festlegung der signifikanten Stellen eines Resultats aus einer Berechnung finden diese keine Beachtung.

In der Praxis bestehen die Berechnungen fast ausschliesslich aus Additionen/Subtraktionen oder Multiplikationen/Divisionen.

1. Das Ergebnis einer **Addition** oder **Subtraktion** ('Strichrechnen') erhält so viele Nachkommastellen wie die Zahl mit den wenigsten Nachkommastellen.

#### Beispiele

|                               |   |   |   |   |                          |  |  |  |  |
|-------------------------------|---|---|---|---|--------------------------|--|--|--|--|
| $0,11 + 13,4 + 1,1234 = 14,6$ |   |   |   |   | $720,01 + 17,705 - 25 =$ |  |  |  |  |
| Nachkommastellen              | 2 | 1 | 4 | 1 | Nachkommastellen         |  |  |  |  |
| $13 - 2,1 + 4,23 = 15$        |   |   |   |   | $1,3 - 2,10 + 24,235 =$  |  |  |  |  |
| Nachkommastellen              | 0 | 1 | 2 | 0 | Nachkommastellen         |  |  |  |  |

Bei der wissenschaftlichen Schreibweise müssen die Zehnerpotenzen aller zu addierenden oder subtrahierenden Zahlenwerte an die größte Zehnerpotenz angepasst werden.

#### Beispiel

|   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|
| $2,5 \cdot 10^3 + 2,5 + 2,5 \cdot 10^2 = ?$                             |   |   |   |   |
| $2,5 \cdot 10^3 + 0,0025 \cdot 10^3 + 0,25 \cdot 10^3 = 2,8 \cdot 10^3$ |   |   |   |   |
| Nachkommastellen  | 1 | 4 | 2 | 1 |



2. Das Ergebnis einer Multiplikation oder Division ('Punktrechnen') erhält so viele signifikante Stellen wie die Zahl mit den wenigsten signifikanten Stellen.

### Beispiele

$$\begin{array}{r} 0,10 \cdot 13,4 = 1,3 \\ \text{signifikante Stellen} \quad 2 \quad 3 \quad 2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 13,23 / 2,0 = 6,6 \\ \text{signifikante Stellen} \quad 4 \quad 2 \quad 2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2,5 \cdot 10^3 \cdot 1,23 = 3,1 \cdot 10^3 \\ \text{signifikante Stellen} \quad 2 \quad 3 \quad 2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,010 \cdot 18,40 = \\ \text{signifikante Stellen} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 20,0 / 3,0 = \\ \text{signifikante Stellen} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1,250 \cdot 10^{-2} \cdot 100,0 = \\ \text{signifikante Stellen} \end{array}$$

### Aufgaben

1. Zählen Sie die signifikanten Stellen.

- |                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| (a) 1 060 501 km   | (e) 180 701 g   |
| (b) 0,0020 m       | (f) 0,001 040 m |
| (c) 0,000 000 04 s | (g) 0,005 71 km |
| (d) 0,001 190 m    | (h) 36 200 ha   |

2. Runden Sie auf zwei signifikante Stellen.

- |               |           |            |             |
|---------------|-----------|------------|-------------|
| (a) 1 593,852 | (b) 6,733 | (c) 36,334 | (d) 230,850 |
|---------------|-----------|------------|-------------|

3. Runden Sie auf drei signifikante Stellen.

- |              |                        |             |             |
|--------------|------------------------|-------------|-------------|
| (a) 32 234,8 | (b) $2,346 \cdot 10^5$ | (c) 327,349 | (d) 0,08991 |
|--------------|------------------------|-------------|-------------|

4. Berechnen und runden Sie das Resultat.

(a)  $10,234 / 4,97$

(b)  $1,4 \cdot 0,03060 \cdot 12,69$

(c)  $27,54 \cdot 3,342 / 203,02$

(d)  $(0,2 \cdot 10) / (6,71 \cdot 10^4)$

5. Berechnen und runden Sie das Resultat.

(a)  $10,34 - 2,7862$

(b)  $14 + 2,838 + 2,3 + 211,33$

(c)  $19,6 + 58,33 - 4,974$

(d)  $0,44 + 200$

6. Berechnen und runden Sie das Resultat.

(a)  $(24,6681 \cdot 2) + 332$

(b)  $(85,3 - 0,189) \cdot 0,02$

(c)  $(521 \cdot 28,7) + 5,345$

(d)  $(28,70 \cdot 10^5) / 48,533$

7. Berechnen Sie das Volumen eines Raumes der Höhe 315 cm, der Länge 7,2 m und der Breite 5,32 m.

8. Wandeln Sie einen Druck von 1,267 atm in Torr um, wissend dass 760 Torr (Torricelli) definitionsgemäß genau einer atm (physikalische Atmosphäre) entsprechen.

9. Ein Mann 'wiegt' 81 kg. Er nimmt 250 g zu. Berechnen Sie seine Masse.

10. Eine Gasmaus hat ein Volumen von 100,0 ml und leergesaugt eine Masse von 123,45 g. Mit einem Gas gefüllt wiegt sie 123,67 g. Berechnen Sie die Dichte des Gases in g/L.



11. 100 Sechskantstahlschrauben M8 14 mm haben ein Masse von 1,05 kg. Berechnen Sie die Masse von 23 Schrauben.

## 2 Quantitative Beziehungen für Lösungen

### 2.1 Lösungen

Lösungen (Ls) sind homogene Gemische bestehend aus einem flüssigen Lösungsmittel (Lm) und aus mindestens einem vollständig gelösten Reinstoff (X) der rein als Feststoff, Flüssigkeit oder Gas vorliegt.

Molekulare Stoffe liegen in wässriger Lösung als solvatisierte Moleküle vor.

---

Ethanol:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$

Zucker:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Sauerstoff:

Ethansäure in Wasser:  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Chlor in Wasser:

Ammoniak in Wasser:

---

Ionische Verbindungen liegen in Lösung als solvatisierte Ionen vor.

---

Kochsalz in Wasser:

Calciumchlorid in Wasser:

Kupfer(II)-sulfatpentahydrat:

Natriumcarbonat in Wasser:

Natriumhydroxid:

---

Gelöste Moleküle oder Ionen können mit dem Lösungsmittel reagieren. Es entstehen neue Stoffe.

---

Wässrige Lösung von Ammoniak:

Wässrige Lösung von Essigsäure:

Wässrige Lösung des Carbonat-Ions:

---

### Aufgabe

Geben Sie die Lösungsgleichung von Chlorwasserstoff in Wasser an. Zeigen Sie dann in einer zweiten Gleichung wie der gelöste Chlorwasserstoff mit dem Lösungsmittel reagiert.

## 2.2 Gehaltsangaben für Lösungen

| Massenanteil $w$            |   |
|-----------------------------|---|
| $w(X) = \frac{m(X)}{m(Ls)}$ | $m(X)$ : Masse des gelösten Stoffs        |
|                             | $m(Ls)$ : Masse der Lösung                |
|                             | $w(X)$ : Massenanteil des gelösten Stoffs |

Der Massenanteil ist eine dimensionslose Größe, also eine Zahl, die Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Sie kann aus praktischen Gründen als

% (Prozent, =  $10^{-2}$ ), ‰ (promille, =  $10^{-3}$ ) oder ppm (parts per million, =  $10^{-6}$ ) angegeben werden.

| Massenkonzentration $\beta$     |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| $\beta(X) = \frac{m(X)}{V(Ls)}$ | $m(X)$ : Masse des gelösten Stoffs |
|                                 | $V(Ls)$ : Volumen der Lösung       |
|                                 | $\beta(X)$ : Massenkonzentration   |

Die gängigen Einheiten für die Massenkonzentration sind g/L; mg/L; µg/L; ... Die Volumeneinheit ist normalerweise das Liter.

**Achtung!**  $\rho$  nicht mit  $\beta$  verwechseln.

$\rho$  steht für die Dichte eines Reinstoffes oder Gemisches. Dabei kann es sich um die Dichte des Lösungsmittels  $\rho(Lm)$  oder des gelösten Reinstoffes  $\rho(X)$  vor dem Lösen handeln oder auch um die Dichte der fertigen Lösung  $\rho(Ls)$ .

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| $\rho(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$ | $m(X)$ : Masse von X (Reinstoff oder Gemisch) |
|                               | $V(X)$ : Volumen von X                        |
|                               | $\rho(X)$ : Dichte                            |

Gängige Einheiten für die Dichte:

- in der Physik kg/m<sup>3</sup> (SI Einheit)
- in der Chemie g/mL (Flüssigkeiten und Feststoffe) und g/L (Gase)

| Stoffmengenkonzentration $c$ |   |
|------------------------------|---|
| $c(X) = \frac{n(X)}{V(Ls)}$  | $n(X)$ : Stoffmenge des gelösten Stoffs |
|                              | $V(Ls)$ : Volumen der Lösung            |
|                              | $c(X)$ : Stoffmengenkonzentration       |

Die gängigen Einheiten für die Massenkonzentration sind mol/L; mmol/L; µmol/L;... Die Volumeneinheit ist normalerweise das Liter.

## Aufgaben

1. Vervollständigen Sie folgende Tabelle indem Sie die Formel für die Berechnung der Größen der ersten Spalte aus den jeweiligen Größen der folgenden Spalten einsetzen. Falls notwendig sollen  $M(X)$  und  $\rho(Ls)$  verwendet werden.

| Berechnung von: | aus $w(X)$ | aus $c(X)$ | aus $\beta(X)$ |
|-----------------|------------|------------|----------------|
| $w(X)$          | /          | (a)        | (b)            |
| $c(X)$          | (c)        | /          | (d)            |
| $\beta(X)$      | (e)        | (f)        | /              |

2. In 250 mL Kalkwasser sind 215 mg Calciumhydroxid gelöst. Berechnen Sie die Stoffmengen-konzentration der Lösung.

3. Aus 10 mmol/L Kalkwasser werden 10,0 mL pipettiert und in einem 250,0 mL Messkolben mit Wasser aufgefüllt. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Hydroxid-Ionen in der verdünnten Lösung.

4. Berechnen Sie die Stoffmengen- und Massenkonzentration einer 30 %igen Salzsäure (Dichte = 1,14 g/mL).

5. Berechnen Sie welche Masse an Kupfer(II)-sulfatpentahydrat eingewogen werden muss um 50,0 mL einer 1,25 M Kupfer(II)-sulfat-Lösung herzustellen.

6. Welches Volumen Salzsäure (36%,  $\rho = 1,179 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) wird benötigt um 2,0 L 1,5 M Salzsäure herzustellen?

7. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Hydroxid-Ionen eines Barytwassers (Bariumhydroxid-Lösung). In 500 mL Lösung sind 1,425 g reiner Feststoff gelöst.



8. Calciumoxid reagiert mit Wasser zu Calciumhydroxid:  $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)}$

In destilliertem Wasser werden 187 mg Calciumoxid und 374 mg Kaliumhydroxid aufgelöst. Dann wird genügend destilliertes Wasser hinzugefügt bis man 250 mL Lösung erhält.

Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Hydroxid-Ionen des Gemisches.

9. Ein Ammoniakwasser hat einen Massenanteil von 25,3% und eine Stoffmengenkonzentration von 13,5 mol/L. Berechnen Sie die Dichte dieser Lösung.

10. 250,0 g einer konzentrierten Essigsäure enthalten 237,5 g Eisessig ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und die Dichte beträgt 1,060 g/mL. Berechnen Sie den Massenanteil, die Massenkonzentration und die Stoffmengenkonzentration.

11. Kreuzen Sie die zutreffende Antwort an. Nur eine ist Antwort ist korrekt.

a. Ein Massenanteil von  $w = 0,000071$  entspricht einem Massenanteil von:

- ☐ A 0,071 %
- ☐ B 0,0071 ‰
- ☐ C 71 ppm (parts per million)
- ☐ D 0,71 %

b. Eine Salpetersäure ( $c = 0,025 \text{ M}$ ) entspricht einer Massenkonzentration:

- ☐ A  $\beta$  von 1,575 g/L
- ☐ B  $\beta$  von 1,575 g/mL
- ☐ C  $\beta$  von 1,757 g/L
- ☐ D  $M_k$  von 1,575 g/L

c. Ein Kalkwasser ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) entspricht einer Massenkonzentration an Hydroxid-Ionen von:

- ☐ A 1,8525 mg/L
- ☐ B 0,85 mg/L
- ☐ C 0,425 mg/L
- ☐ D 0,85 g/L

d. Ein Ammoniakwasser ( $w = 20 \text{ %}$ ;  $\rho = 0,925 \text{ g/mL}$ ) entspricht einer Stoffmengenkonzentration von:

- ☐ A  $\approx 1,2 \text{ mol/L}$
- ☐ B  $\approx 54 \text{ mol/L}$
- ☐ C  $\approx 11 \text{ mol/L}$
- ☐ D  $\approx 11 \text{ mol/cm}^3$

e. Die Stoffmengenkonzentration an Nitrat-Ionen in einem Gemisch aus 100 mL Natriumnitrat 0,1 M und 300 mL Magnesiumnitrat 0,3 M beträgt:

- ☐ A 0,2 mol/L
- ☐ B 0,4 mol/L
- ☐ C 0,25 mol/L
- ☐ D 0,475 mol/L

## Säure-Base-Reaktionen

### 3 Säure-Base-Reaktionen als Protonenübergänge

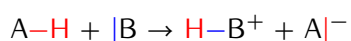
#### 3.1 Säuren und Basen nach Brønsted

Säuren geben Protonen ab (Protonendonatoren).

Basen nehmen Protonen auf (Protonenakzeptoren).

#### 3.2 Protolysen und Protonenübergänge

Bei Protolysen oder Säure-Base Reaktionen werden Protonen von Säuren auf Basen übertragen. (Protonenübergänge).



Beim Protonenübergang wird die **kovalente Bindung am H-Atom der Säure** gespalten und zum **freien Elektronenpaar**. Durch den Abgang des positiv geladenen Protons wird die Ladung um eine Elementarladung vermindert. Das **freie Elektronenpaar der Base** bildet eine **kovalente Bindung mit dem H-Atom**. Die Aufnahme des Protons erhöht die Ladung um eine Elementarladung.

#### Beispiele

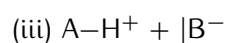
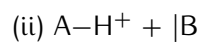
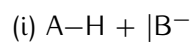
(i) Chlorwasserstoff und Wasser

(ii) Ammoniak und Wasser

(iii) Chlorwasserstoff und Ammoniak

## Aufgaben

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Protolysen für folgende allgemeine Formeln für Säuren und Basen. Achten Sie dabei auf die richtige Zuordnung der Ladungen.



2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen folgender Protolysen zuerst mit Summenformeln und dann mit Strukturformeln und geschwungenen Pfeilen um die Protonenübergänge zu verdeutlichen.

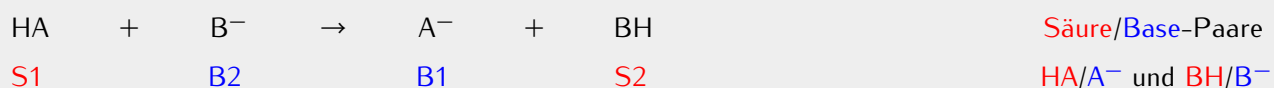
(i) Schwefelwasserstoff(g) als Säure und Wasser als Base

(ii) Hydrogensulfid als Säure und Wasser als Base

(iii) Blausäure (HCN(g)) und Ammoniak(g)

### 3.3 Korrespondierende Säure-Base-Paare

Wenn eine Säure ein Proton abgibt bildet der Säurerest die korrespondierende Base. Wenn eine Base ein Proton aufnimmt wird die korrespondierende Säure gebildet. Es sind also immer zwei Säure/Base-Paare an einer Protolyse beteiligt.



#### Aufgaben

1. Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit den chemischen Formeln der korrespondierenden Säuren bzw. Basen.

| Säure           | Base             | Säure                          | Base                             | Säure  | Base                           |
|-----------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|
| HI              |                  | HCOOH                          |                                  |  | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|                 | NH <sub>3</sub>  |                                | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> |  | Cl <sup>-</sup>                |
| NH <sub>3</sub> |                  | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |                                  | HClO   |                                |
|                 | H <sub>2</sub> O |                                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>    | CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> |                                |

2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen in wässriger Lösung (das zuerst angegebene Teilchen reagiert als Säure). Geben Sie beide an der Reaktion beteiligten Säure-Base-Paare an.

(i) Salpetersäure + Sulfat-Ion

(ii) Ammonium-Ion + Sulfid-Ion

(iii) Hydrosulfid-Ion + Hydroxid-Ion

(iv) Schwefelwasserstoff + Acetat-Ion

(v) Hydrogencarbonat-Ion + Hypochlorit-Ion ( $\text{ClO}^-$ )

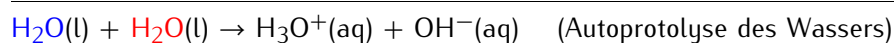
(vi) Hydrogenphosphat-Ion + Ammoniak

### 3.4 Ampholyte

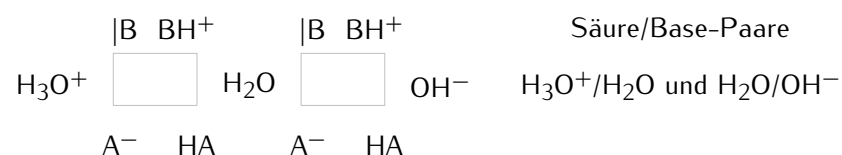
Ampholyte oder amphotere Teilchen verhalten sich je nach Reaktionspartner als Säure oder als Base.

#### Beispiel

Wasser als Säure und Base



$\text{H}_2\text{O}$  kann sowohl Protonen abgeben (Säurecharakter) wie auch aufnehmen (Basecharakter). Wasser ist ein Ampholyt.



In wässrigen Lösungen ist  $\text{H}_3\text{O}^+$  die stärkste mögliche Säure und  $\text{OH}^-$  die stärkste mögliche Base. In wässriger Lösung ist ein Teilchen dann ein Ampholyt, falls es sowohl mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  wie auch mit  $\text{OH}^-$  reagieren kann.

### Aufgaben

1. Bestimmen und begründen Sie welche der folgenden Teilchen in wässriger Lösung amphoter sind. Formulieren Sie jeweils die möglichen Reaktionen mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ .

(i) Carbonat-Ion

(ii) Phosphit-Ion

(iii) Hydrogensulfid-Ion

(iv) Hydrogensulfit-Ion

2. Beim Auflösen von Natriumhydrogencarbonat in Wasser, bildet sich eine alkalische Lösung. Beim Auflösen von Natriumhydrogensulfat in Wasser, bildet sich eine saure Lösung. Deuten Sie die beschriebenen Beobachtungen.

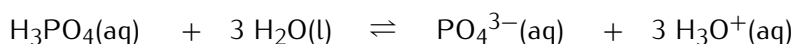
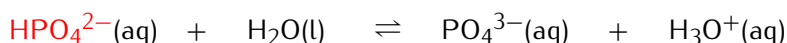
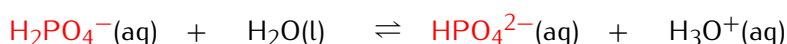
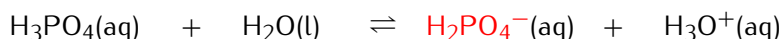
### 3.5 Mehrwertige oder mehrprotonige Säuren

Mehrwertige oder mehrprotonige Säuren enthalten mehrere Wasserstoffatome, welche stufenweise als Protonen abgegeben werden können. Mehrwertige Basen können stufenweise mehrere Protonen annehmen.

Während die erste Protolyse mit Wasser als Base je nach Säure noch vergleichsweise leicht erfolgt, wird die Abspaltung von weiteren Protonen in Wasser immer schwieriger. Ein geringerer Anteil der Säure wird umgesetzt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

#### Beispiele

##### (i) Phosphorsäure in Wasser



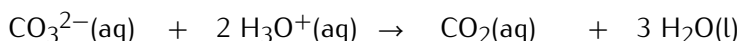
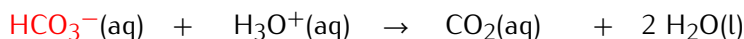
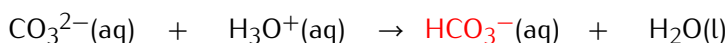
##### (ii) Natriumcarbonat-Lösung mit Salzsäure

Natriumcarbonat ist eine ionische Verbindung.

Lösungsgleichung:  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

Salzsäure ist eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff.  $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ .

Die Protolyse findet zwischen Oxonium- und Carbonat-Ionen statt.



#### Aufgaben

1. Formulieren Sie die Gleichungen für die schrittweise Protolyse von Schwefelsäure in Wasser mit Gesamtgleichung (erste Protolyse vollständig und zweite Protolyse als Gleichgewicht).

2. Formulieren sie die schrittweise Protolyse von Natriumphosphat mit Salzsäure.

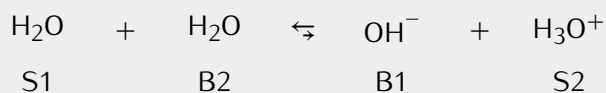


## 4 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert

### 4.1 Das Ionenprodukt des Wassers

Reines Wasser leitet geringfügig den elektrischen Strom. In reinem Wasser müssen Ionen vorhanden sein. Diese Ionen entstehen bei der Autoprotolyse des Wassers.

Wasser reagiert als Ampholyt sowohl als Säure als auch als Base (Autoprotolyse). Dabei entstehen Oxonium- und Hydroxid-Ionen.



Das Gleichgewicht liegt sehr stark auf Seite des Wassers.

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  entspricht im Gleichgewicht

$$K = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Von der Konzentration des Lösungsmittels Wasser wird angenommen, dass sie konstant ist. So kann eine neue Konstante, das Ionenprodukt des Wassers definiert werden.

$$K_W = K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Das Ionenprodukt des Wassers ist das Produkt der Konzentrationen der Oxonium-Ionen und der Hydroxid-Ionen im Gleichgewicht und die Gleichgewichtskonstante Für die Autoprotolyse in wässrigen Lösungen gilt

$$K_W = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \quad \text{bei } 25^\circ \text{C}$$

### Aufgaben

1.  $K_W$  hängt ausschließlich von der Temperatur ab und beträgt bei  $\theta = 25^\circ \text{C}$  für alle wässrigen Lösungen  $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ . Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen in reinem Wasser.

2. Die Oxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen-Konzentrationen sind voneinander abhängig. Ausgehend vom Ionenprodukt des Wassers berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen der Oxonium- und der Hydroxid-Ionen. Zeigen Sie welcher Zusammenhang besteht zwischen den Stoffmengenkonzentrationen der Oxonium- und Hydroxid-Ionen in wässrigen Lösungen besteht.

3. Formulieren Sie die Autoprotolyse von Schwefelsäure und berechnen Sie die Konzentration von Hydrogensulfat in reiner Schwefelsäure. Das Ionenprodukt der Schwefelsäure beträgt  $10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ .

## 4.2 pH, pOH und $pK_W$ -Werte

Der pH-Wert entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der Oxonium-Ionenkonzentration. Er ist sowohl ein Maß für die Konzentration der Oxonium-Ionen als auch für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Auf die gleiche Weise sind pOH-Wert und der  $pK_W$ -Wert definiert.

$$\text{pOH} = -\log\left(\frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) \quad c(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{p}K_W = -\log\left(\frac{K_W}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}\right) \quad K_W = 10^{-\text{p}K_W} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

pH und pOH sind veränderlich. In der Summe ergeben Sie aufgrund des Autoprotolysegleichgewichts des Wassers bei einer Temperatur von  $\theta = 25^\circ\text{C}$  für alle wässrigen Lösungen 14.

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

### Aufgaben


1. Ausgehend vom Ionenprodukt des Wassers, zeigen Sie welche Beziehung zwischen pH und pOH besteht.
2. Der pH von Blut beträgt beim gesunden Menschen 7,4. Berechnen Sie die Konzentrationen der Oxonium- und Hydroxid-Ionen.

## 4.3 pH-Skala für wässrige Lösungen

### Neutrale, saure und basische Lösungen

|         |  |   |   |
|---------|--|---|---|
| Neutral | $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7}$ $\text{pH} = 7$ | $c(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ $\text{pOH} = 7$ |
| Sauer   | $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}_3\text{O}^+)$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7}$ $\text{pH} < 7$ | $c(\text{OH}^-) < 10^{-7}$ $\text{pOH} > 7$ |
| Basisch | $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_3\text{O}^+)$ | $c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7}$ $\text{pH} > 7$ | $c(\text{OH}^-) > 10^{-7}$ $\text{pOH} < 7$ |

## pH-Skala

|  |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                       |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|  |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                       |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| pH   | 0  | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                     | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13                | 14                |
| pOH  | 14   | 13                | 12                | 11                | 10                | 9                 | 8                 | 7                 | 6                     | 5                 | 4                 | 3                 | 2                 | 1                 | 0                 |
| pK <sub>W</sub>  | 14   | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                    | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                | 14                |
| $\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ | 1  | 0,1               | 0,01              | 10 <sup>-3</sup>  | 10 <sup>-4</sup>  | 10 <sup>-5</sup>  | 10 <sup>-6</sup>  | 10 <sup>-7</sup>  | 10 <sup>-8</sup>      | 10 <sup>-9</sup>  | 10 <sup>-10</sup> | 10 <sup>-11</sup> | 10 <sup>-12</sup> | 10 <sup>-13</sup> | 10 <sup>-14</sup> |
| $\frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$          | 10 <sup>-14</sup>  | 10 <sup>-13</sup> | 10 <sup>-12</sup> | 10 <sup>-11</sup> | 10 <sup>-10</sup> | 10 <sup>-9</sup>  | 10 <sup>-8</sup>  | 10 <sup>-7</sup>  | 10 <sup>-6</sup>      | 10 <sup>-5</sup>  | 10 <sup>-4</sup>  | 10 <sup>-3</sup>  | 0,01              | 0,1               | 1                 |
| $\frac{K_W}{\text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}}$                   | 10 <sup>-14</sup>  | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup>     | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-14</sup> |
| Lösung   | ⇐ zunehmend sauer ⇐  |                   |                   |                   |                   |                   |                   | neutral           | ⇒ zunehmend basisch ⇒ |                   |                   |                   |                   |                   |                   |

## Aufgaben

1. Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit Werten oder Bereichen für die entsprechenden Größen und geben Sie an ob die Lösungen neutral, sauer oder basisch sind.

| pH   | pOH   | $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ | $c(\text{OH}^-)$ | Lösung  |
|------|-------|---------------------------|------------------|---------|
| 12,5 |       |                           |                  |         |
|      | 12,5  |                           |                  |         |
|      |       | 0,0045 mol/L              |                  |         |
| -0,2 |       |                           |                  |         |
|      | < 5,5 |                           |                  |         |
|      |       |                           |                  | basisch |
|      |       |                           | 0,012 mol/L      |         |
| 14,2 |       |                           |                  |         |
|      |       |                           |                  | neutral |
|      |       | $10^{-9,5}$ mol/L         |                  |         |

2. Berechnen Sie den pH-Wert von reinem Wasser bei 10°C und bei 80°C. ( $pK_W(10\text{ °C}) = 14,53$ ;  $K_W(80\text{ °C}) = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ )

## 5 Die Stärke von Säuren und Basen

### 5.1 Starke, schwache und sehr schwache Säuren

*Versuch* Die pH-Werte drei verschiedener wässriger Lösungen gleicher Konzentration werden mit einem kalibriertem pH-Meter oder gegebenenfalls Indikatorpapier bestimmt.

|       | Lösung     | c                                     | pH |
|-------|------------|---------------------------------------|----|
| (i)   | Salzsäure  | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |    |
| (ii)  | Ethansäure | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |    |
| (iii) | Ethanol    | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |    |

Der pH-Wert der Salzsäure-Lösung ist \_\_\_\_\_ als der der Ethansäure-Lösung. Der pH-Wert der Ethanol-Lösung ist \_\_\_\_\_.

Erklärungen

(i) Der pH-Wert entspricht einer Oxonium-Ionen-Konzentration von ungefähr  $0,1 \text{ mol/L}$  also der Ausgangskonzentration der Salzsäure.

|       | HCl(aq)                               | + | H <sub>2</sub> O(l) | → | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)                    | + | Cl <sup>-</sup> (aq)                |
|-------|---------------------------------------|---|---------------------|---|---|---|-------------------------------------|
| $c_0$ | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |   |                     |   | $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0^*$ |   | $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|       | -x                                    |   |                     |   | +x  |   | +x                                  |
| c     |                                       |   |                     |   | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$                 |   |                                     |

\* Die Ausgangskonzentration der Oxonium-Ionen von  $10^{-7} \text{ mol/L}$  ist so gering, dass sie für die Berechnungen in Anbetracht der viel höheren Konzentration am Ende mit 0 gleichgesetzt werden kann.

Die Auswertung ergibt für x  $0,1 \text{ mol/L}$ . Folglich ist die Protolyse vollständig. Alle HCl-Moleküle haben mit Wasser zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen (der stärksten im Wasser möglichen Säure, nivellierender Effekt des Wassers) und einem Rest-Ion reagiert.

Säuren die mit Wasser eine vollständige Protolyse eingehen werden als starke Säuren bezeichnet.

(ii) Der pH-Wert entspricht einer Oxonium-Ionen-Konzentration von ungefähr  $0,001 \text{ mol/L}$ . Diese ist viel geringer als jene der Essigsäure.

|       | CH <sub>3</sub> COOH(aq)              | + | H <sub>2</sub> O(l) | ⇌ | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)                    | + | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq) |
|-------|---------------------------------------|---|---------------------|---|---|---|---------------------------------------|
| $c_0$ | $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |   |                     |   | $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0^*$ |   | $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   |
|       | -x                                    |   |                     |   | +x  |   | +x                                    |
| c     |                                       |   |                     |   | $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$               |   |                                       |

\* Auch für die Essigsäure gilt, dass die Ausgangskonzentration der Oxonium-Ionen von  $10^{-7} \text{ mol/L}$  für die Berechnungen in Anbetracht der viel höheren Konzentration am Ende mit 0 gleichgesetzt werden kann.

Die Auswertung ergibt für x ungefähr  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Folglich ist die Protolyse unvollständig. Nur ein Teil, etwa ein Hundertstel der Essigsäure-Moleküle, sind zu Acetat umgesetzt.

Säuren die mit Wasser eine unvollständige Protolyse eingehen, bei der sich ein Gleichgewicht einstellt, werden als schwache Säuren bezeichnet.

(iii) Der pH-Wert entspricht einer Oxonium-Ionen-Konzentration von  $10^{-7}$  mol/L und damit der Konzentration in reinem Wasser.

|       | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$ | + | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$         | + | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-(\text{aq})$ |
|-------|--|---|--------------------------------|----------------------|---|---|---|
| $c_0$ | $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$          |   |                                |                      | $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} *$ |   | $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$             |
|       | $-x$   |   |                                |                      | $+x$                                      |   | $+x$  |
| $c$   |  |   |                                |                      | $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   |   |   |

\* Die Ausgangskonzentration kann nicht vernachlässigt werden.

Die Konzentration an Oxonium-Ionen bleibt unverändert. Es findet keine Protolyse statt. Alkohol reagiert nicht als Säure mit Wasser.

Säuren, die mit Wasser keine Protolyse eingehen, werden als sehr schwache Säuren bezeichnet. Diese Stoffe werden in wässriger Lösung nicht als Säuren betrachtet.

## 5.2 Starke, schwache und sehr schwache Basen

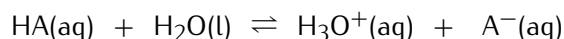
Die Definitionen von starken, schwachen und sehr schwachen Basen beruhen auf der Protolyse mit Wasser analog zu denen der Säuren.

- Sehr schwache Base  
Eine starke Säure wie Salzsäure  $\text{HCl}(\text{aq})$  protolysiert vollständig in Wasser, die korrespondierende Base  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  ist eine sehr schwache Base, welche keine Reaktion mit Wasser eingeht.
- Schwache Base  
Eine schwache Säure wie Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$  protolysiert teilweise in Wasser, die korrespondierende Base  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  ist eine schwache Base. Ein Salz dieser Base geht nur teilweise eine Reaktion mit Wasser ein.
- Starke Base  
Eine sehr schwache Säure wie Ethanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$  geht keine Reaktion mit Wasser ein, die korrespondierende Base  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-(\text{aq})$  ist eine sehr starke Base, welche eine vollständige Reaktion mit Wasser eingeht.

| Protolyse mit Wasser | korrespondierendes Säure-Base-Paar |              | Protolyse mit Wasser |
|----------------------|------------------------------------|--------------|----------------------|
|                      | Säure                              | Base         |                      |
| vollständig          | stark                              | sehr schwach | keine                |
| Gleichgewicht        | schwach                            | schwach      | Gleichgewicht        |
| keine                | sehr schwach                       | stark        | vollständig          |

### 5.3 Die Säurekonstante von schwachen Säuren

Gleichung der Protolyse einer schwachen Säure HA in Wasser:



$K_S$  ist die Gleichgewichtskonstante für die Protolyse einer schwachen Säure mit Wasser und hängt ausschließlich von der Temperatur und der betrachteten Säure ab. Sie ist ein Maß für die Stärke der Säure. Im Gleichgewicht entspricht sie dem Ausdruck:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Analog zum pH-Wert wird der  $\text{p}K_S$ -Wert definiert:

$$\text{p}K_S = -\log\left(\frac{K_S}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}\right) \quad \Leftrightarrow \quad K_S = 10^{-\text{p}K_S} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

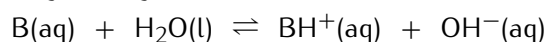
#### Aufgaben

1. Geben Sie die Gleichung der Protolyse der schwachen Säure  $\text{BH}^+$  an. Stellen Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K$  auf. Erklären Sie, wie man von  $K$  ausgehend, den Ausdruck für die Säurekonstante  $K_S$  aufstellen kann.

2. Ordnen Sie folgende Säuren nach steigender Säurestärke: Ameisensäure ( $\text{p}K_S = 3,75$ ); Blausäure ( $\text{p}K_S = 9,40$ ); Flusssäure ( $K_S = 7,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ); Essigsäure ( $K_S = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ).

### 5.4 Die Basekonstante von schwachen Basen

Allgemein gilt für eine schwache Base B:



$K_B$  ist die Gleichgewichtskonstante für die Protolyse einer schwachen Base mit Wasser und hängt ausschließlich von der Temperatur und der betrachteten Base ab. Sie ist ein Maß für die Stärke der Base. Im Gleichgewicht entspricht sie dem Ausdruck:

$$K_B = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

Der  $pK_B$ -Wert ist definiert als:

$$pK_B = -\log\left(\frac{K_B}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}\right) \quad \Leftrightarrow \quad K_B = 10^{-pK_B} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Stärkere Basen haben einen geringeren  $pK_B$ -Wert als schwächere Basen.

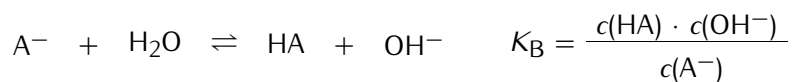
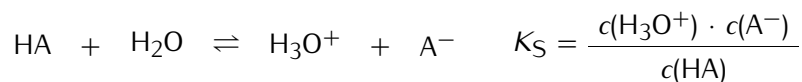
### Aufgaben

1. Geben Sie die Gleichung der Protolyse der schwachen Base  $B^-$  an. Stellen Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K$  auf. Erklären Sie, wie man von  $K$  ausgehend, den Ausdruck für die Basekonstante  $K_B$  aufstellen kann.

2. Ordnen Sie folgende Basen nach absteigender Basenstärke: Anilin ( $pK_B = 9,42$ ); Fluorid ( $pK_B = 10,83$ ); Acetat ( $K_B = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ ); Sulfat ( $K_B = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$ ).

### 2.3.6 Beziehung zwischen $pK_S$ und $pK_B$

Die Säure- und Basenstärke eines korrespondierenden Säure-Base Paares sind voneinander abhängig. Je stärker die Säure umso schwächer ist die korrespondierende Base. Es gibt also eine Beziehung zwischen  $K_S$  und  $K_B$ .



$$K_S \cdot K_B = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \cancel{c(\text{A}^-)}}{c(\text{HA})} \cdot \frac{\cancel{c(\text{HA})} \cdot c(\text{OH}^-)}{\cancel{c(\text{A}^-)}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$$

$$K_S \cdot K_B = K_w$$

$$pK_S + pK_B = pK_W$$

Ausschließlich für korrespondierende Säuren und Basen gilt

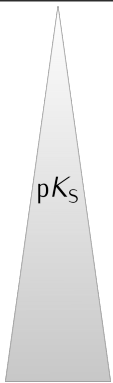
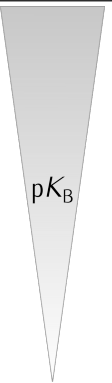
$$pK_S + pK_B = pK_W$$

Stärkere Säuren haben schwächere korrespondierende Basen.



### Aufgabe

Butansäure oder Buttersäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , ist eine farblose, sehr bewegliche und wasserlösliche Flüssigkeit. Sie ist verantwortlich für den unangenehmen Geruch von Erbrochenem oder ranziger Butter. Ihr  $\text{p}K_S$ -Wert beträgt 4,82. Geben Sie die Formel der korrespondierenden Base an und berechnen Sie ihre Basekonstante.

| $\text{p}K_S$  | Säure  | korrespondierende Base  | $\text{p}K_B$  |
|--|--|---|--|
|  | starke Säuren,<br>vollständige Protolyse   | sehr schwache Basen,<br>keine Protolyse   |  |
|  | $\text{H}_3\text{O}^+$   | $\text{H}_2\text{O}$  |  |
|  | schwache Säuren,<br>unvollständige Protolyse,<br>Bildung eines Gleichgewichts<br><br>Je kleiner $\text{p}K_S$ desto<br>- stärker die Säure<br>- schwächer die korrespondierende Base<br>- größer $\text{p}K_B$ | schwache Basen,<br>unvollständige Protolyse,<br>Bildung eines Gleichgewichts<br><br>Je kleiner $\text{p}K_B$ desto<br>- stärker die Base<br>- schwächer die korrespondierende Säure<br>- größer $\text{p}K_S$ |  |
|  | $\text{H}_2\text{O}$   | $\text{OH}^-$   |  |
|  | sehr schwache Säuren,<br>keine Protolyse   | starke Basen,<br>vollständige Protolyse   |  |

### Aufgaben

1. Welche Teilchen liegen in den folgenden wässrigen Lösungen vor? Geben Sie jedesmal die Protolyse-, bzw. Lösungsgleichung an.

a) Salzsäurelösung

b) Essigsäure

c) Formiat-Ion

d) Natronlauge

e) Ammoniaklösung

f) Calciumoxid

2 . Eine Propansäurelösung hat einen pH-Wert von 2,59, die Ausgangskonzentration beträgt  $c_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{aq})) = 0,50 \text{ mol/L}$ . Geben Sie die Protolysegleichung an und berechnen Sie  $K_S$  und  $pK_S$ .

## 6 Berechnung des pH-Wertes von Lösungen

### 6.1 Lösungen starker Säuren

Für starke Säuren ist die Protolyse mit Wasser als Base vollständig. Die ganze Säure wird in Säurerest und Oxonium-Ionen umgesetzt. Die Konzentration der Oxonium-Ionen entspricht der Ausgangskonzentration  $c_0$  der starken Säure HA.

|        | HA(aq)             | + H <sub>2</sub> O(l) | → | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)                    | + | A <sup>-</sup> (aq)   |
|--------|--------------------|-----------------------|---|---|---|-----------------------|
| Anfang | $c_0$              |                       |   | $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0^*$ |   | 0                     |
|        | - $c_0$            |                       |   | + $c_0$   |   | + $c_0$               |
| Ende   | $c(\text{HA}) = 0$ |                       |   | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0$                       |   | $c(\text{A}^-) = c_0$ |

\* Zur Vereinfachung der Berechnung wird die Autoprotolyse des Wassers nicht mit einbezogen.

Lösungen starker Säuren mit vollständiger Protolyse.

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

$$\text{pH} = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log(c_0)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird  $-\log\left(\frac{x}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right)$  als  $-\log(x)$  angeschrieben

( $x = \text{Zahlenwert}$ ), aus  $\text{pH} = -\log\left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right)$  wird  $\text{pH} = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+))$

#### Aufgaben

Geben Sie jeweils die Protolysegleichung an und berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

(a) Perchlorsäure-Lösung 0,010 M;

(b) Salzsäure 2,0 M;

(c) 250 mL einer Salzsäure in der 1,42 g Chlorwasserstoff gelöst sind.

## 6.2 Lösungen schwacher Säuren

Für schwache Säuren ist die Protolyse mit Wasser als Base unvollständig. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Konzentration der Oxonium-Ionen entspricht nicht der Ausgangskonzentration der Säure. Die Berechnung des pH-Wertes bedingt dass die Säurekonstante oder  $pK_S$  der Säure bekannt ist.

|               | HA(aq)                   | + H <sub>2</sub> O(l) | $\rightleftharpoons$ | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) | + A <sup>-</sup> (aq) |
|---------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Anfang        | $c_0$                    |                       |                      | $\approx 0^*$                      | 0                     |
|               | $-x$                     |                       |                      | $+x$                               | $+x$                  |
| Gleichgewicht | $c(\text{HA}) = c_0 - x$ |                       |                      | $c(\text{H}_3\text{O}^+) = x^*$    | $c(\text{A}^-) = x$   |

\* Zur Vereinfachung der Berechnung wird die Autoprotolyse des Wassers nicht mit einbezogen.

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

In den meisten Fällen kann davon ausgegangen werden, dass nur ein geringer Anteil der Säure reagiert. Also  $x \ll c_0$ . und folglich  $c(\text{HA}) = c_0 - x = c_0$ . (zweite Vereinfachung)

$$K_S = \frac{x^2}{c_0}$$

$$x^2 = K_S \cdot c_0$$

$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

Der pH-Wert kann nun berechnet werden:  $\text{pH} = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+))$

Oder alternativ direkt aus den  $pK_S$ -Werten.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = (K_S \cdot c_0)^{\frac{1}{2}} \quad | -\log()$$

$$-\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log(K_S \cdot c_0)^{\frac{1}{2}} \quad \log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b); \quad \log(a)^b = b \cdot \log(a);$$

$$-\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\frac{1}{2} \log(K_S) - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

Lösungen schwacher Säuren mit unvollständiger Protolyse.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0} \quad \text{und} \quad \text{pH} = -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+))$$

oder

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

### Aufgabe

Geben Sie jeweils die pH-relevante Protolysegleichung an. Berechnen Sie dann den pH-Wert der Lösung.

(a) Ameisensäure 0,010 M;

(b) Blausäure-Lösung mit 2,025 g Cyanwasserstoff in 100 mL Lösung;

(c) Salpetrige Säure ( $\beta = 17,25$  g/L).

### 6.3 Lösungen starker Basen

Genau wie starke Säuren gehen starke Basen eine vollständige Protolyse mit Wasser ein.

|        | B(aq)           | + | H <sub>2</sub> O(l) | → | OH <sup>-</sup> (aq)                      | + | BH <sup>+</sup> (aq)                 |
|--------|-----------------|---|---------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| Anfang | c <sub>0</sub>  |   |                     |   | 10 <sup>-7</sup> mol·L <sup>-1</sup> ≈ 0* |   | 0                                    |
|        | -c <sub>0</sub> |   |                     |   | +c <sub>0</sub>                           |   | +c <sub>0</sub>                      |
| Ende   | c(B) = 0        |   |                     |   | c(OH <sup>-</sup> ) = c <sub>0</sub>      |   | c(BH <sup>+</sup> ) = c <sub>0</sub> |

Lösungen starker Basen mit vollständiger Protolyse.

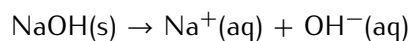
$$c(\text{OH}^-) = c_0$$

$$\text{pOH} = -\log(c(\text{OH}^-)) = -\log(c_0)$$

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

Bemerkung

Für Hydroxide wird dieselbe Formel zur Berechnung des pH-Wertes verwendet. Es findet jedoch keine Protolyse mit Wasser als Base statt. Die Hydroxide werden lediglich gelöst.



$$c(\text{OH}^-) = c_0(\text{NaOH})$$

#### Aufgaben

Geben Sie jeweils die Lösungsgleichung an. Berechnen Sie dann den pH-Wert der Lösung.

(a) Kalilauge 0,050 M;

(b) Natronlauge mit 3,92 g Natriumhydroxid in 250 mL Lösung;

(c) 500 mL Barytwasser, hergestellt mit 5,02 g Bariumhydroxidooctahydrat.

## 6.4 Lösungen schwacher Basen

Unvollständige Protolyse der schwachen Base B mit Bildung eines Gleichgewichts.

|               | B(aq)                     | + H <sub>2</sub> O(l) | ⇌ | OH <sup>-</sup> (aq)     | + BH <sup>+</sup> (aq)  |
|---------------|---------------------------|-----------------------|---|--------------------------|-------------------------|
| Anfang        | c <sub>0</sub>            |                       |   | ≈ 0*                     | 0                       |
|               | -x                        |                       |   | +x                       | +x                      |
| Gleichgewicht | c(B) = c <sub>0</sub> - x |                       |   | c(OH <sup>-</sup> ) = x* | c(BH <sup>+</sup> ) = x |

\* Zur Vereinfachung der Berechnung wird die Autoprotolyse des Wassers nicht mit einbezogen (erste Vereinfachung).

$$K_B = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

In den meisten Fällen kann davon ausgegangen werden, dass nur ein geringer Anteil der Base reagiert. Also  $x \ll c_0$ . und folglich  $c(\text{B}) = c_0 - x = c_0$  (zweite Vereinfachung).

$$K_B = \frac{x^2}{c_0} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0}$$

Der pOH-Wert kann nun berechnet werden:  $\text{pOH} = -\log(c(\text{OH}^-))$

Oder alternativ direkt aus den pK<sub>B</sub>-Werten.

$$c(\text{OH}^-) = (K_B \cdot c_0)^{\frac{1}{2}} \quad | -\log()$$

$$-\log(c(\text{OH}^-)) = -\log(K_B \cdot c_0)^{\frac{1}{2}} \quad \log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b); \quad \log(a)^b = b \cdot \log(a);$$

$$-\log(c(\text{OH}^-)) = -\frac{1}{2} \log(K_B) - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log(c_0)$$

Lösungen schwacher Basen mit unvollständiger Protolyse.

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0} \quad \text{und} \quad \text{pOH} = -\log(c(\text{OH}^-))$$

oder

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log(c_0)$$

mit

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



### Aufgabe

Geben Sie die Protolysegleichung an und berechnen Sie den pH-Wert einer Formiat-Lösung der Konzentration 0,100 mol/L.

## 6.5 Ausgangskonzentration und analytische Konzentration

Die Stoffmengenkonzentration einer Säure (zum Beispiel) welche auf dem Etikett einer Säurelösung angegeben ist, entspricht nicht der tatsächlichen Konzentration an Säure, sondern der Anfangskonzentration, die aufgrund der Herstellung dieser Lösung berechnet wird.

Diese Konzentration wird auch als analytische Konzentration bezeichnet, da eine titrimetrische Bestimmung der Säure die Ausgangskonzentration ergibt.

## 6.6 Sehr schwache Säuren und sehr schwache Basen

Sehr schwache Säuren gehen keine Protolyse mit Wasser als Base ein. Sehr schwache Basen gehen keine Protolyse mit Wasser als Säure ein. Sie haben keinen Einfluss auf den pH-Wert.

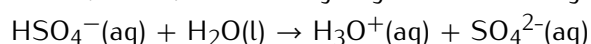
Wenn also keine anderen Protolysen in wässriger Lösung stattfinden sind die Lösungen sehr schwacher Säuren bzw. Basen neutral.

Zum Beispiel könnte eine sehr schwache Base aber als Säure reagieren.

### Beispiel 1

$\text{HSO}_4^-$  ist eine sehr schwache Base. Das Hydrogensulfat-Ion reagiert nicht mit Wasser als Base.  $\text{HSO}_4^-$  ist aber auch eine schwache Säure  $\text{p}K_S = 1,92$  und reagiert mit Wasser als Säure und hat somit sehr wohl einen Einfluss auf den pH-Wert. Die Lösung ist sauer.

Eine 0,10 mol/L Natriumhydrogensulfat -Lösung hat einen pH von:



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0} = \sqrt{10^{-1,92} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(0,035) = 1,5$$

Oder eine sehr schwache Säure könnte als Base reagieren.

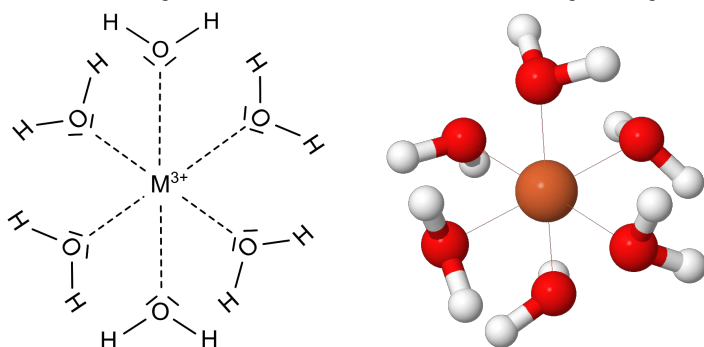
### Beispiel 2

$\text{NH}_3$  ist somit eine sehr schwache Säure da die konjugierte Base, das Amid,  $\text{NH}_2^-$ , eine starke Base ist. Eine Ammoniaklösung ist aber nicht neutral, da Ammoniak selbst eine schwache Base ist. Die Lösung ist alkalisch.

## 6.7 Salze

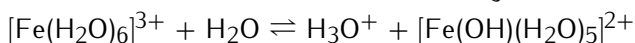
Salze sind ionische Verbindungen (enthalten Metallkationen oder Ammonium). In wässriger Lösung liegen diese als hydratisierte Ionen vor. Die Kationen und Anionen in Lösung können als Säuren oder Basen reagieren. Deshalb sollte bei Berechnungen von pH-Werten von Salzlösungen immer zuerst eine Lösungsgleichung formuliert werden um aufzuzeigen welche Ionen in welchem stöchiometrischen Verhältnis vorliegen. Welche Ionen als Säuren oder Basen reagieren ist in der Regel aus der  $pK_S$ -Tabelle ersichtlich.

- Säurereste starker Säuren sind sehr schwache Basen. Zum Beispiel Chlorid.
- Die konjugierten Säuren starker Basen sind sehr schwache Säuren. Zum Beispiel Ethanol.
- Hydratisierte Kationen der Alkalimetalle  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und der Erdalkalimetalle  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  fast keinen Einfluß auf den pH-Wert haben.
- Die Kationen vieler Übergangsmetalle und Aluminium bilden mitunter Komplexe mit Wasser. Bei Komplexen sind zwischen Metall-Kation (Zentralteilchen) und Wassermolekülen (Liganden) stärkere Wechselwirkungen entstanden welche als Bindungen angesehen werden.



Für  $M = \text{Fe}$ :  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und für  $M = \text{Al}$ :  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Aufgrund der hohen Ladung der Metallkationen sind die als Liganden gebundenen Wassermoleküle stärkere Säuren als Wasser. Es kommt zur Protolyse zwischen Komplex und Wasser.



### 6.7.1 Kation als Säure, Anion als sehr schwache Base

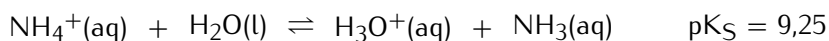
#### Beispiel

Ammoniumchlorid ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$ )

Lösungsgleichung

| $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ | $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ | $\text{NH}_4^+(\text{aq})$      | + | $\text{Cl}^-(\text{aq})$              |
|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------------|
| $c_0$                     |                                    | 0                               |   | 0                                     |
| 0                         |                                    | $c_0$                           |   | $c_0$                                 |
|                           |                                    | schwache Säure<br>$pK_S = 9,25$ |   | sehr schwache Base<br>keine Protolyse |

Durch das Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser wird die schwache Säure  $\text{NH}_4^+$  freigesetzt, welche dann eine unvollständige Protolyse eingeht:

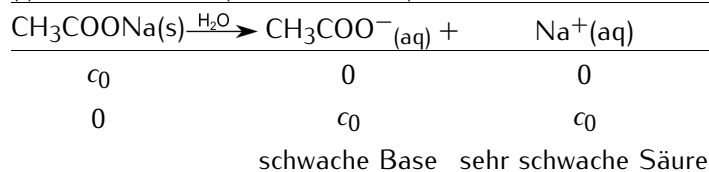


$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_S - \frac{1}{2} \log(c_0) = \frac{1}{2} \cdot 9,25 - \frac{1}{2} \cdot \log(0,025) = 5,4$$

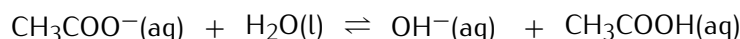
### 6.7.2 Anion als Base, Alkali-/Erdalkali-Metall-Kation

#### Beispiele

(i) Natriumacetat ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ )

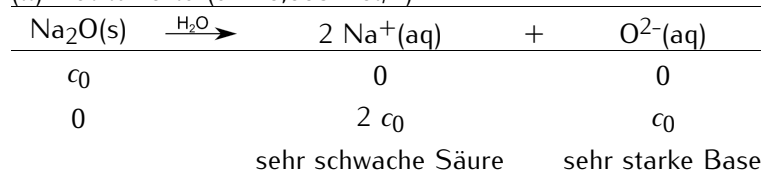


Durch das Auflösen von Natriumacetat in Wasser wird die schwache Base  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  freigesetzt ( $\text{p}K_B = 9,25$ ), welche dann eine unvollständige Protolyse eingeht:

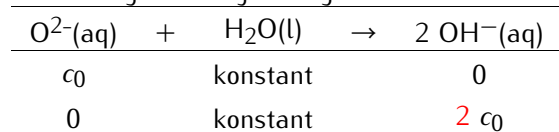


$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \log(c_0) = 14 - \frac{1}{2} \cdot 9,25 + \frac{1}{2} \cdot \log(0,01) = 8,4$$

(ii) Natriumoxid ( $c = 0,005 \text{ mol/L}$ )



Durch das Auflösen von Natriumoxid in Wasser wird die sehr starke Base  $\text{O}^{2-}$  freigesetzt, welche dann eine vollständige Protolyse eingeht:



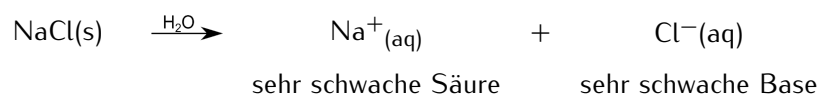
$$\text{pOH} = -\log(c(\text{OH}^-)) = -\log(2 \cdot c_0)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log(2 \cdot c_0) = 14 + \log(2 \cdot 0,005) = 12$$

### 6.7.3 Kation und Anion beide sehr schwache Säure und Base

#### Beispiel

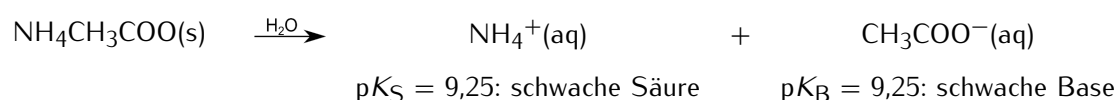
Kochsalz



### 6.7.4 Kation und Anion, schwache Säure und schwache Base (qualitativ)

#### Beispiel

Ammoniumacetat

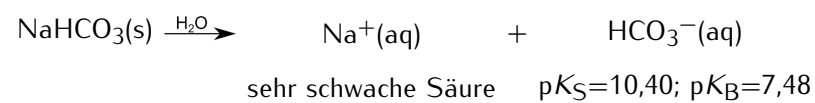


$\text{p}K_S = \text{p}K_B$  falls durch die Protolyse des Ammonium-Ions x Oxonium-Ionen freigesetzt werden, so werden auch x Hydroxid-Ionen durch die Protolyse des Acetat-Ions freigesetzt: die Lösung bleibt neutral.

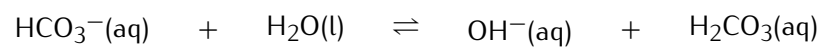
### 6.7.5 Ampholyte (qualitativ)

#### Beispiel

Natriumhydrogencarbonat



$pK_B < pK_S$ :  $\text{HCO}_3^-$  verhält sich als Base:



#### Aufgaben

1. Erstellen Sie die Lösungs- und Protolysegleichung und berechnen Sie den pH-Wert.

(a) Salzsäure 1,00 mmol/L

(b) Kalilauge 0,0100 M

(c) Kalkwasser 500  $\mu\text{mol/L}$

(d) Essigsäure 0,100 M

(e) Ammoniaklösung  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(f) Blausäure  $25,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. Erstellen Sie die Lösungs- und die Protolysegleichung und geben sie den Charakter der Lösung an.

(a) Ammoniumchlorid-Lösung

(b) Kaliumnitrat-Lösung

(c) Natriumsulfid-Lösung

(d) Natriumsulfat-Lösung

(e) Natriumdihydrogenphosphat-Lösung

(f) Ammoniumpropanoat-Lösung ( $pK_S(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 4,78$ )

3. Vergleichen Sie die pH-Werte von Phosphorsäure und Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung bei gleicher Anfangskonzentration.

4. Erklären Sie den folgenden Sachverhalt durch Anwendung der Brönsted-Säure-Base-Theorie:

Eine Kaliumdihydrogenphosphatlösung ist sauer während eine Kaliumhydrogenphosphatlösung alkalisch ist.

- Kaliumdihydrogenphosphatlösung

- Kaliumhydrogenphosphatlösung

## 2.5 Pufferlösungen

### 2.5.1 Puffer stabilisieren den pH-Wert

Chemische Puffer oder Puffersysteme bezeichnen Gemische in denen Stoffkombinationen enthalten sind, die pH-Schwankungen abfedern können. Puffern bedeutet mildern oder abschwächen. Sie finden sich und werden überall dort eingesetzt, wo große pH-Schwankungen vermieden werden sollen. Puffer sind allgegenwärtiger Bestandteil der Lebewesen und der Biosphäre und finden weit gefächerte Anwendungen in Chemie und Technik:

- Kalibrieren von pH-Metern
- Enzymatische Reaktionen sind gepuffert
- Das Blut ist gepuffert, größere pH-Abweichungen führen zu Krankheiten
- Böden enthalten natürlicherweise Puffer oder es können Puffer zugesetzt werden
- ...

### 2.5.2 Zusammensetzung und Wirkung von Puffersystemen

#### Versuch

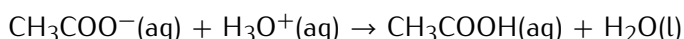
Zu destilliertem Wasser oder Gemengen aus schwacher Säure/korrespondierende Base werden jeweils gleichbleibende Stoffmengen einer starken Säuren oder einer starken Base gegeben. Dann wird der pH-Wert der Lösungen bestimmt.

|         | Wasser / Lösung  | Zugabe                     | $\Delta\text{pH}$ |
|---------|--|----------------------------|-------------------|
| pH-Wert | 100 mL Wasser<br>7   | 0,001 mol HCl(aq)<br>2     | 5                 |
| pH-Wert | 100 mL Gemenge<br>CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa<br>4,75 | 0,001 mol HCl(aq)<br>4,65  | 0,1               |
| pH-Wert | 100 mL Wasser<br>7   | 0,001 mol NaOH(aq)<br>12   | 5                 |
| pH-Wert | 100 mL Gemenge<br>CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa<br>4,75 | 0,001 mol NaOH(aq)<br>4,85 | 0,1               |

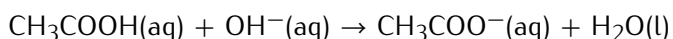
Die Zugabe starker Säure oder Base zu der Essigsäure/Acetat- Lösung führt zu einer merklich geringeren pH-änderung als die Zugabe zu reinem Wasser.

#### Qualitative Erklärung

- Zu reinem Wasser hinzugefügte  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen der starken Säure oder  $\text{OH}^-$ -Ionen der starken Base bleiben erhalten. Alle tragen zur pH-Änderung bei.
- In der Essigsäure/Acetat-Lösung liegen gleichzeitig Essigsäure und Acetat im Gleichgewicht vor.  
Zugegebene  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren zum großen Teil mit der schwachen Base Acetat.



Zugegebene  $\text{OH}^-$ -Ionen reagieren zum großen Teil mit der schwachen Säure Essigsäure.



Nur ein sehr geringer Teil der zugefügten  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen bleibt übrig und trägt zur pH-Änderung bei. Die Wirkung der Zugabe von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen oder  $\text{OH}^-$ -Ionen auf den pH-Wert wird abgefedert. Die zugefügten  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen verschieben lediglich das Gleichgewicht der schwachen korrespondierenden Säure und Base.

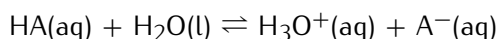


Puffersysteme, oder Puffer, sind Gemische, deren pH-Wert sich bei Zugabe von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen im Vergleich zu ungepufferten Gemischen sehr wenig ändert.

Pufferlösungen enthalten, zum Beispiel, schwache Säuren und ihre korrespondierenden Basen. Sie ändern ihren pH-Wert, bei Zugabe von Oxonium- oder Hydroxid-Ionen, nur wenig, da diese zum großen Teil mit der schwachen Base bzw. der korrespondierenden Säure reagieren und deren Gleichgewicht verschieben.

### 2.5.3 pH-Wert einer Pufferlösung

In einer Pufferlösung besteht, neben der Autoprotolyse des Wassers, ein Gleichgewicht zwischen schwacher Säure und korrespondierender Base, bestimmt durch die Säurekonstante.



$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Die Umstellung des Ausdrucks der Säurekonstante im Gleichgewicht ergibt die Oxonium-Ionen-Konzentration.

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Die Anwendung von  $-\log(\ )$  erlaubt die unmittelbare Berechnung des pH-Wertes.

$$-\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log(K_S) \cdot -\log\left(\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}\right) \quad -\log\left(\frac{a}{b}\right) = -\log\left(\frac{b}{a}\right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right) \quad \text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung}$$

- Wenn schwache Säure und korrespondierende Base in gleichen Konzentrationen vorliegen entspricht der pH-Wert dem des  $\text{p}K_S$ -Wertes des schwachen Säure/Base-Paares.

$$\log\left(c\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right)\right) = \log(1) = 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S$$

- Wird das Verhältnis zugunsten der Säure verschoben, zum Beispiel durch Zugabe einer starken Säure, liegt der pH-Wert unter dem  $\text{p}K_S$ -Wert. Mit zehnmal mehr Säure als Base liegt der pH-Wert eine Einheit unter dem  $\text{p}K_S$ -Wert.

$$\log\left(c\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right)\right) = \log\left(\frac{1}{10}\right) = -1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S - 1$$

- Wenn mehr Base als Säure vorhanden ist liegt der pH-Wert oberhalb des  $\text{p}K_S$ -Wertes. Zehnmal mehr Base bedeuten eine Einheit über dem  $\text{p}K_S$ -Wert.

$$\log\left(c\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right)\right) = \log(10) = +1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S + 1$$

In einer Lösung entspricht das Konzentrationsverhältnis dem Stoffmengenverhältnis.

$$\log\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right) = \log\left(\frac{n(\text{A}^-)/V}{n(\text{HA})/V}\right) = \log\left(\frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{HA})}\right)$$

Der pH-Wert einer Pufferlösung wird durch das Stoffmengenverhältnis von schwacher Base und korrespondierender Säure bestimmt. Das Volumen der Lösung hat keinen Einfluss auf den pH-Wert. Der pH-Wert einer Pufferlösung bleibt bei Zugabe von Wasser erhalten.

pH einer Pufferlösung: Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}\right) = \text{p}K_S + \log\left(\frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{HA})}\right)$$

Der pH-Wert der Pufferlösung variiert je nach Base/Säure Verhältnis um den  $\text{p}K_S$ -Wert der schwachen Säure des Puffersystems.

### Aufgaben

1. Eine Pufferlösung wird aus 2,00 g Ammoniumchlorid und 1000 mL 0,020 mol/L Ammoniaklösung hergestellt. Berechnen sie den pH-Wert.

2. 2,0 mL Salzsäure 0,50 mol/L werden zu 100 mL eines 0,10 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa-Puffers gegeben. Berechnen Sie den pH-Wert vor und nach der Zugabe der Salzsäure.

3. 2,0 mL NaOH 1,0 M werden zu 250 mL eines 0,10 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ -Puffers gegeben. Berechnen Sie den pH-Wert vor und nach der Zugabe der Natronlauge.

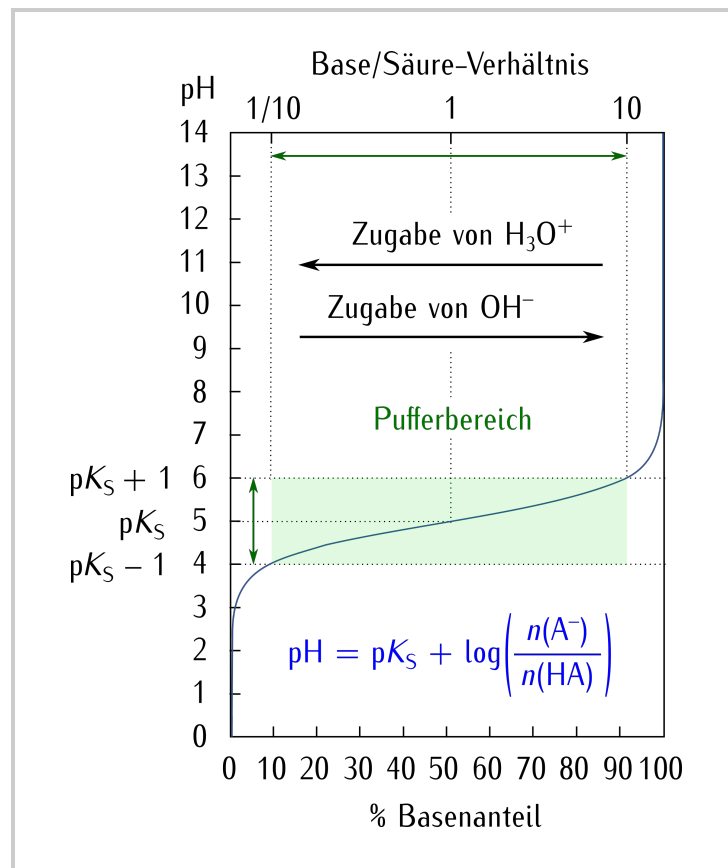
4. 0,400 g Natriumhydroxid werden in einer wässrigen Lösung von 8,025 g Ammoniumchlorid und 2,533 g Ammoniak aufgelöst. Berechnen Sie den pH-Wert des Gemisches.

## 2.5.4 Pufferbereich und Pufferkapazität

### A Pufferbereich

Durch Zugabe einer starken Säure oder einer starken Base verändert das Verhältnis von schwacher Base und korrespondierender Säure.

Das folgende Diagramm zeigt den Einfluss des Säure/Base- Gleichgewichts eines Puffersystems mit  $pK_S = 5$  auf den pH-Wert.



Auf einem großen mittleren Bereich verläuft die Kurve flach; der pH ändert nur wenig. Ausserhalb dieses Bereiches wird die Kurve schnell sehr steil. Die pH-änderungen sind dann entsprechend groß.

Eine Faustregel sieht vor, dass wenn das Stoffmengenverhältnis  $n(A^-)/n(HA)$  10 überschreitet oder unter 1/10 fällt, der Puffer verbraucht und wirkungslos ist. Die weitere Zugabe von starken Säuren oder Basen führt zu merklichen Veränderungen des pH-Wertes.

untere Pufferbereichsgrenze:  $pH = pK_S + \log(1/10) = pK_S - 1$

obere Pufferbereichsgrenze:  $pH = pK_S + \log(10) = pK_S + 1$

Als Pufferbereich wird der pH-Bereich bezeichnet, in dem eine Pufferlösung wirksam ist. Dieser erstreckt sich etwa von einer pH-Einheit unterhalb bis eine pH-Einheit oberhalb des  $pK_S$ -Wertes:

$$pK_S - 1 \leq pH \leq pK_S + 1.$$

Der Pufferbereich gilt für das Base/Säure Verhältnis:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{c(A^-)}{c(HA)} \leq 10$$

### Aufgabe

Es soll eine Pufferlösung bei pH 4 hergestellt werden. Welche der folgenden Puffersysteme kommen in Frage: Ammoniakpuffer, Acetatpuffer, Laktatpuffer,  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ . Begründen Sie Ihre Antwort.

### B Pufferkapazität

Zu große Zugaben einer starken Säure oder einer starken Base zerstören den Puffer. Im Bereich  $\text{p}K_S - 1$  bis  $\text{p}K_S + 1$  ist der Puffer am wirksamsten!

Die Pufferkapazität entspricht der Stoffmenge an Säure beziehungsweise Base die ein Puffer aufnehmen kann, bevor sich der pH-Wert wesentlich verändert. Die Pufferkapazität hängt daher von den Stoffmengen des korrespondierenden Säure-Base-Paares ab, aus welchem der Puffer besteht.

### 2.5.5 Herstellung von Pufferlösungen

Eine Pufferlösung enthält ein schwaches korrespondierendes Säure/Base-Paar in einem Stoffmengenverhältnis zwischen 1/10 und 10. Zur Herstellung ergeben sich mehrere Möglichkeiten.

- (i) Unmittelbares Vermischen der schwachen Säure und der korrespondierenden Base. Beide können jeweils als Lösung oder Reinstoff vorliegen.
- (ii) Durch Reaktion einer starken Säure mit einer schwachen Base bzw. durch Reaktion einer starken Base mit einer schwachen Säure.

### Aufgaben

1. Es soll ein Citratpuffer aus 5,30 g Citronensäure,  $\text{p}K_S(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 3,13$ , und 1,00 M Natronlauge auf pH 3,0 eingestellt hergestellt werden. Berechnen Sie das benötigte Volumen an Natronlauge.

2. Es sollen 250 mL Ameisensäure-Puffer mit  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}}$  aus 100 mL 0,050 M Ameisensäurelösung und reinem Natriumformiat hergestellt werden. Beschreiben Sie die Vorgehensweise inklusive der Berechnungen.

3. Es sollen 250 mL Ameisensäure-Puffer mit  $\text{pH} = 4$  aus 100 mL 0,05 M Ameisensäurelösung und reinem Natriumformiat hergestellt werden. Beschreiben Sie die Vorgehensweise inklusive der Berechnungen.

4. Es sollen 250 mL Ameisensäure-Puffer mit  $\text{pH} = 4$  aus 100 mL 0,050 M Ameisensäurelösung und 1,00 M Natronlauge hergestellt werden. Beschreiben Sie die Vorgehensweise inklusive der Berechnungen.

### Weitere Aufgaben

5. In 250 mL Lösung sind je 0,250 mol Ammoniak und Ammoniumnitrat gelöst (Lösung A).

a) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

b) Berechnen Sie jeweils den pH-Wert nach Zugabe von 9 mL Salzsäure 1 M zu Lösung A und zu 250 mL Wasser.



c) Berechnen Sie jeweils den pH-Wert nach Zugabe von 360 mg Natriumhydroxid zu Lösung A und zu 250 mL Wasser.

d) Erklären Sie die Unterschiede in den berechneten pH-Werten für Lösung A und Wasser unter b) und c).

6. 23,616 g Natriumphosphat und 22,152 g Natriumhydrogenphosphat werden in Wasser gelöst und auf 2,50 L gebracht (Lösung A).

a) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung A.

b) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 240 mg Natronlauge zu Lösung A.

c) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 6 mL Salzsäure 2,5 M zu Lösung A.

d) Welche Masse an Natriumphosphat muss zur Lösung A hinzugeben werden, um einen pH-Wert von 12,6 zu erhalten?

7. Ein Rezept zur Herstellung eines Puffers sieht vor 7,26 g Natriumhydrogenphosphatdihydrat und 3,52g Kaliumdihydrogenphosphat in Wasser zu lösen und auf einen Liter Lösung zu verdünnen. Für welchen pH-Wert ist der Puffer gedacht?

8. TRIS steht für Tris(hydroxymethyl)-aminomethan,  $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2$ . Die Base wird für biochemische Zwecke als Puffersubstanz verwendet. Die korrespondierende Säure hat einen  $\text{p}K_{\text{S}}$  von 8,2 bei 20 °C. 61 g TRIS werden in 85 mL Salzsäure 5,0mol/L gelöst und mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt. Berechnen Sie den pH dieses Puffers. Verwenden Sie für TRIS die Abk.  $\text{R}-\text{NH}_2$  und die entsprechende Abkürzung für die Säure.

9 . Der isotonische Sørensen-Puffer wird hergestellt indem 2,0 g Kaliumdihydrogenphosphat, 9,2 g Natriumhydrogenphosphatdihydrat und 4,19 g Kochsalz in Wasser gelöst und auf einen Liter Lösung gebracht werden.

a) Berechnen Sie den pH-Wert.

b) Recherchieren Sie die Bedeutung von isotonisch und erklären Sie daraufhin den Zweck der 4,19 g Kochsalz.

c) Um mehr Pufferlösung herzustellen bringt ein unbedarfter Laborgehilfe dieselben Mengen auf zwei Liter Lösung, denn er hat gelernt, dass der pH der gleiche bleibt. Welche Eigenschaften des Puffers werden verändert?

10. Es soll ein Liter einer bei pH 10 gepufferten Lösung hergestellt werden.

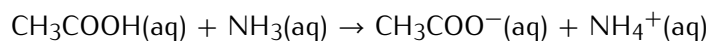
a) Wählen Sie zwei ungefährliche Puffersysteme

b) Berechnen Sie jeweils das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{A}^-)/n(\text{HA})$ .

## 8 Säure-Base-Titrationen

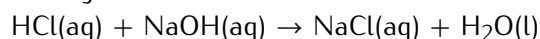
### 8.1 Neutralisationsreaktion

Basen und Säuren haben gegenteilige Eigenschaften. Bei der Reaktion zwischen Säure und Base heben diese sich gegenseitig in ihren Eigenschaften auf. Eine Säure kann mit einer Base und eine Base mit einer Säure in ihrer Wirkung neutralisiert werden. Die Neutralisation entspricht einem Protonenübergang

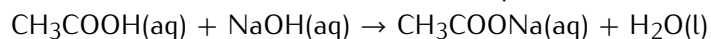


Für eine vollständige Neutralisation sollte am besten einer der beiden Reaktionspartner eine starke Säure oder Base sein und die eingesetzten Stoffmengen das stöchiometrische Verhältnis von Säure und Base abbilden.

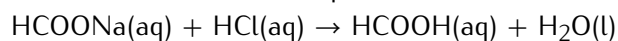
Die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base oder einem Hydroxid ergibt eine neutrale Lösung.



Die Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base oder Hydroxid ergibt eine basische Lösung. Aus der schwachen Säure wird die korrespondierende schwache Base gebildet.



Die Neutralisation einer schwachen Base mit einer starken Säure ergibt eine saure Lösung weil aus der schwachen Base die korrespondierende schwache Säure gebildet wird.



### Aufgabe

Sodbrennen entsteht durch überschüssige Magensäure (HCl 0,5 %) welche mit Bullrich Salz Magentabletten neutralisiert werden kann. Berechnen Sie welches Volumen an Magensäure mit einer Tablette mit 850 g  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert wird.

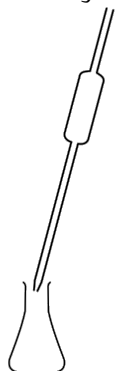
## 8.2 Maßanalyse

Die Maßanalyse oder Titrimetrie ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung eines Stoffes (Analyt) in einem Stoffgemisch (Probe). Sie beantwortet die Frage, wie viel Analyt in der Probe enthalten ist.

### I. Prinzip

Zu einem bestimmten Volumen der Probelösung wird genau so viel Reagenzlösung bekannter Konzentration (Maßlösung) hinzugegeben, wie zur vollständigen Umsetzung des Analyten erforderlich ist. Aus der Konzentration der Maßlösung und dem Volumen, das zum Erreichen der vollständigen Umsetzung (Äquivalenzpunkt) benötigt wird, lässt sich die Menge des Analyten berechnen. Der Äquivalenzpunkt muss durch eine geeignete Methode klar erkennbar sein.

### II. Vorgehensweise

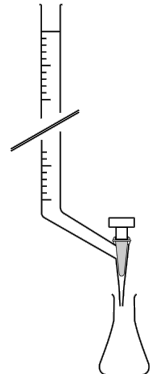


Aus der ursprünglich Probe wird durch Verdünnen, Auflösen oder Aufschluss eine Probelösung zur Analyse hergestellt. Andernfalls entspricht die Probe der Probelösung. Von der Probelösung mit unbestimmter Konzentration an Analyt wird mit einer Vollpipette ein geeignetes Volumen entnommen, in einen Erlenmeyerkolben gegeben und ggf. mit einigen Tropfen Farbindikator versetzt.

Die Maßlösung mit bekannter Konzentration an Reagenz wird mit Hilfe einer Bürette tropfenweise unter Rühren zu der Probelösung gegeben bis der Farbumschlag des Indikators eintritt. Der Farbumschlag markiert den Äquivalenzpunkt.

Ohne Farbindikator wird über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert und dieser mithilfe einer elektrochemisch (pH-metrisch, konduktometrisch, ...) angelegten Kurve bestimmt.

### III. Auswertung



Die zu bestimmende Größe ist die Konzentration in der Probelösung, aus der der Gehalt in Probe berechnet wird. Am Äquivalenzpunkt entspricht das Stoffmengenverhältnis von Analyt zu Reagenz dem Verhältnis der Koeffizienten der Bestimmungsreaktion. Aus dem Verhältnis 1:1 ergibt sich

$$n(\text{Analyt}) = n(\text{Reagenz})$$

$$c(\text{Analyt}) \cdot V(\text{Probelösung}) = c(\text{Reagenz}) \cdot V_{\text{Äq}}(\text{Maßlösung})$$

$$c(\text{Analyt}) = c(\text{Reagenz}) \cdot \frac{V_{\text{Äq}}(\text{Maßlösung})}{V(\text{Probelösung})}$$

## 8.3 Säure-Base-Titrationen mit Farbindikator

### 8.3.1 Säure-Base-Titrationen

Säure-Base-Titrationen sind maßanalytische Bestimmungen mittels einer Neutralisationsreaktion. Die Probe kann als Analyten starke oder schwache Säuren bzw. Basen enthalten. Das Reagenz in der Maßlösung ist immer eine starke Base bzw. Säure.

Als Farbindikatoren dienen schwache Säure/Base-Paare die sich farblich voneinander unterscheiden. Da sie in sehr geringer Menge vorliegen, haben sie keinen Einfluss auf den pH. Ihr Gleichgewicht wird vom pH bestimmt. In saurer Lösung liegt vor allem die saure Form vor und ist farbgebend. In basischer Lösung ist die basische Form farbgebend.

Der pH-Bereich in dem beide Formen in ähnlichen Mengen vorliegen und eine Mischfarbe entsteht ist der Umschlagbereich.



Da die Lösungen am Äquivalenzpunkt neutral und mehr oder weniger sauer oder basisch sein können muss für jede Titration ein passender Farbindikator gewählt werden, der am Äquivalenzpunkt die Farbe ändert. Der pH-Wert der Lösung am Äquivalenzpunkt sollte also im Umschlagbereich des Indikators liegen.

| Analyt<br>in der Probe | Reagenz<br>in der Maßlösung | pH-Wert<br>am Äquivalenzpunkt |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Starke Säure           | Starke Base (NaOH)          | 7                             |
| Starke Base            | Starke Säure (HCl)          | 7                             |
| Schwache Säure         | Starke Base (NaOH)          | > 7                           |
| Schwache Base          | Starke Säure (HCl)          | < 7                           |

Die Titration von schwachen Säuren wird gewöhnlich mit Phenolphthalein als Indikator durchgeführt. Für schwache Basen kommen zum Beispiel Methylrot oder Methylorange in Frage. Der Äquivalenzpunkt von Titrationen starker Säuren oder Basen wird mit Bromthymolblau bestimmt.

### Aufgaben

1. Definieren Sie die Begriffe Analyt, Probe, Maßanalyse, Äquivalenzpunkt, Maßlösung, Probelösung, Farbindikator und Umschlagbereich.

2. Geben sie jeweils die Probe- und Maßlösung an, formulieren die Neutralisationsgleichung und berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration des Analyten in der Probe.

a) 10,0 mL Salzsäure werden mit 0,050 M Natronlauge titriert. Bei Zugabe von 12,6 ml Natronlauge ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

**b)** Zur Titration von 25,0 mL Kalilauge werden 13,5 mL Perchlorsäure (0,100 M) benötigt.

**c)** In einem 100 mL Messkolben werde 11,5 ml einer Salpetersäureprobe (Probe) mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und homogenisiert. 25,0 mL der verdünnten Salpetersäure (Probelösung) werden mit 18,4mL Natronlauge (0,25 M) titriert.

**d)** Zur Titration von 25,0 mL Schwefelsäure werden 12,9 mL Natronlauge (0,80 M) benötigt.

3. Ein Beutel Maaloxan 25 mVal Liquid soll 230 mg Aluminiumoxid und 400 mg Magnesiumhydroxid enthalten. Um die Inhaltsangabe zu kontrollieren, wird eine Säure-Base-Titration geplant.

**a)** Welches Reagenz soll verwendet werden?

b) Formulieren Sie die Neutralisationsgleichungen (2).

c) Welcher Indikator kann verwendet werden? Begründen Sie.

d) Berechnen Sie die Stoffmenge an Reagenz und das Volumen an 1,00 M Maßlösung die voraussichtlich verbraucht werden.

e) Wie gehen Sie vor, wenn nur 0,100 M Maßlösungen zur Verfügung stehen?

f) Recherchieren Sie die Bedeutung der Bezeichnung 25 mVal in der Namensgebung und stellen Sie den Bezug zum Inhalt her.

### 8.3.2 Farbindikatoren sind schwache Säure-Base-Paare

Farbindikatoren sind schwache Säure/Base-Paare,  $\text{HIn}/\text{In}^-$ , bei denen sich Säure und Base farblich voneinander unterscheiden. Sie werden den Reaktionsgemischen in geringen Mengen zugegeben und haben daher keinen Einfluss auf den pH aber färben die Lösung. Ihr Gleichgewicht wird vom pH bestimmt und folgt der Henderson-Hasselbalch Gleichung.

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log\left(\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}\right)$$

Das Konzentrationsverhältnis der sauren zur basischen Form des Indikators wird durch den pH der Lösung bestimmt.

$$\log\left(\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}\right) = \text{pH} - \text{p}K_S$$

Wenn der pH-Wert der Lösung dem  $pK_S$  des Indikators entspricht, liegen die beiden Formen in gleicher Konzentration vor. Die Lösung hat eine Mischfarbe. Bei pH-Werten um den  $pK_S$  bleibt die Mischfarbe bestehen. Der Umschlagbereich liegt ungefähr im pH-Bereich zwischen  $pK_S - 1$  und  $pK_S + 1$ .

Er erstreckt sich also über etwa zwei pH-Einheiten. Das Konzentrationsverhältnis  $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn})$  liegt zwischen 1/10 und 10. Für genaue Bestimmungen sind die Umschlagbereiche der Indikator-Tabelle zu entnehmen. Je nach Indikator sind Umschlagbereiche größer oder kleiner als zwei pH-Einheiten und können sich auch als unsymmetrisch erweisen.

Ein Indikator ist für eine Titration geeignet, wenn der Äquivalenzpunkt innerhalb des Umschlagbereichs des Indikators liegt. Idealerweise sollte der Umschlagbereich des Indikators komplett im pH-Sprung der Titrationskurve liegen.

### Aufgaben

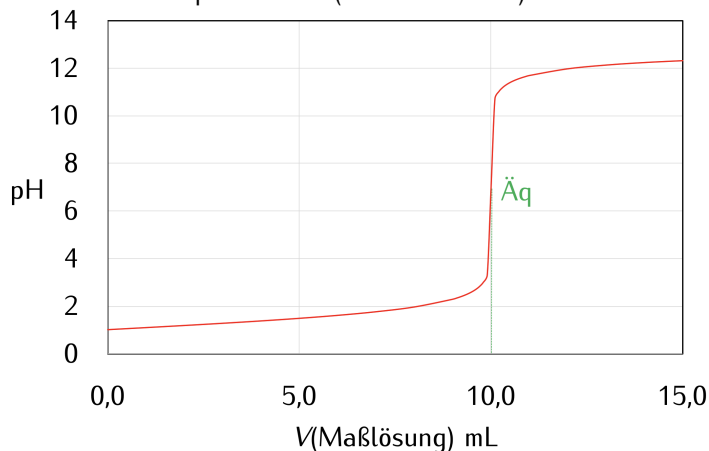
1. Überprüfen Sie welcher Indikator für die Titration einer ungefähr 0,1 molaren Essigsäurelösung durch Titration mit 0,100M Natronlauge geeignet ist. Berechnen Sie dazu den pH-Wert der Probelösung am Äquivalenzpunkt indem Sie annehmen dass die gesamte Menge an Essigsäure zu Acetat umgesetzt wurde. Beziehen Sie auch die Volumenänderung durch die Zugabe der Maßlösung mit ein.

2. 30 mL einer Butanamin-Lösung,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2(\text{aq})$ , der ungefähren Konzentration 0,1 mol/L werden mit 0,100 mol/L Salzsäure titriert.  $pK_S(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+) = 3,40$ . Erstellen Sie die Neutralisationsgleichung und schlagen Sie einen geeigneten Indikator vor. Begründen Sie Ihre Antwort.

## 8.4 pH-metrische Maßanalyse

### A Die pH-metrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes (Seite 76 lesen)

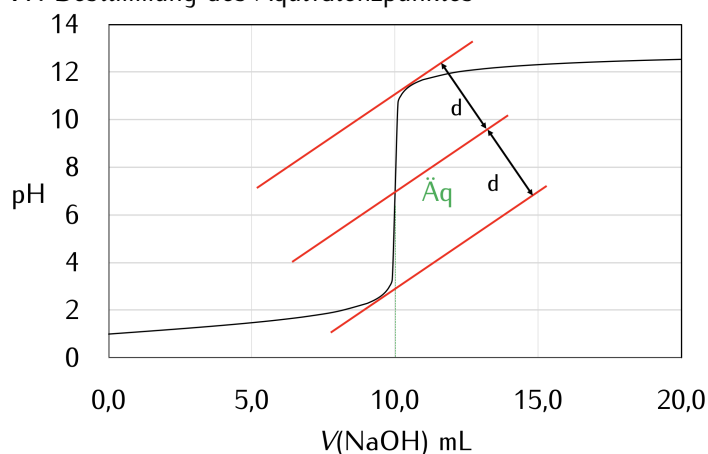
#### III. Verlauf des pH-Wertes (Titrationskurve)



Der pH-Wert, kann unmittelbar mit einer pH-Elektrode gemessen werden. Eine zehnfache Verminderung der Oxonium-Ionen-Konzentration entspricht der Zunahme einer pH-Einheit.

Konzentrationsänderungen bei sehr geringen Oxonium-Konzentrationen werden so sichtbar. Die Titrationskurve verläuft über fast den gesamten Neutralisationsvorgang flach um dann dann um den Äquivalenzpunkt sprunghaft anzusteigen. Am Äquivalenzpunkt ist die Steigung am größten (Wendepunkt).

#### IV. Bestimmung des Äquivalenzpunktes



Die gängigste graphische Vorgehensweise ist die Dreigeradenmethode.

Zwei parallele Tangenten werden an die gekrümmten Bereiche gelegt. Eine dritte parallele Gerade wird mit gleichem Abstand zu beiden Tangenten eingezeichnet. Der Schnittpunkt dieser Gerade mit der Titrationskurve markiert den Äquivalenzpunkt. Die Dreigeradenmethode ist für unsymmetrische Titrationskurven weniger gut geeignet, da für die dritte Gerade der gleiche Abstand gegenüber beiden Tangenten gewählt wird.

Trotzdem ist sie, da sie einfach umzusetzen ist, die Methode der Wahl, sofern die pH-Sprünge steil und hoch genug sind.

### Aufgaben

1. 50,0 mL Gurkenwasser werden mit 0,100 M Natronlauge titriert. Die Äquivalenzpunktbestimmung erfolgt pH-metrisch. Für jeden zugesetzten Milliliter Maßlösung (Mls) wird der pH-Wert der Lösung aufgenommen. Die Säure im Gurkenwasser stammt aus zugesetztem Essig.

|           |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V(Mls)/mL | 0   | 1   | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| pH        | 3,2 | 3,7 | 4,1  | 4,3  | 4,5  | 4,6  | 4,8  | 5,0  | 5,1  | 5,3  |
| V(Mls)/mL | 10  | 11  | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   |
| pH        | 5,6 | 6,1 | 10,9 | 11,4 | 11,6 | 11,8 | 11,8 | 11,9 | 12,0 | 12,1 |

a) Erstellen Sie die Neutralisationsgleichung.

b) Tragen Sie die Messwerte auf Millimeterpapier auf und verbinden Sie die Punkte zu einer Titrationskurve.

c) Ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit der Dreigeradenmethode.

d) Berechnen Sie die Massenkonzentration an Essigsäure im Gurkenwasser.

e) Schlagen Sie vor wie bei einer zweiten Messung die Präzision verbessert werden kann.

f) Schlagen Sie einen geeigneten Indikator für eine maßanalytische Bestimmung ohne pH-Meter vor.

2. Der Gehalt an Säuren in Weinen ist von Bedeutung für den Geschmack und die Haltbarkeit. Der größte Anteil der Säuren wird von Weinsäure und Äpfelsäure ausgemacht. Beides sind zweiprotonige Säuren. Die Titration mit Natronlauge führt zu einer Titrationskurve deren Sprung den Äquivalenzpunkt der Neutralisation aller Protonen markiert. Die Gesamtsäure eines Weines wird als Massenkonzentration in g/L ausgedrückt so als bestünde die ganze Säure aus Weinsäure,  $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ . Die Titration einer 10 mL Weinprobe mit 0,100 M Natronlauge ergab folgende Messwerte:

|           |     |     |     |     |     |     |     |      |      |     |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|
| V(Mls)/mL | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7    | 8    | 9   |
| pH        | 2,9 | 3   | 3,1 | 3,2 | 3,3 | 3,5 | 3,7 | 3,8  | 4    | 4,1 |
| V(Mls)/mL | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17   | 18   | 19  |
| pH        | 4,2 | 4,4 | 4,7 | 4,9 | 5,4 | 9,2 | 10  | 10,6 | 10,9 | 11  |

a) Erstellen Sie die Neutralisationsgleichung für die zweifache Protolyse und recherchieren Sie den Namen des Produktes.

b) Tragen Sie die Messwerte auf Millimeterpapier auf und verbinden Sie die Punkte zu einer Titrationskurve.

c) Ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit der Dreigeradenmethode.

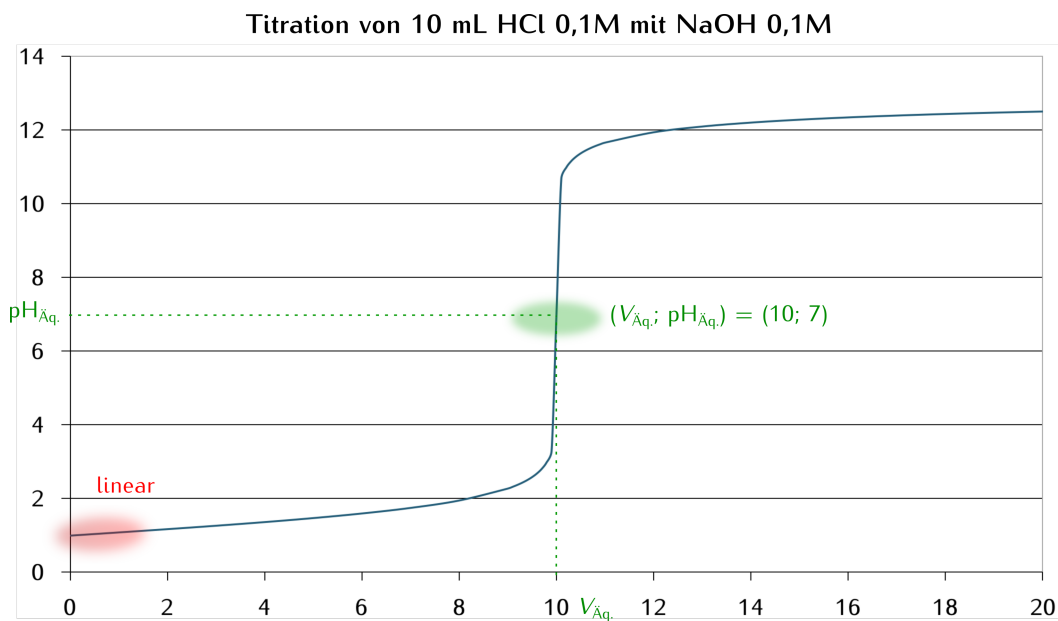
d) Berechnen Sie die Gesamtsäure.

e) Schlagen Sie einen geeigneten Indikator für eine maßanalytische Bestimmung ohne pH-Meter vor.

B Bereiche und Berechnung von Titrationskurven (Seite 79 lesen).

Die Berechnungen die im Buch angegeben sind erlauben die vollständige Darstellung der Titrationskurven von einwertigen starken oder schwachen Säuren/Basen mit starken Basen/Säuren. In der Praxis genügt es aber einige bestimmte Koordinaten berechnen zu können und daraus eventuell die vollständige Kurve ableiten zu können.

a) Titration einer starken Säure mit einer starken Base



**Zwei** Eigenschaften sind charakteristisch für die Titrationskurve einer starken Säure mit einer starken Base:

- (i) Der Äquivalenzpunkt entspricht dem Neutralpunkt.
- (ii) Der Kurvenbeginn ist flach.

## Aufgabe

25 mL Salzsäure werden mit 16 ml Natronlauge 0,025 M titriert.

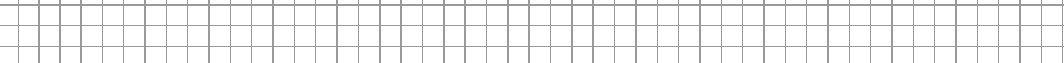
- (a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

A large grid of graph paper, consisting of 20 columns and 10 rows of squares, intended for drawing a picture.

- (b) Formulieren Sie das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Säure})/n(\text{Base})$ .

A large grid of graph paper, consisting of 20 columns and 10 rows of squares, intended for drawing a picture.

- (c) Berechnen Sie den pH-Wert der Probelösung.

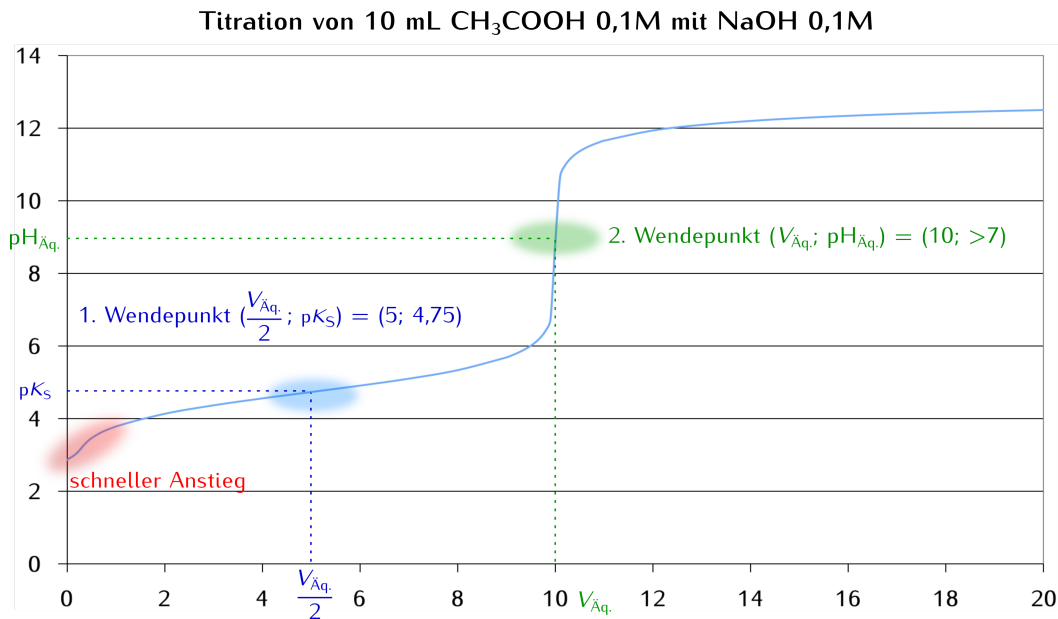








c) Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base



Drei Eigenschaften sind charakteristisch für die Titrationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base.

- (i) Schneller Anstieg des pH-Wertes am Beginn der Kurve.
- (ii) Der pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt (erster Wendepunkt) entspricht dem  $pK_s$  der schwachen Säure.
- (iii) Der Äquivalenzpunkt (zweiter Wendepunkt) entspricht nicht dem Neutralpunkt:  $pH_{\text{Äq.}} > 7$

Aufgabe

20 mL Essigsäure werden mit 30 ml Natronlauge 0,25 M titriert.

(a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

|  |
|--|
|  |
|--|

(b) Formulieren Sie das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Säure})/n(\text{Base})$ .

|  |
|--|
|  |
|--|

(c) Berechnen Sie den pH-Wert der Probelösung.

|  |
|--|
|  |
|--|

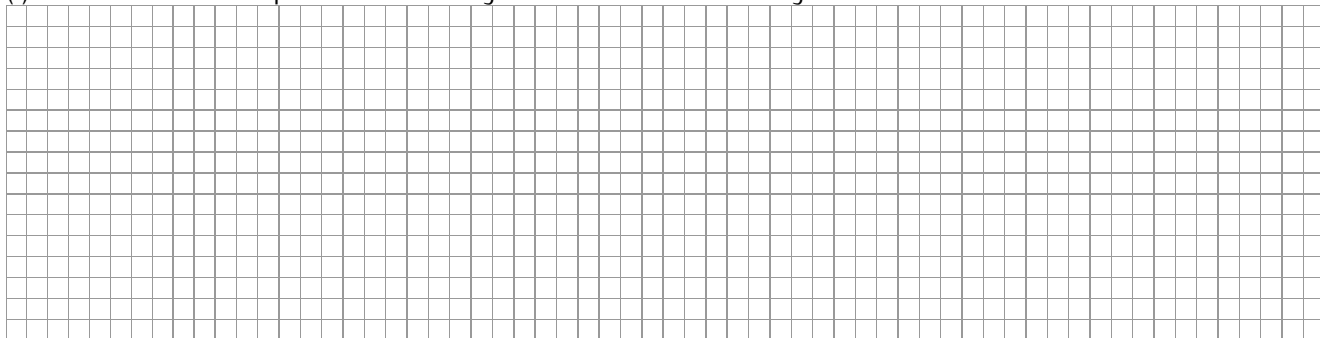
(d) Berechnen Sie den pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt. Begründen Sie Ihre Antwort.

|  |
|--|
|  |
|--|

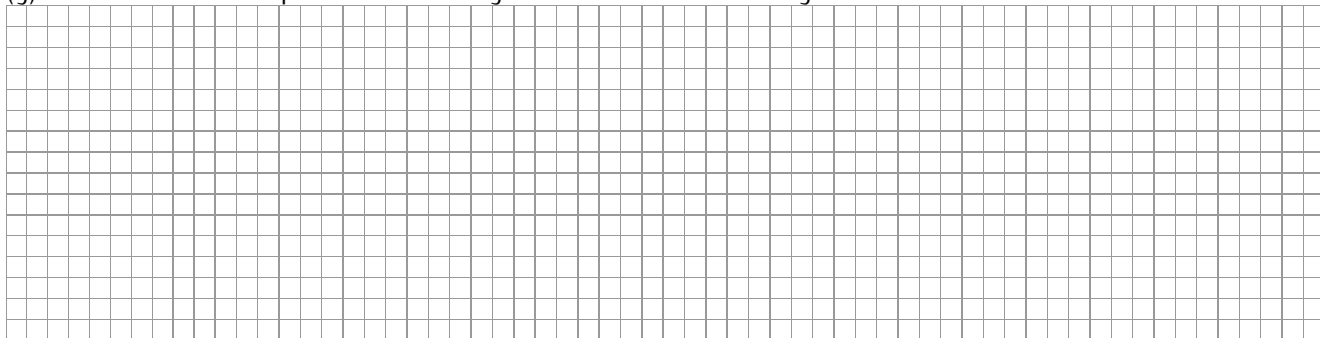
(e) Berechnen Sie den pH-Wert am Äquivalenzpunkt.

|  |
|--|
|  |
|--|

(f) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 10 ml Natronlauge.

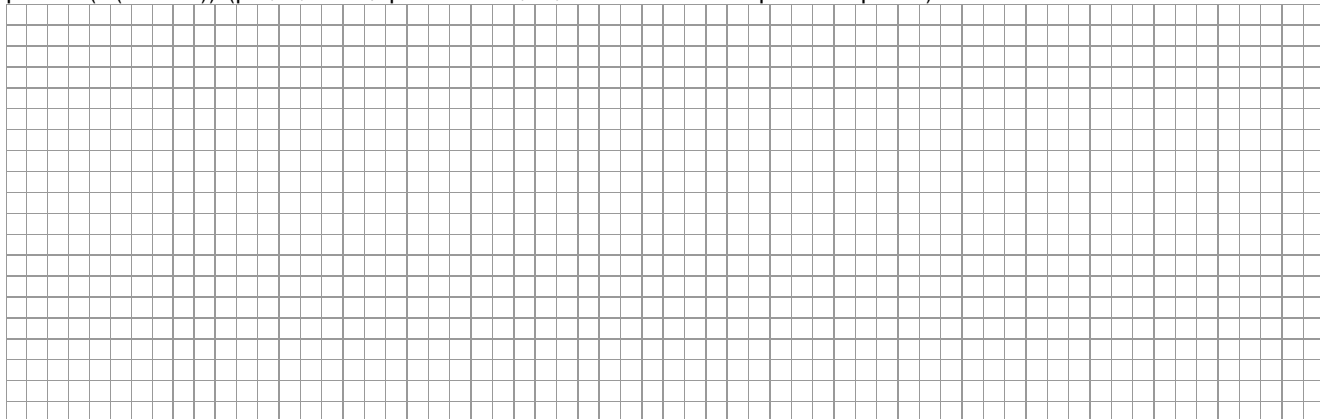


(g) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 40 ml Natronlauge.



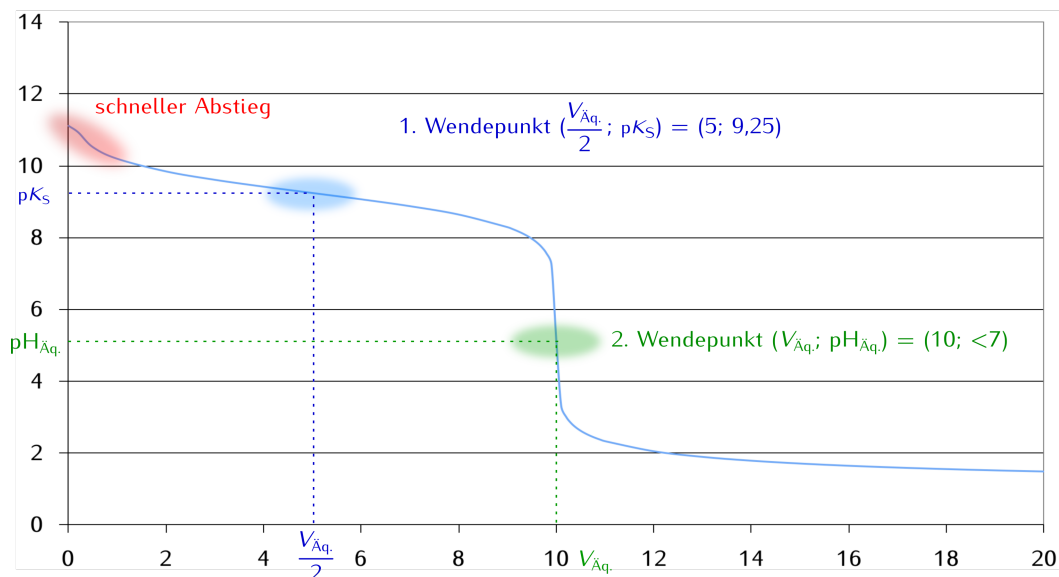
(h) (h) Zeichnen Sie eine Kurve mit Hilfe der berechneten Koordinaten:

$\text{pH} = f(V(\text{NaOH}))$  (pH, 0,5 cm / pH-Einheit; V, 6 cm bis zum Äquivalenzpunkt)



d) Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure

Titration von 10 mL  $\text{NH}_3$  0,1M mit HCl 0,1M



Drei Eigenschaften sind charakteristisch für die Titrationskurve einer schwachen Base mit einer starken Säure.

- (i) Schneller Abstieg des pH-Wertes am Beginn der Kurve.
- (ii) Der pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt (erster Wendepunkt) entspricht dem  $pK_S$  der schwachen Säure.
- (iii) Der Äquivalenzpunkt (zweiter Wendepunkt) entspricht nicht dem Neutralpunkt:  $pH_{\ddot{A}q} < 7$


## Aufgabe

20 mL Natriumcyanid werden mit 14,5 ml Salzsäure 0,80 M mit den nötigen Vorsichtsmaßnahmen titriert.


- (a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

[illegible]


- (b) Formulieren Sie das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Base})/n(\text{Säure})$ .



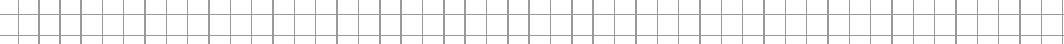
- (c) Berechnen Sie den pH-Wert der Probelösung.



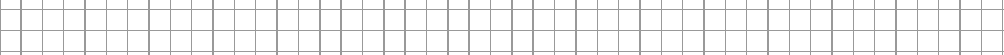
- (d) Berechnen Sie den pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt. Begründen Sie Ihre Antwort.



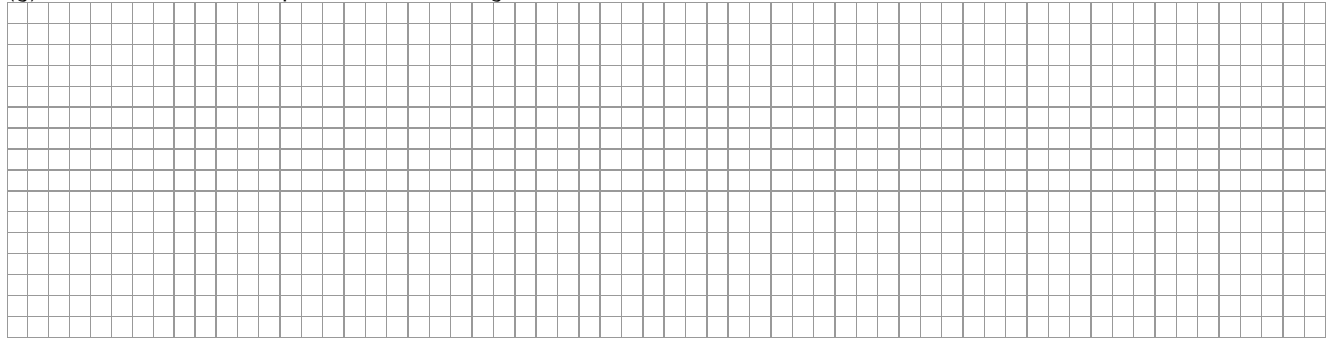
- (e) Berechnen Sie den pH-Wert am Äquivalenzpunkt.



- (f) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 10 ml Salzsäure.



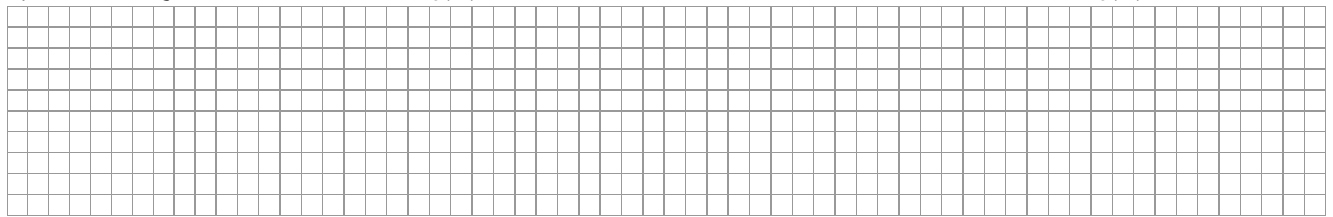
(g) Berechnen Sie den pH-Wert nach Zugabe von 25 ml Salzsäure.



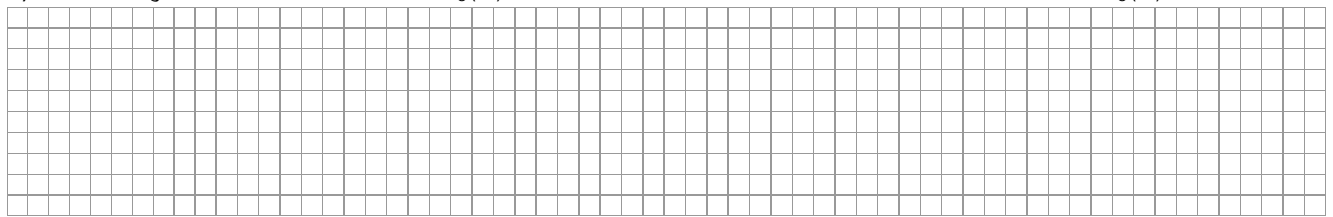
### Aufgaben

1. Welcher Indikator ist am besten geeignet für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes von:

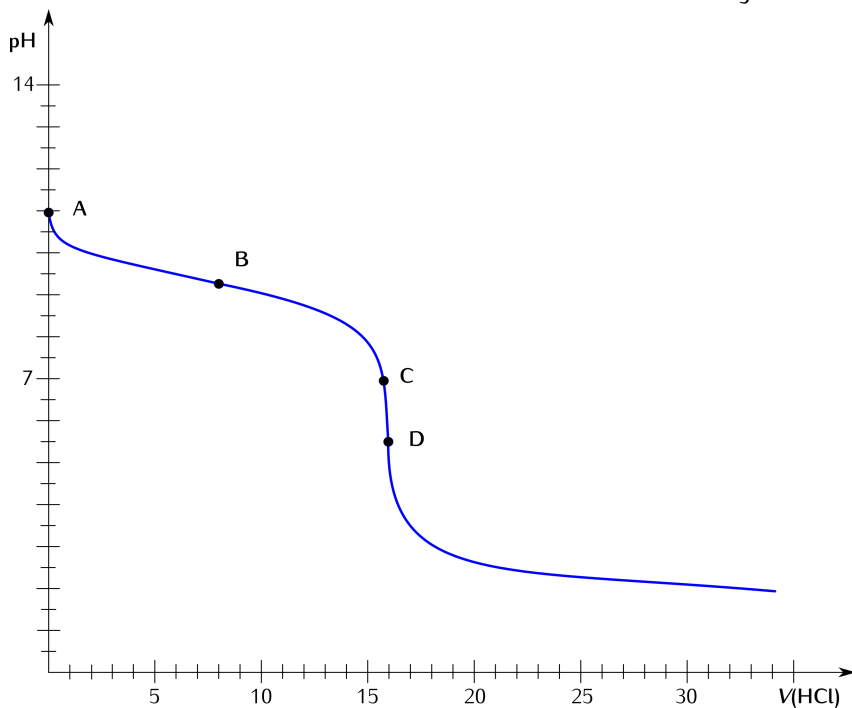
a) Natronlauge der Konzentration  $c_0(B) = 0,5 \text{ mol/L}$  und Perchlorsäure der Konzentration  $c_0(S) = 1 \text{ mol/L}$ .



b) Natriumcyanid der Konzentration  $c_0(B) = 0,1 \text{ mol/L}$  mit Perchlorsäure der Konzentration  $c_0(S) = 0,2 \text{ mol/L}$ .



2. Titrationskurve für die Titration von 10 mL Ammoniaklösung mit Salzsäure  $c_0(\text{HCl}) = 0,025 \text{ M}$ .



a. Ordnen Sie den Punkten A bis D die Begriffe Äquivalenzpunkt, Halbäquivalenzpunkt, Neutralpunkt und Startpunkt zu. Erläutern Sie den Kurvenverlauf im Bereich des Punktes B.

- b) Berechnen Sie die Ausgangskonzentration der Ammoniaklösung.
- c) Geben Sie einen zur Anzeige des Äquivalenzpunktes geeigneten Indikator an.
- d) An welchen Anhaltspunkten der Titrationskurve erkennt man, dass es sich um die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure handelt. Welcher Punkt weist darauf hin, dass die schwache Base Ammoniak ist?

[Examensfragen](#)

[Aufgaben mit vollständigem Lösungsweg](#)