

Chemisches Gleichgewicht

Kohlensäure und Carbonate

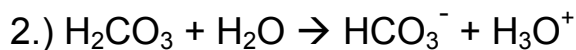
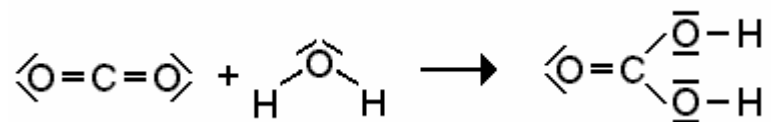
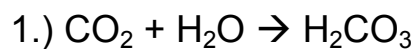
Experiment 1:

Gasförmiges CO_2 wird in ein Reagenzglas mit Wasser und BTB (Bromthymolblau) eingeleitet. Das Reagenzglas wird daraufhin erhitzt.

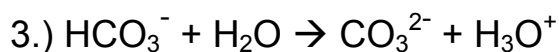
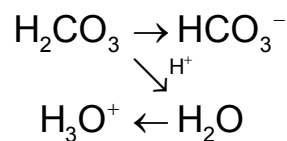
Beobachtung:

Man kann einen Farbumschlag von blau nach gelb beobachten.

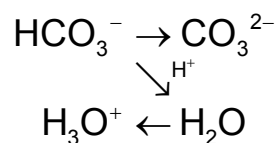
Teilreaktionen:



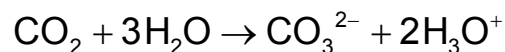
→ Diagonalverfahren:



→ Diagonalverfahren:



Gesamtreaktion:



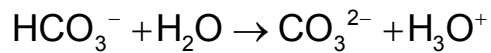
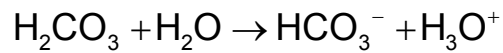
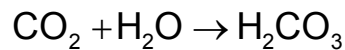
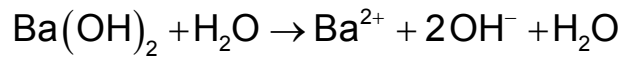
Experiment 2:

Gasförmiges CO_2 wird in ein Reagenzglas mit Barytwasser (in Wasser gelöstes $\text{Ba}(\text{OH})_2$) gegossen.

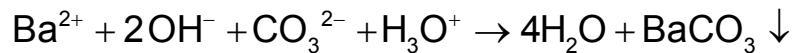
Beobachtung:

Es bildet sich ein weißer Niederschlag.

Teilreaktionen:



Gesamtgleichung:



pH-Werte und Stoffmengenkonzentration

c(H ₃ O ⁺) [in mol/l]	als Zehner- potenz	pH-Wert	c(H ₃ O ⁺)	als Zehner- potenz	pH-Wert
1	10 ⁰	0	0,00000001	10 ⁻⁸	8
0,1	10 ⁻¹	1	0,000000001	10 ⁻⁹	9
0,001	10 ⁻²	2	0,00000000001	10 ⁻¹⁰	10
0,0001	10 ⁻³	3	0,000000000001	10 ⁻¹¹	11
0,00001	10 ⁻⁴	4	0,0000000000001	10 ⁻¹²	12
0,000001	10 ⁻⁵	5	0,00000000000001	10 ⁻¹³	13
0,0000001	10 ⁻⁶	6	0,000000000000001	10 ⁻¹⁴	14
0,00000001	10 ⁻⁷	7	0,0000000000000001	10 ⁻¹⁵	15

Es herrscht folgende mathematische Beziehung zwischen pH-Wert und der Stoffmengenkonzentration von H₃O⁺-Ionen:

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

Die Formel zur Berechnung der Stoffmengenkonzentration c(x) ist:

$$c(x) = \frac{n(x)}{V(\text{Lösung})}$$

Kohlensäure und ihre Salze

1. Experiment:

Mineralwasser, Bromthymolblau, verdünnte Natronlauge

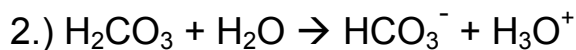
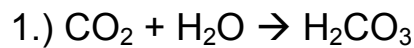
Reagenzglas, Bürette

In ein Reagenzglas werden 5 ml Mineralwasser und einige Tropfen BTB gegeben. Dann lässt man langsam Natronlauge aus der Bürette fließen.

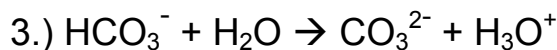
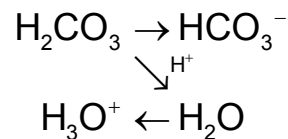
Beobachtung:

Wird BTB zur Kohlensäure gegeben, so färbt sich die Lösung gelb, kommt dann die Natronlauge hinzu, verfärbt sich die Lösung von gelb nach blau.

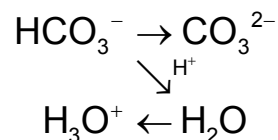
Teilreaktionsgleichungen:



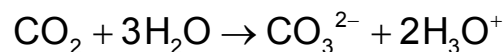
→ Diagonalverfahren:



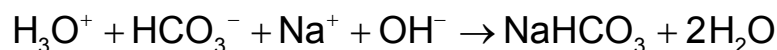
→ Diagonalverfahren:



Gesamtreaktion:



Reaktion mit Natronlauge:



Es ist Natriumhydrogencarbonat (auch Natron genannt) entstanden.

2. Experiment:

Mineralwasser, Bromthymolblau

Becherglas, Bunsenbrenner

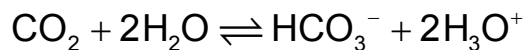
20 ml Mineralwasser werden im Becherglas mit BTB versetzt und bis zum Sieden erhitzt.

Beobachtung:

Es ist nach einiger Zeit ein Farbumschlag von gelb nach blau und, ein bisschen später, auch ein Rückfarbumschlag von blau nach gelb zu beobachten.

Erklärung:

Die Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser ist eine umkehrbare Reaktion, d.h. es gibt eine Hin- und Rückreaktion:



3. Experiment:

Versuchsaufbau und -ablauf:

Wasser, Phenolphthalein, Soda (Natriumcarbonat)

Reagenzglas, Spatel

In ein Reagenzglas mit 2 ml Wasser und einigen Tropfen PPT wird eine Spatelspitze Soda hinzugegeben.

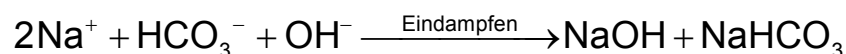
Beobachtung:

Nachdem Soda hinzugegeben worden ist, verfärbt sich die Lösung von farblos nach pink.

Erklärung:

Da ein Farbumschlag zu beobachten ist, sind Hydroxidionen vorhanden.

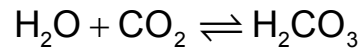
Reaktionen:



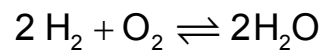
Chemisches Gleichgewicht

Beispiele für umkehrbare Reaktionen

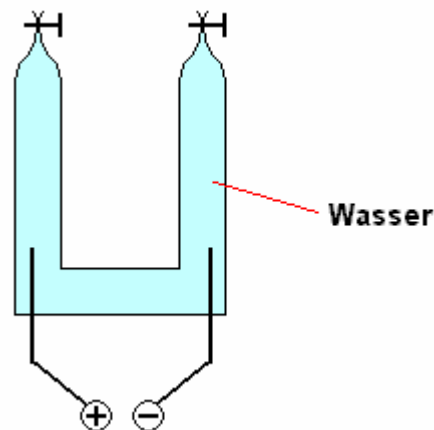
1. Beispiel:



2. Beispiel:



Versuch a):

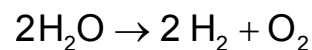


Beobachtung:

An den Elektroden bilden sich die Gase Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis 2: 1.

Deutung:

Wasser leitet Strom unter Eigenzerlegung:



Versuch b):

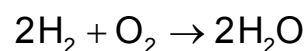
Eine Knallgasprobe wird durchgeführt.

Beobachtung:

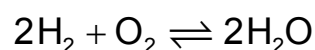
Das Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch explodiert bei Entzündung.

Deutung:

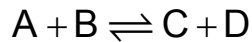
Wasserstoff und Sauerstoff sind zu endotherm zu Wasser reagiert:



→ Aus den beiden Versuchen folgt, dass die Reaktion umkehrbar ist:



Es gibt prinzipiell für alle chemischen Reaktionen die dazugehörige Rückreaktion:



Vorraussetzung:

Die Reaktionen finden in einem *geschlossenen* System statt.

Experimente zur Simulation der Hin- und Rückreaktion

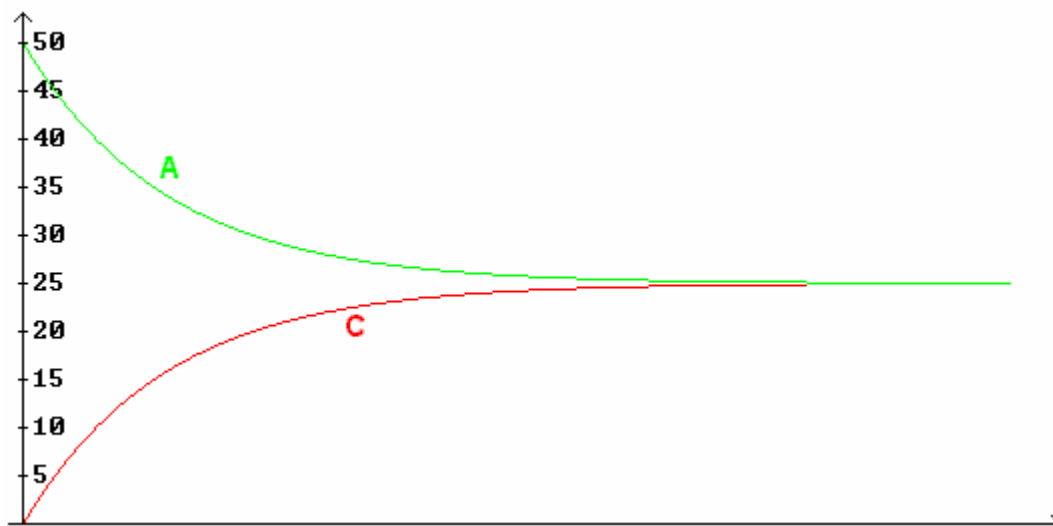
Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten der Hin- und Rückreaktion:

- 1.) Hin- und Rückreaktion sind immer möglich.
- 2.) Die Hinreaktion ist immer möglich, aber die Rückreaktion nicht immer.
- 3.) Die Hinreaktion ist nicht immer möglich, die Rückreaktion aber.

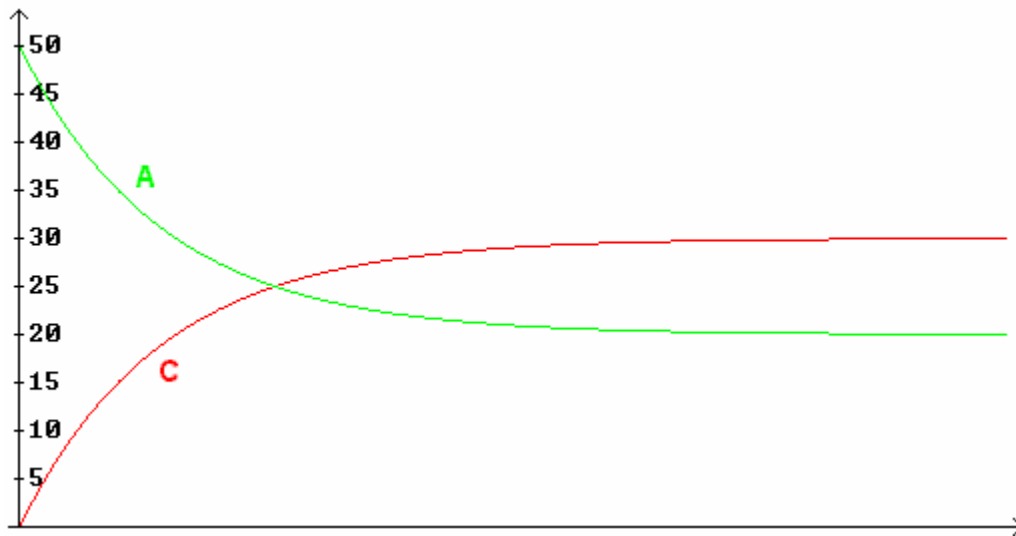
Zur Simulation werden 50 Murmeln je Stoff benutzt, d.h. 50 Murmeln für A, 50 für B, Anfangs sind jeweils 50 Murmeln der Stoffe A und B im Glas. Nun werden mit geschlossenen Augen zwei Murmeln gezogen. Sind sie ein Paar (entweder A + B, später auch C + D), so werden sie rausgenommen und durch das andere Paar (C + D oder A + B) ausgetauscht. Somit hat eine Hin- bzw. Rückreaktion stattgefunden. Alle anderen Kombinationen müssen wieder ins Glas zurückgeschmissen werden. Es wird insgesamt 250 mal gezogen und das jeweilig Ergebnis notiert. Liegt eine Einschränkung vor, (entweder in der Hin- oder der Rückreaktionsfähigkeit) so muss vor jeder Hin- bzw. Rückreaktion eine Münze geworfen werden.

Ergebnisse:

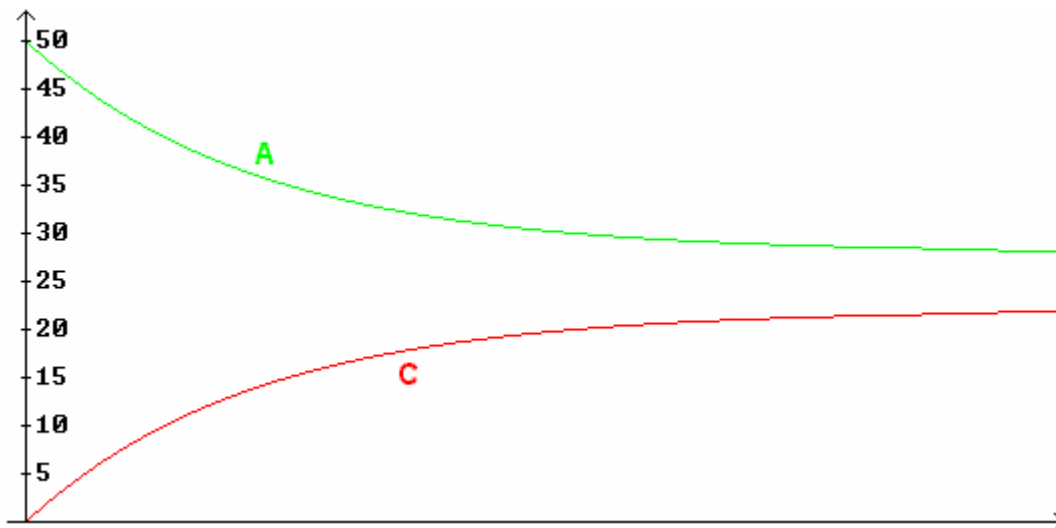
Versuch 1: A + B: 25 C + D: 25



Versuch 2: $A + B: 20$ $C + D: 30$



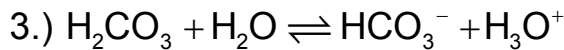
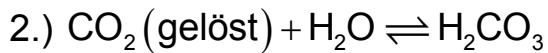
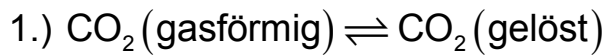
Versuch 3: $A + B: 28$ $C + D: 22$



Das chemische Gleichgewicht, das sich bei den drei Experimenten einstellt ist ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. es kann pendeln oder beeinflusst werden.

Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts

Das chemische Gleichgewicht am Beispiel von CO₂/Kohlensäure:



Möglichkeit der Beeinflussung:

- Erhöhung/Erniedrigung des Drucks
- Veränderung der Temperatur
- Konzentrationsveränderung

1.) Beeinflussung durch Veränderung des Drucks:

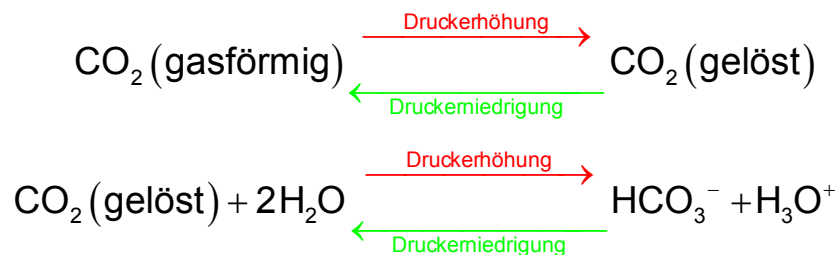
Versuch:

Mineralwasser mit Indikator versetzt wird zuerst höherem Druck und dann Unterdruck ausgesetzt.

Beobachtung:

Der Indikator verfärbt sich in beiden Fällen. Bei Druckerhöhung zeigt er eine saurere, bei Druckerniedrigung eine wenig saurere Lösung an.

Erklärung:



2.) Beeinflussung durch Temperaturveränderung:

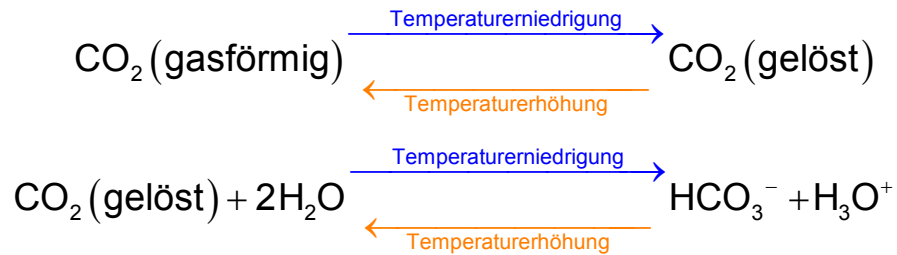
Versuch:

Mineralwasser wird dem Bunsenbrenner erhitzt. Vor und nach dem Erhitzen wird mit Indikatorpapier der pH-Wert gemessen.

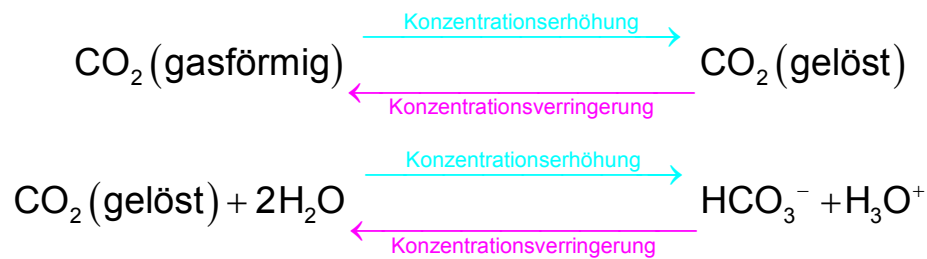
Beobachtung:

Der Indikator verändert geringfügig seine Farbe. (pH 4,5 → pH 5,0)

Erklärung:



3.) Beeinflussung durch Konzentrationsver\u00e4nderung:



Im Falle des Kohlens\u00e4uregleichgewichts, muss man die Oxoniumionenkonzentration ver\u00e4ndern. (z.B. durch Zugabe von Natronlauge oder Zitronens\u00e4ure)

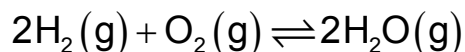
Das Prinzip von Le Chatelier (1884)

\u00dcbt man auf ein chemisches System, das sich im Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Zufuhr oder Entzug von W\u00e4rme, durch Erh\u00f6hung oder Erniedrigung des Drucks oder Ver\u00e4nderung der Konzentration aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der Folgen des Zwanges verringert werden.

auch: Prinzip des kleinsten Zwangs

Le Chatelier - Anwendungen

Beispiel:

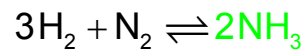


Beeinflussung des Gleichgewichts durch:

- Druck (Molvolumen: 22,4 l/mol bei Standardbedingungen)

Durch Druckerh\u00f6hung verschiebt sich das Gleichgewicht bei Gasreaktionen in die Richtung, in der die Teilchen den geringeren Platz einnehmen/das kleinere Volumen haben.

Beispiel 2: Ammoniakgleichgewicht



Druckerhöhung:

Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts, weil dort die „Folgen des Zwanges“ **geringer** sind als links. (Das Volumen ist auf der rechten Seite kleiner als auf der linken.)

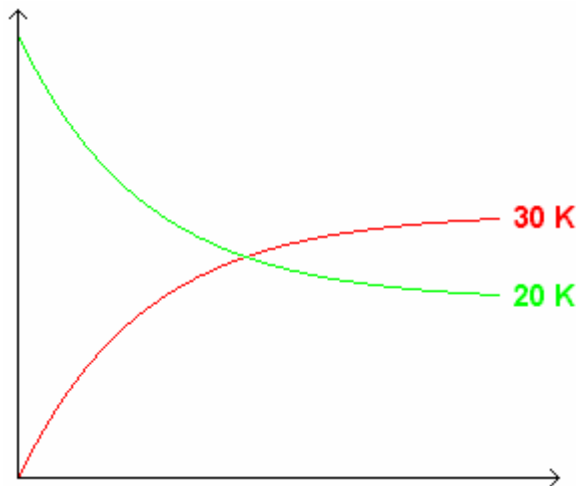
Reaktionsbedingungen: 300 bar und 450°C

Massenwirkungsgesetz

Aus der allgemeinen Reaktionsgleichung: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ kann man folgendes Verhältnis bilden:

$$K = \frac{c(\text{C})^c \cdot c(\text{D})^d}{c(\text{A})^a \cdot c(\text{B})^b} \quad \begin{array}{l} \text{Produkte} \\ \text{Edukte} \end{array} \quad (\text{K wird Gleichgewichtskonstante genannt})$$

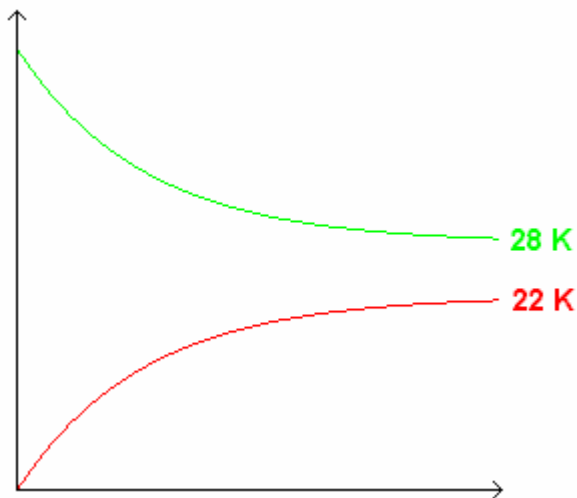
1. Beispiel:



(1 Kugel \rightarrow 0,02 mol \cdot l⁻¹)

$$K = \frac{30 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 30 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{20 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 20 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}$$
$$K = \frac{0,6 \cdot 0,6}{0,4 \cdot 0,4} = \frac{0,36}{0,16} = 2,25$$

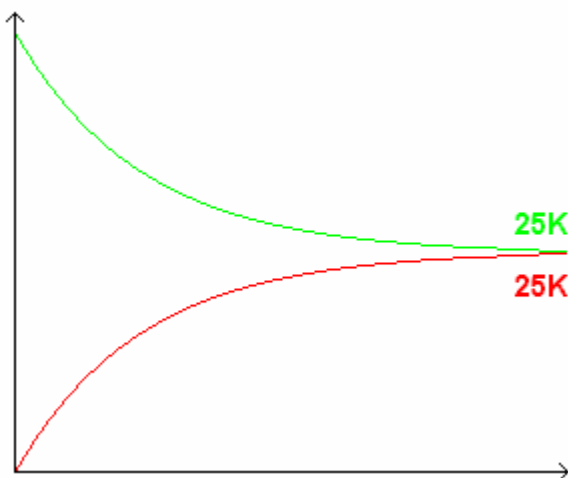
2. Beispiel:



(1 Kugel \rightarrow 0,02 mol \cdot l⁻¹)

$$K = \frac{22 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 22 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{28 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 28 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}$$
$$K = \frac{0,22 \cdot 0,22}{0,28 \cdot 0,28} \approx 0,6$$

3. Beispiel:



(1 Kugel \rightarrow 0,02 mol \cdot l⁻¹)

$$K = \frac{25 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 25 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{25 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 25 \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}$$
$$K = \frac{0,5 \cdot 0,5}{0,5 \cdot 0,5} = 1$$

Ist der Wert für K gleich eins, so liegt ein absolutes Gleichgewicht zwischen den Edukten und Produkten vor, d.h. sie liegen in gleichen Mengen nebeneinander vor. Ist K kleiner als 1, so liegen mehr Edukte als Produkte nebeneinander vor; ist K größer als 1, so überwiegen die Produkte.

Die Einheit von K kann verschieden sein, es kommt immer darauf an, welche Stoffe miteinander reagieren und wie viel der Stoffe miteinander reagiert.

Säuren und Massenwirkungsgesetz

Auch bei der Reaktion von Säuren liegt ein chemisches Gleichgewicht vor. Jedoch kann man die Gleichgewichtskonstante K bei Säurereaktionen geringfügig verändern (am Beispiel der Essigsäure):

$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Da die Konzentration von Wasser in einer wässrigen Lösung konstant ist ($\approx 55,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), kann man den Term $c(\text{H}_2\text{O})$ auf die Seite der Gleichgewichtskonstante bringen und mit in sie einbeziehen. Es entsteht die Säurekonstante K_S :

$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$
$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$
$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Die Säurekonstante K_S bzw. der $\text{p}K_S$ -Wert einer Säure geben an, wie stark die Säure ist. Ist der K_S -Wert größer als 1, so ist der $\text{p}K_S$ -Wert der Säure kleiner als 0, so ist die Säure stark.

allgemeine Formel zur Berechnung der Konstante K_S für die Säure mit der Formel AH:

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

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

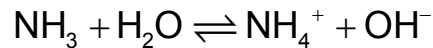
Berechnung des $\text{p}K_S$ -Wertes:

$$\text{p}K_S = -\log K_S$$

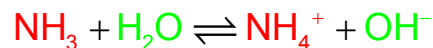
Der tabellierte $\text{p}K_S$ -Wert für Essigsäure ist: 4,78

Konjugierte Säure-Base-Paare

Reagiert z.B. Ammoniak mit Wasser, so ist nach der Bronsted'schen Definition für Säuren und Basen das Ammoniakteilchen die Base, da es Protonen aufnimmt. Das Wassermolekül ist die Säure.

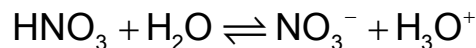


Nach der Reaktion ist das Ammoniumion (NH_4^+) die Säure und das Hydroxidion die Base der Rückreaktion. Somit sind NH_3 und NH_4^+ ein konjugiertes Säure-Base-Paar. Gleiches gilt für H_2O und das Oxoniumion:

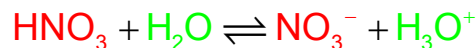


Base 1 → Säure 1 Säure 2 → Base 2

Reagiert nun z.B. Salpetersäure mit Wasser, so ist die Salpetersäure, wie schon der Name sagt, die Säure und das Wasser die Base.



Nach der Reaktion ist das Nitration (NO_3^-) die Base und das Oxoniumion die Säure der Rückreaktion. Salpetersäure und das Nitration sind ebenso wie Wasser und das Oxoniumion ein konjugiertes Säure-Base-Paar:



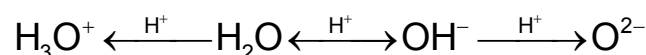
Säure 1 → Base 1 Base 2 → Säure 2

Bronsted'sche Definition für Säuren und Basen:

- 1.) Ein Teilchen, das Protonen abgibt heißt Säure oder Protonendonator.
- 2.) Ein Teilchen, das Protonen aufnimmt heißt Base oder Protonenakzeptor.

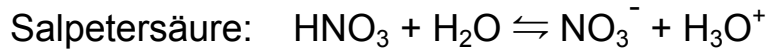
Ampholyt:

Ein Ampholyt ist ein Stoff, der je nach Bedingung die Funktion einer Säure oder die einer Base wahrnehmen kann. Wasser oder das Hydroxidion sind z.B. ein Ampholyt, weil sowohl ein Proton abgeben, als auch eines aufnehmen können:

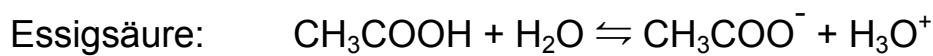
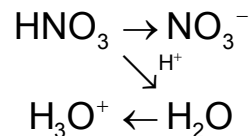


Mehrprotonige Säuren

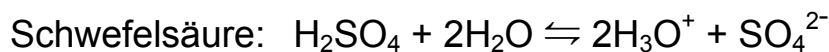
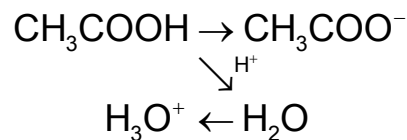
Es gibt neben den Säuren, die nur ein Proton abgeben auch Säuren, die zwei oder mehr Protonen abgeben, bevor sie ihr Endstadium erreicht haben. Ein- und zweiprotonige Säuren im Vergleich:



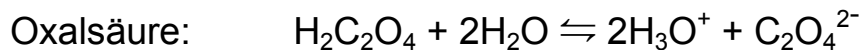
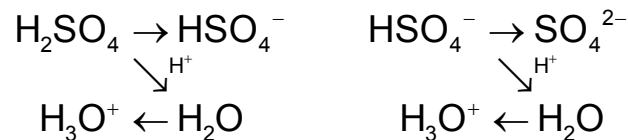
→ Diagonalverfahren:



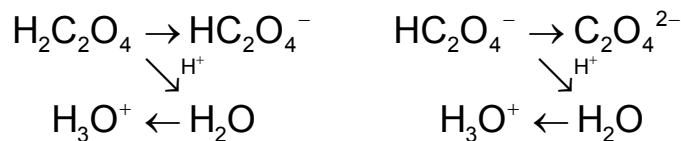
→ Diagonalverfahren:



→ Diagonalverfahren:



→ Diagonalverfahren:



Zweiprotonige Säuren reagieren zweimal hintereinander, wobei das erste Produkt ein Ampholyt ist. n-protonige Säuren reagieren n-mal bis sie ihr Endstadium erreicht haben.

Protolysegrad

Der Protolysegrad α ist der Quotient aus der Konzentration des Säurerestions und der Ausgangskonzentration der Säure. Um die Konzentration des Säurerestions zu errechnen, geht man wie folgt vor:

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

Bezeichnet man die Konzentration an Oxoniumionen als x , so ist die Konzentration an Säurerestionen ebenfalls x , weil die von den Oxoniumionen beinhalteten 3. Protonen von der Säure kommen. Die neue Konzentration der Säure ist die Differenz der Ausgangskonzentration und x .

$$K_s = \frac{x \cdot x}{c(\text{AH}) - x}$$

$$K_s = \frac{x^2}{c(\text{AH}) - x}$$

$$K_s (c(\text{AH}) - x) = x^2$$

$$x^2 + K_s x - c(\text{AH}) \cdot K_s = 0$$

$$x_{1,2} = -\frac{K_s}{2} \pm \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + c(\text{AH}) \cdot K_s}$$

Da x_2 immer kleiner als 0 ist, wird dieser Wert nicht berücksichtigt. x_1 ist der Zahlenwert der Konzentration der H_3O^+ - sowie Säurerestionen.

Will man nun den Protolysegrad der Säure berechnen, so muss man den oben errechneten Term in den Quotienten einsetzen:

$$\alpha = \frac{c(\text{A}^-)}{c_0(\text{AH})}$$

$$\alpha = \frac{-\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + c(\text{AH}) \cdot K_s}}{c_0(\text{AH})}$$

Der Protolysegrad gibt an zu wieviel Prozent die entsprechende Säure ihr Proton abgibt.

Protolysegrad einer starken und einer schwachen Säure

1.) Salpetersäure:

→ Ausgangskonzentration $c_0(\text{Säure}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

→ tabellarischer K_S -Wert: $10^{1,32} \approx 19,95$

$$K_S = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

$$10^{1,32} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

$$x^2 + 10^{1,32}x - 10^{0,32} = 0$$

$$x_{1,2} = -\frac{10^{1,32}}{2} \pm \sqrt{\frac{10^{2,64}}{4} + 10^{0,32}}$$

$$x_1 \approx 0,09953$$

Der reale Wert x_1 wird in die Protolysegradformel eingesetzt:

$$\alpha = \frac{0,09953}{0,1} = 0,9953 \rightarrow \alpha = 99,53\%$$

Die Salpetersäure gibt zu 99,53% ihr Proton an das Wassermolekül ab und ist somit eine starke Säure.

2.) Essigsäure:

→ Ausgangskonzentration $c_0(\text{Säure}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

→ tabellarischer K_S -Wert: $10^{-4,76} \approx 0,000017$

$$K_S = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

$$10^{-4,76} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

$$x^2 + 10^{-4,76}x - 10^{-5,76} = 0$$

$$x_{1,2} = -\frac{10^{-5,76}}{2} \pm \sqrt{\frac{10^{-4,76}}{4} + 10^{-5,76}}$$

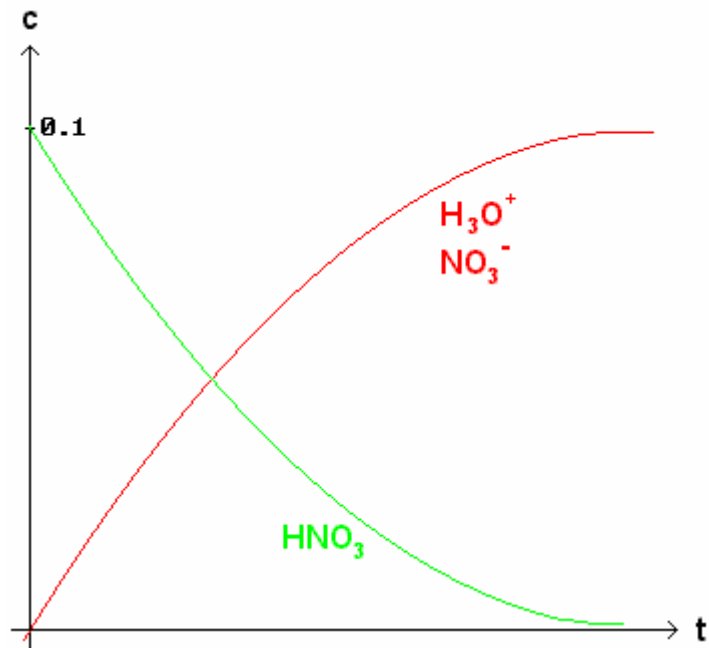
$$x_1 \approx 0,00136$$

Der reale Wert x_1 wird in die Protolysegradformel eingesetzt:

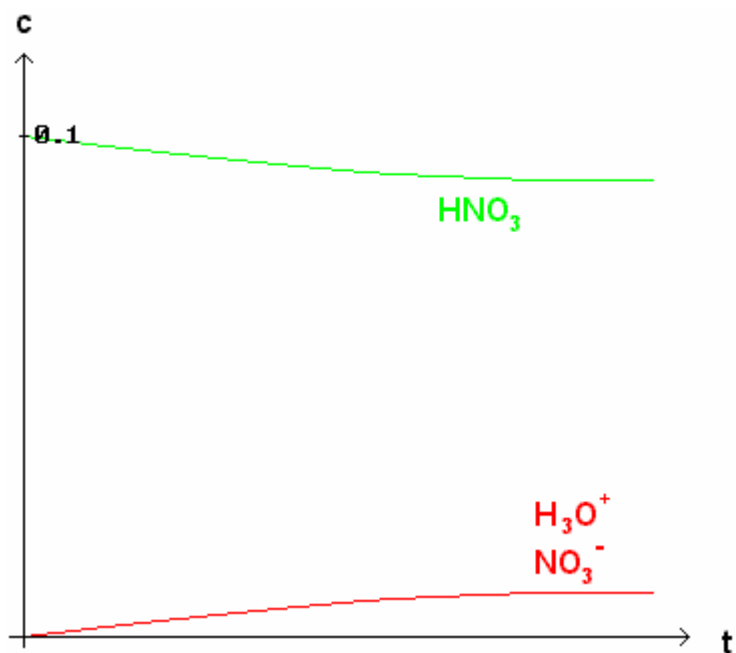
$$\alpha = \frac{0,00136}{0,1} = 0,0136 \rightarrow \alpha = 1,36\%$$

Die Essigsäure gibt zu 1,36% ihr Proton an das Wassermolekül ab und ist somit eine schwache Säure.

→ Ist der K_S -Wert größer als 1 ($K > 1$), liegt also eine starke Säure vor, so ist das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Es liegt auf der Seite der Edukte.



→ Ist der K_S -Wert kleiner als 1 ($K < 1$), liegt also eine schwache Säure vor, so ist das Gleichgewicht nach links verschoben. Es liegt auf der Seite der Produkte.



Basen und Massenwirkungsgesetz

Auch bei der Reaktion von Basen liegt ein chemisches Gleichgewicht vor. Jedoch kann man die Gleichgewichtskonstante K bei Basereaktionen geringfügig verändern (am Beispiel des Ammoniaks):

$$K = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Da die Konzentration von Wasser in einer wässrigen Lösung konstant ist ($\approx 55,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), kann man den Term $c(\text{H}_2\text{O})$ auf die Seite der Gleichgewichtskonstante bringen und mit in sie einbeziehen. Es entsteht die Basenkonstante K_B :

$$K = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$
$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)}$$
$$K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)}$$

Die Basenkonstante K_B bzw. der $\text{p}K_B$ -Wert einer Base geben an, wie stark die Base ist. Je größer der K_B -Wert ist, desto kleiner ist der $\text{p}K_B$ -Wert, desto stärker ist die Base.

allgemeine Formel zur Berechnung der Konstante K_B für die Base mit der Formel B:

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

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

Berechnung des $\text{p}K_B$ -Wertes:

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

Titrationen von starken und schwachen Säuren

I. Starke Säuren (pK_S -Wert < -1,74, inklusive Salpetersäure)

a) Anfangs-pH-Wert

$$1. \text{ Bsp: } c(\text{HCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

(Da Salzsäure vollständig protolysiert, ist die Konzentration an H_3O^+ -Ionen gleich der Konzentration der Säure.)

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

$$\text{pH} = -\lg 10^{-1}$$

$$\text{pH} = 1$$

$$2. \text{ Bsp: } c(\text{HCl}) = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

(Da Salzsäure vollständig protolysiert, ist die Konzentration an H_3O^+ -Ionen gleich der Konzentration der Säure.)

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

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 3$$

b) Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Wegen der Neutralisation: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ gilt am Äquivalenzpunkt, der Punkt, an dem die Säure neutralisiert ist:

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

Bsp:

100 ml Salzsäure [$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$] wird mit Natronlauge [$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$] titriert.

Am Äquivalenzpunkt gilt:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

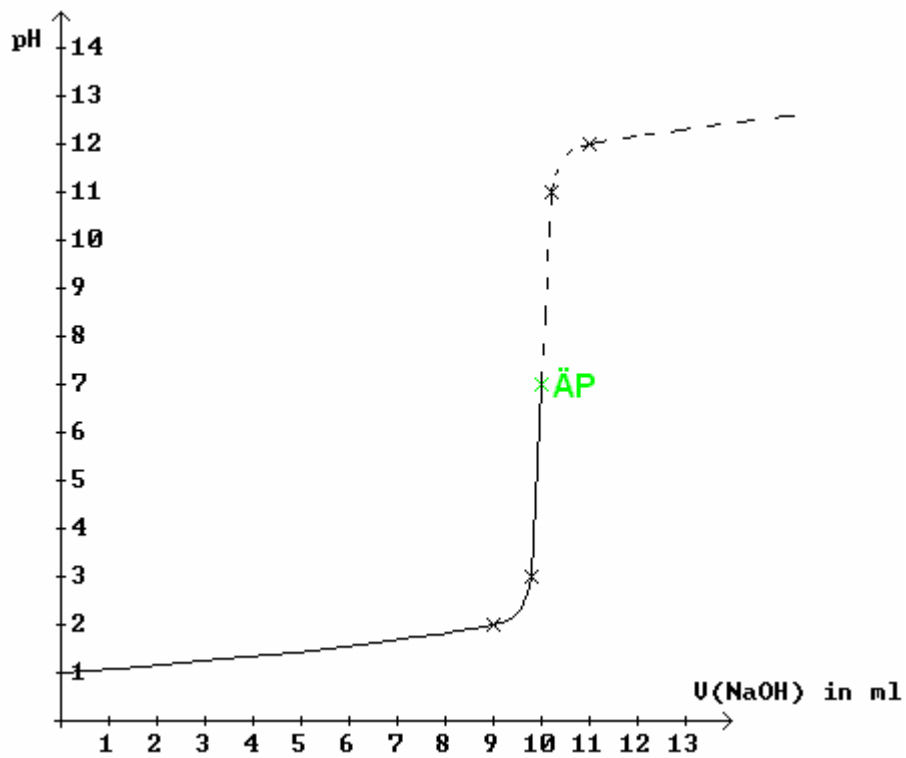
$$V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})$$

$$100 \text{ ml} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = V(\text{NaOH}) \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$V(\text{NaOH}) = 100 \text{ ml}$$

c) Kurvenverlauf

Zugabe NaOH V in ml	$n(\text{OH}^-)$ (in mol)	$n(\text{HCl})$ (in mol)	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ (in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	pH-Wert
0	0	0,01	0,1	1
1	0,001	0,009	0,09	1,05
2	0,002	0,008	0,08	1,1
3	0,003	0,007	0,07	1,15
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
9	0,009	0,001	0,01	2
9,1	0,0091	0,0009	0,009	2,05
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
9,9	0,0099	0,0001	0,001	3
9,99	0,00999	0,00001	0,0001	4



Bei starken Säuren gilt, dass der pH-Wert gleich 7 am ÄP ist.

I. Schwache Säuren (pK_s -Wert $> -1,74$)

a) Anfangs-pH-Wert

Bsp:
$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Wegen der Gleichgewichtseinstellung gilt:

$$K_s = \frac{x^2}{0,1 - x} \quad K_s = 10^{-4,76}$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ist:

$$x = 0,00136 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \rightarrow \text{pH} = -\lg 0,00136 = 2,87$$

b) Bestimmung des Äquivalenzpunktes

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes verläuft analog zur Bestimmung des ÄP bei starken Säuren.

c) Kurvenverlauf

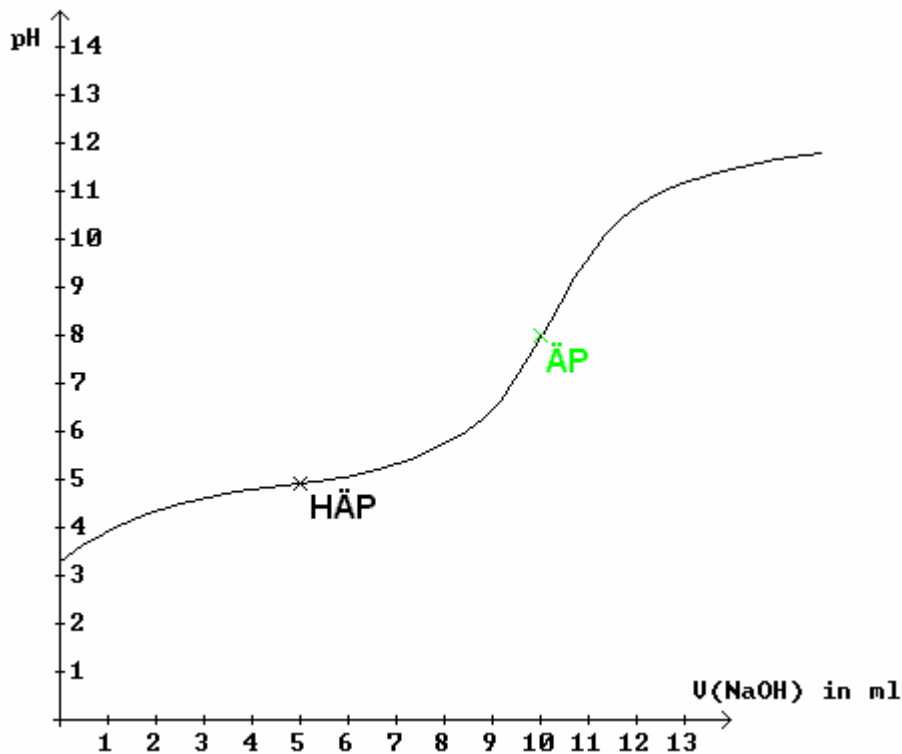
$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Nach dem Logarithmieren beider Seiten sieht die Gleichung so aus:

$$\begin{aligned} \lg K_s &= \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \\ -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) &= -\lg K_s + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \\ \text{pH} &= \text{p}K_s + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \end{aligned}$$

Diese Beziehung zwischen pH- und pK_s -Wert wird auch *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* genannt:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{AH})}$$



Wenn der pH-Wert gleich dem pK_S -Wert ist, so spricht man vom Halb-äquivalenzpunkt (HÄP). Um ihn zu berechnen geht man wie folgt vor:

$$pH = pK_S + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Da pH- und pK_S -Wert gleich sind, muss der logarithmierte Bruchterm gleich Null sein:

$$\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0 \quad |10^{(\)}$$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1$$

Das heißt, dass beide Konzentrationen (die der Säure sowie des Säurerestions) gleich groß sind.

Somit kann man den pK_S -Wert aus dem Graphen ablesen, wenn man den HÄP kennt.

Bei schwachen Säuren ist der pH-Wert am ÄP größer als 7, weil das Säurerestion auch mit dem H_2O reagiert:

