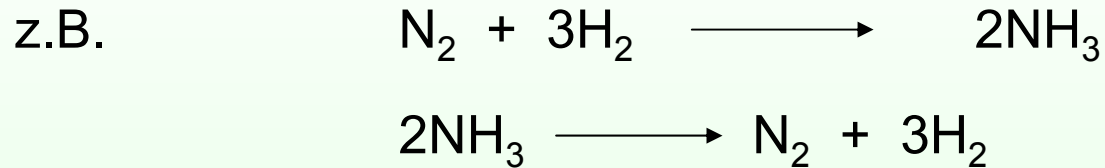


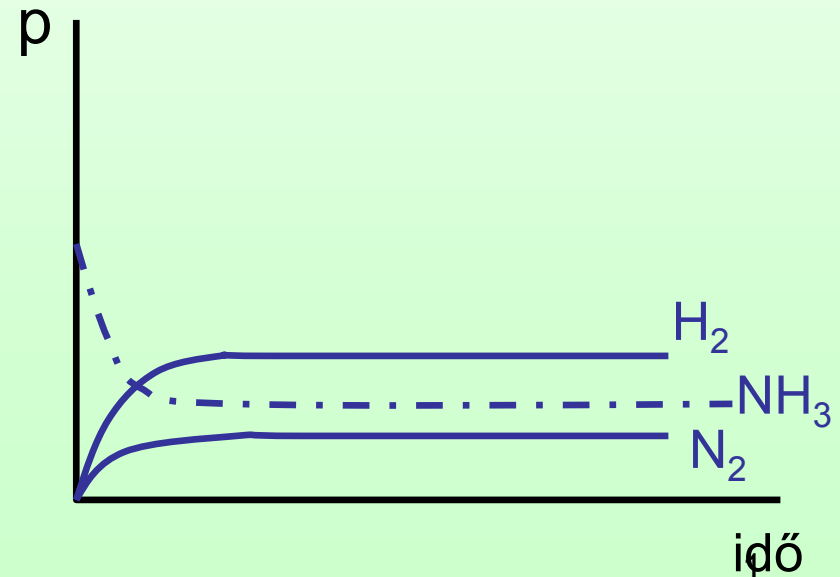
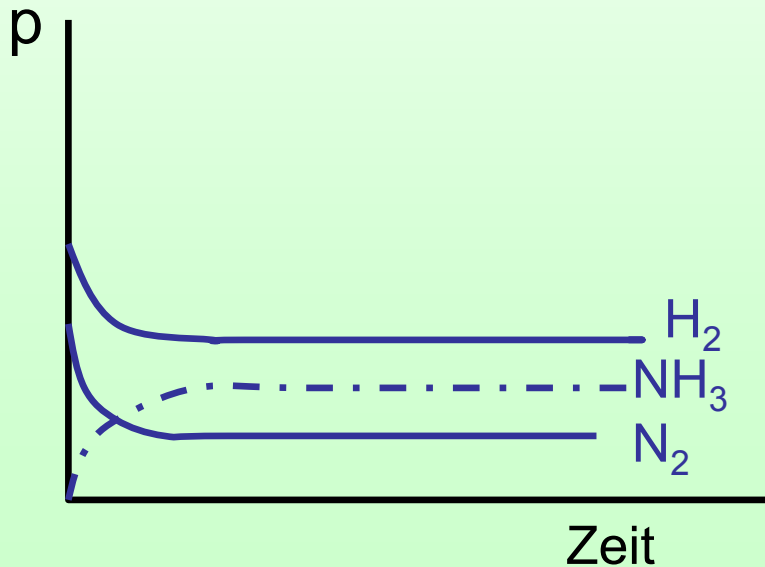
Das chemische Gleichgewicht

Reversible Reaktionen

können in beiden Richtungen verlaufen



In einer Gleichung: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$



Das dynamische Gleichgewicht

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2$$

$$v_1 = v_2 \quad k_1 \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2] = k_2 \cdot [\text{NH}_3]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

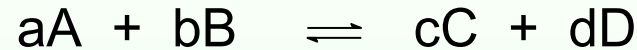
Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion sind gleich



Dynamisches Gleichgewicht

Das Massenwirkungsgesetz

Allgemeine Formulierung:



Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K = Gleichgewichtskonstante

- unabhängig von den Konzentrationen
- abhängig von der Temperatur

[C], [D], [A], [B] : Gleichgewichtskonzentrationen

nach Konvention:

- im Zähler: Reaktionsprodukte
- im Nenner: Reaktanden

Gleichgewichtszustand

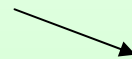
Alle reversiblen Prozesse tendieren zum Erreichen eines *Gleichgewichtszustands*

Gleichgewichtszustand: - die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant
- die Hinreaktion verläuft genauso schnell wie die Rückreaktion

Chemische Gleichgewichte

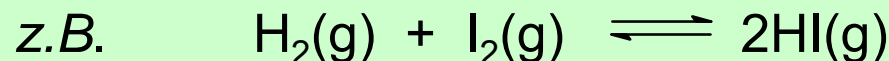


homogene Gleichgewichte



heterogene Gleichgewichte

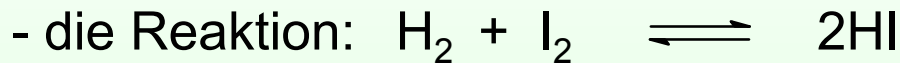
- Homogene Gleichgewichte:
die in Gleichgewicht stehenden Substanzen
liegen in gleicher Phase vor.



Gleichgewichtszustand

Beispiel:

In einem Volumen von einem dm^3 befindet sich $\text{HI}(\text{g})$. Es wird bei $425\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gleichgewichtseinstellung belassen. Welche Konzentrationen von $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{I}_2(\text{g})$ befinden sich im Gleichgewicht mit $0,50\text{ mol/dm}^3\text{ HI}(\text{g})$? $K_{425} = 54,5$



- die Gleichgewichtskonstante:
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 54,5$$

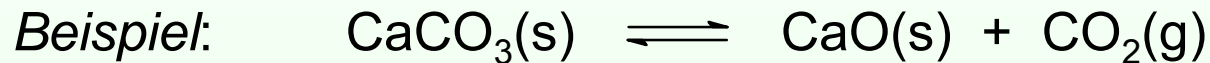
- Nach der Reaktionsgleichung entstehen $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{I}_2(\text{g})$ in gleichen Stoffmengen, daher gilt

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = c$$
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{c^2} \quad c^2 = \frac{0,50^2}{54,5} = 0,000459$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = c = 0,069\text{ mol/dm}^3$$

Heterogene Gleichgewichte

wenn die in Gleichgewicht stehenden Substanzen in verschiedenen Phasen vorliegen.



$$K = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

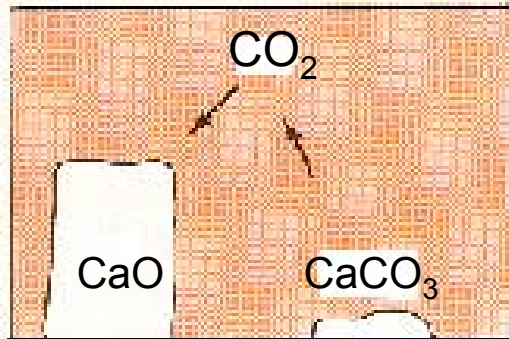
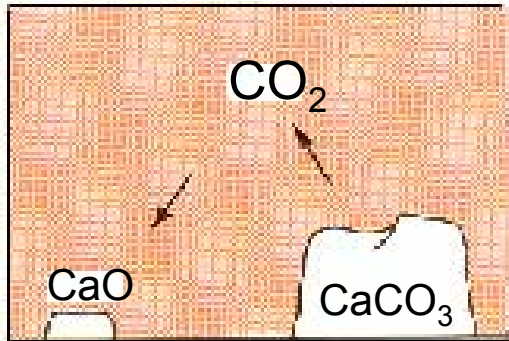
Die Konzentration in einem reinen Feststoff ist **konstant!!**

$$[\text{CaO}] = k_1 \quad [\text{CaCO}_3] = k_2$$

$$K = \frac{k_1 \cdot [\text{CO}_2]}{k_2} \quad \longrightarrow \quad K' = [\text{CO}_2]$$

Bei gegebener Temperatur stellt sich über dem Gemisch der beiden Festkörper eine definierte CO_2 -Konzentration ein.

Heterogene Gleichgewichte



Unabhängig von den relativen Mengen von CaO und CaCO₃, bei gegebener Temperatur stellt sich über dem Gemisch der beiden Festkörper eine definierte CO₂-Konzentration ein.

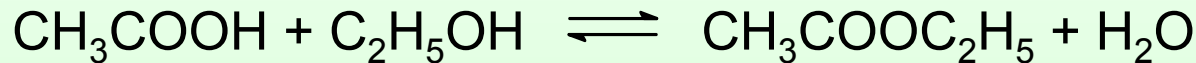
Das Prinzip des kleinsten Zwanges

(Le Chatelier-Braun-Prinzip)

Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang aus, und stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

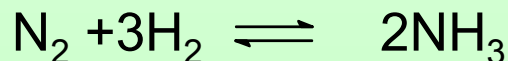
Jede Änderung der Bedingungen ist ein solcher Zwang.

Konzentrationsänderungen



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

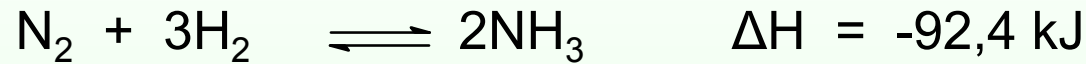
Druckänderungen



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$$

Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur

- exotherme Hinreaktion:



Temperatur °C	$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$
------------------	---

300	9,6
400	0,50
500	0,060
600	0,014

Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur

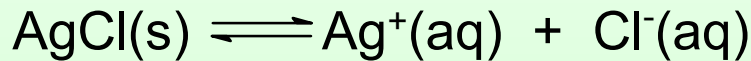
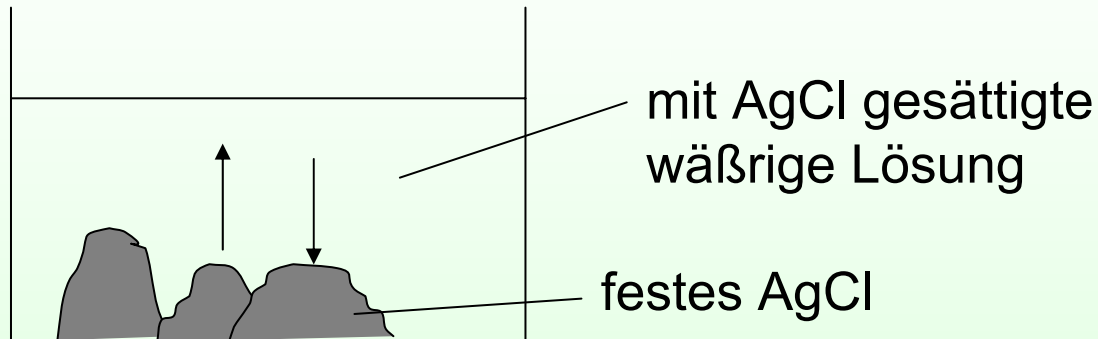
- endotherme Hinreaktion:



Temperatur °C	$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}$
700	0,63
800	0,93
900	1,29
1000	1,66

Das Löslichkeitsprodukt

Bei den schwerlöslichen Substanzen stellt sich nach einiger Zeit ein *Gleichgewicht* ein.



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Da $[\text{AgCl}]$ konstant ist, $K \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

$$L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Die Konstante L wird **Löslichkeitsprodukt** genannt.

Einige Zahlenwerte für L (bei 25 °C)

Substanz	L
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,9 \cdot 10^{-12}$
CaCO ₃	$4,7 \cdot 10^{-9}$
BaCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
PbS	$7,0 \cdot 10^{-27}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-54}$

Säuren und Basen

1./ Das Arrhenius-Konzept (1887)

Säuren: die Stoffe, die in wässriger Lösung H^+ -Ionen bilden

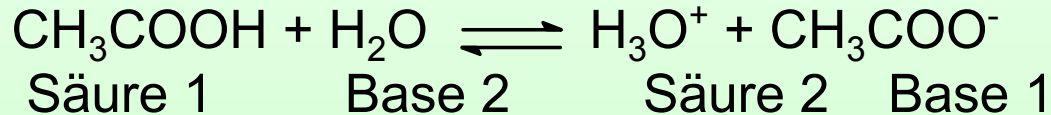
Basen: die Stoffe, die in wässriger Lösung OH^- -Ionen bilden

2./ Das Brönsted-Lowry-Konzept (1923)

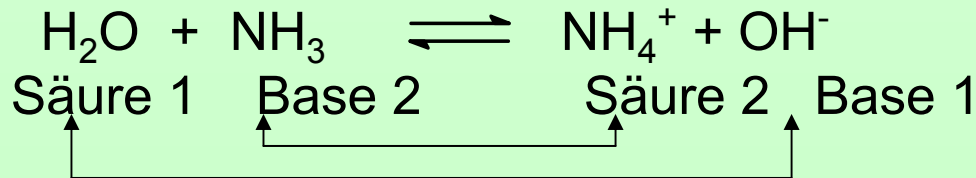
Säuren: Substanzen, die Protonen abgeben können
(Protonen-Donator)

Basen: Substanzen, die Protonen aufnehmen können
(Protonen-Akzeptor)

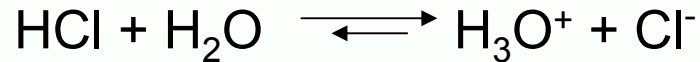
Säure-Base-Reaktion:



konjugiertes Säure-Basen-Paar



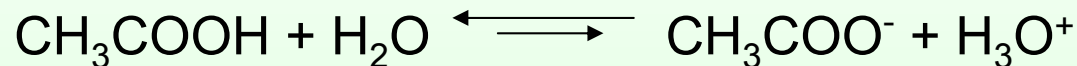
Die Stärke von Brönsted-Säuren und -Basen



Säure 1 Base 2 Säure 2 Base 1

HCl ist eine stärkere Säure, als das H_3O^+ -Ion.

H_2O ist eine stärkere Base, als das Cl^- -Ion



H_3O^+ ist eine stärkere Säure, als CH_3COOH .

CH_3COO^- ist eine stärkere Base, als H_2O .

Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist ihre konjugierte Base.

Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist ihre konjugierte Base

Die Stärke von **Säuren**:

das Ausmaß der Tendenz, **Protonen abzugeben**

Die Stärke von **Basen**:

das Ausmaß der Tendenz, **Protonen aufzunehmen**

Relative Stärke von einigen konjugierten Säure-Basen-Paaren

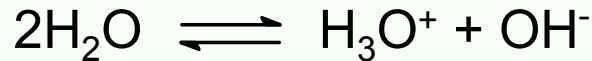
	Säure		Base	
	HClO ₄	100% in H ₂ O →	ClO ₄ ⁻	
	HCl	100% in H ₂ O →	Cl ⁻	
	HNO ₃	100% in H ₂ O →	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺		H ₂ O	
	H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
	CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S		HS ⁻	
	NH ₄ ⁺		NH ₃	
	HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻	
	H ₂ O		HO ⁻	
	NH ₃	← 100% in H ₂ O	NH ₂ ⁻	

zunehmende Säurestärke ↑
zunehmende Basenstärke ↓

Säure-Base-Gleichgewichte

Das Ionenprodukt des Wassers

Eigendissoziation des Wassers:



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

$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,55 \text{ mol}$
kann konstant angesehen werden

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



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{Ionenprodukt des Wassers}$$

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad \text{bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Da die H_3O^+ und OH^- -Ionen in reinem Wasser zu gleichen Teilchen entstehen: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$

pH-Wert der wässrigen Lösungen

In sauren Lösungen: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ mol/dm³

In basischen Lösungen: $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ mol/dm³

pH-Wert: der negative Zehnerlogarithmus von $[\text{H}_3\text{O}^+]$

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

In einer einfacheren Form: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

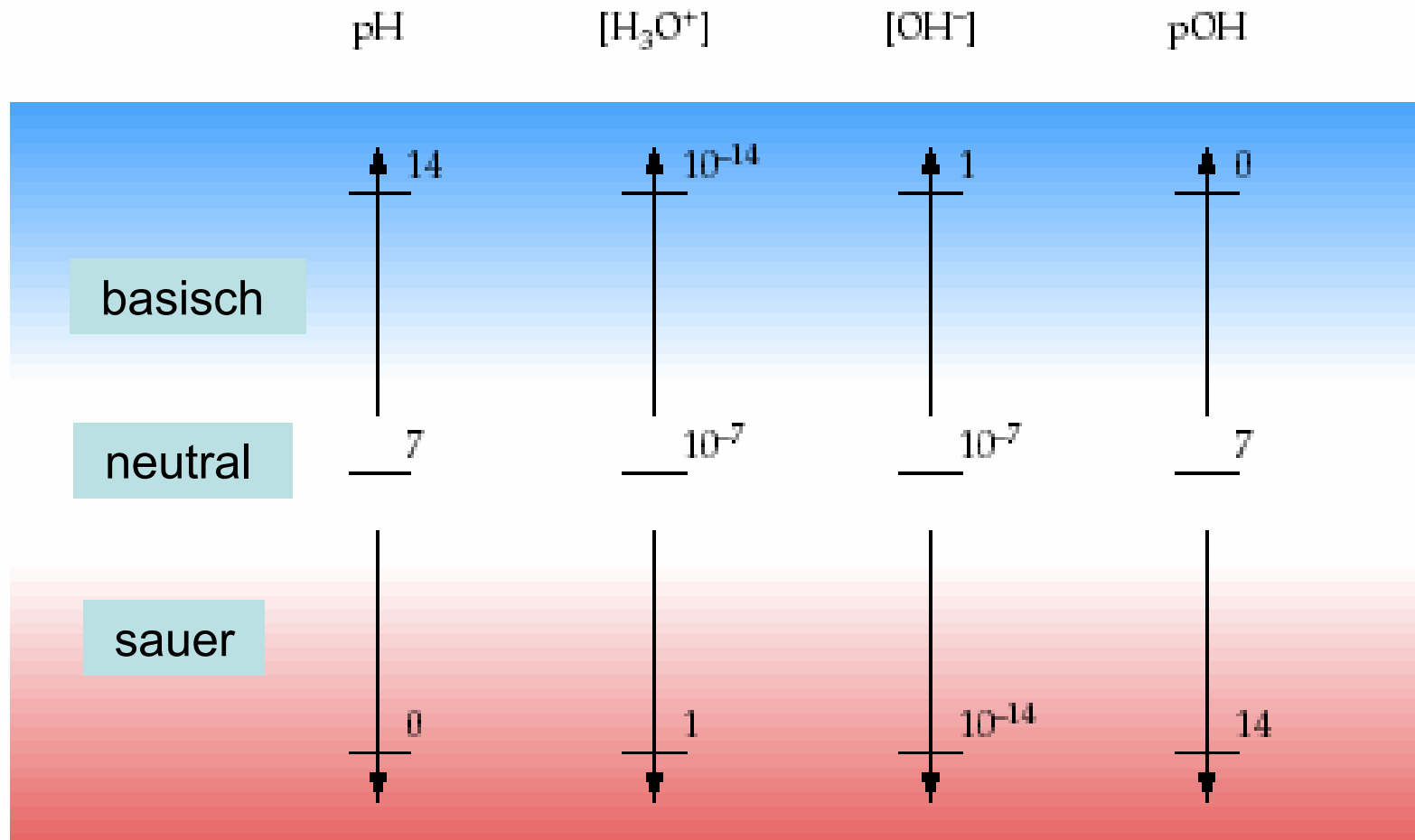
pOH-Wert: der negative Zehnerlogarithmus von $[\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

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

$$\text{pH} = 7 \quad \text{pOH} = 7$$

Die pH-, bzw. pOH-Skala für verdünnte wässrige Lösungen



Elektrolytlösungen

Elektrolyte

```
graph TD; A[Elektrolyte] --> B[starke Elektrolyte]; A --> C[schwache Elektrolyte];
```

starke Elektrolyte

liegen in wässriger Lösung
praktisch vollständig in Form
von Ionen vor

= **vollständige Dissoziation**

z.B. CaCl_2 , NaBr , usw.

schwache Elektrolyte

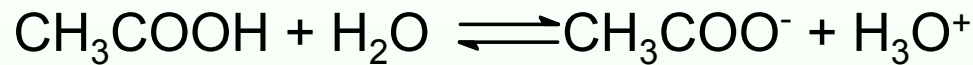
bestehen aus polaren Molekülen,
die in wässriger Lösung teilweise
in Ionen gespalten werden

= **unvollständige Dissoziation**

Z.B. CH_3COOH , NH_3 , usw.

Schwache Säuren

Dissoziation von Essigsäure



$$K'_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Da $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant angesehen werden kann, und $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$

$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad -\log K_S = \text{p}K_S$$

K_S = Säuredissoziationskonstante

$\text{p}K_S$ = Säuredissoziationsexponent

für Essigsäure: $K_S = 1,85 \cdot 10^{-5}$ $\text{p}K_S = 4,73$

Basenkonstante von schwachen Basen



$$K'_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Da $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant angesehen werden kann,

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad -\log K_B = \text{p}K_B$$

K_B = Basendissoziationskonstante

$\text{p}K_B$ = Basendissoziationsexponent

für Ammoniak, NH_3

$$K_B = 1,79 \cdot 10^{-5} \quad \text{p}K_B = 4,70$$

Einige Dissoziationskonstanten bei 25°C

Säuren

Chlorige Säure	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Salpetrige Säure	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Ameisensäure	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Blausäure	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$

Basen

Dimethylamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Methylamin	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Ammoniak	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	$9,8 \cdot 10^{-7}$
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$

Mehrprotonige Säuren

enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoffatom pro Molekül,

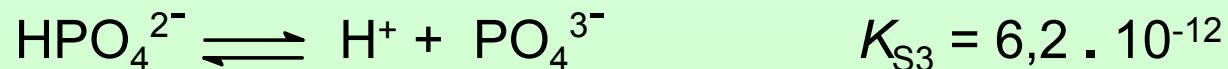
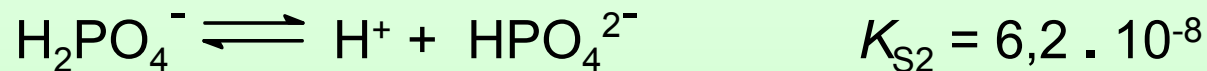
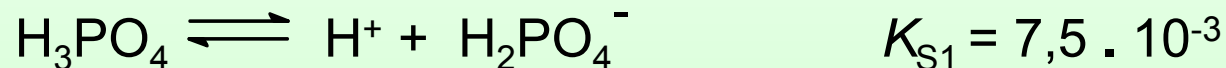
z.B. Schwefelsäure, H_2SO_4

Phosphorsäure, H_3PO_4

Oxalsäure, HOOC-COOH

Schrittweise Dissoziation

z.B. bei Phosphorsäure



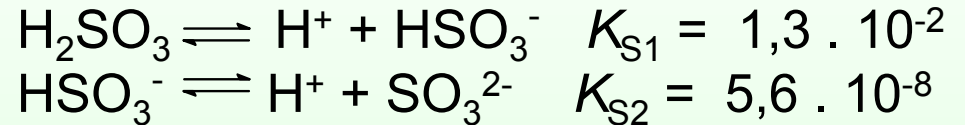
Erklärung: die Abtrennung des zweiten, dritten Protons von dem negativ geladenen Ion ist schwieriger.

Dissoziationskonstanten

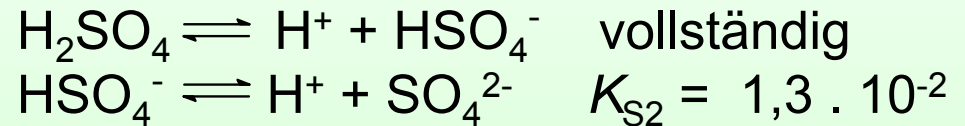
Schwefelwasserstoff



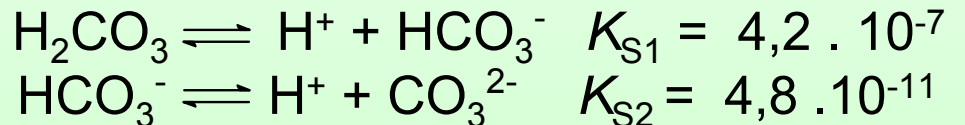
Schweflige Säure



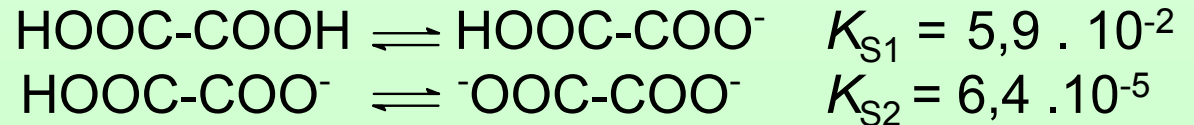
Schwefelsäure



Kohlensäure



Oxalsäure



Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration des dissoziierten Elektrolyten}}{\text{Gesamtkonzentration des schwachen Elektrolyten}}$$

$$\text{bei Essigsäure: } \alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ = Gesamtkonzentration der Essigsäure

Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Konzentration

z.B. Essigsäure

<i>Gesamtkonzentration</i> c_0 (mol/dm ³)	<i>Dissoziationsgrad,</i> Bruchteil	α %
1,0	0,00426	0,426
0,1	0,0134	1,34
0,01	0,0418	4,18
0,001	0,126	12,6

Bestimmung des pH-Werts der wäßrigen Essigsäure-Lösungen

mit Hilfe des Dissoziationsgrades

$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0^2}{(1 - \alpha) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{1 - \alpha} \quad \Rightarrow \quad c_0 \cdot \alpha^2 + K_S \cdot \alpha - K_S = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 + 4K_S \cdot c_0}}{2c_0} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0,$$
$$\text{pH} = -\log(\alpha \cdot c_0)$$

Berechnung des pH-Werts der wässrigen Essigsäure-Lösungen (Näherung)

$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Da $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$
und $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$

$$K_S = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{Säure})}$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{Säure})}$$

Die obige Näherung darf man nur im Falle der schwachen Säuren (oder Basen) verwenden.

Berechnung des pH-Werts der Lösung einer schwachen Base

a./ mit Hilfe von Dissoziationsgrad α

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]_0}$$

$$\alpha = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B \cdot c_0}}{2c_0}$$

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot [\text{NH}_3]_0$$

$$\text{pOH} = -\log(\alpha \cdot [\text{NH}_3]_0)$$

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

b./ näherungsweise, mit der Annahme $[\text{NH}_3] \approx [\text{NH}_3]_0$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot [\text{NH}_3]_0}$$

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{K_B \cdot [\text{NH}_3]_0}$$

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

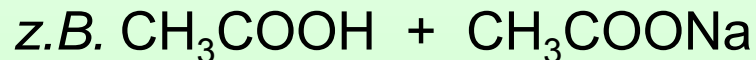
$$\text{Im allgemeinen: } \text{pOH} = -\log \sqrt{K_B \cdot c_0(\text{Base})}$$

Pufferlösungen

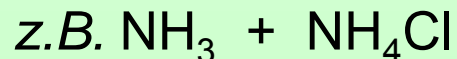
Die Pufferlösungen halten den pH-Wert weitgehend konstant.

- Zusammensetzung der Pufferlösungen

(1) eine schwache Säure + deren konjugierte Base
(ihr Salz mit einer starken Base)



(2) eine schwache Base + deren konjugierte Säure
(ihr Salz mit einer starken Säure)



Berechnung des pH-Werts von Pufferlösungen

a./ Pufferlösung: CH₃COOH/CH₃COONa

Essigsäure: schwache Säure $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Natriumacetat: starker Elektrolyt



$$[\text{H}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \cong [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = [\text{Säure}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]_0 = [\text{Salz}]$$

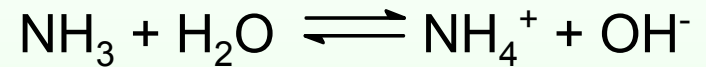
$$[\text{H}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Salz}]}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Berechnung des pH-Werts von Pufferlösungen

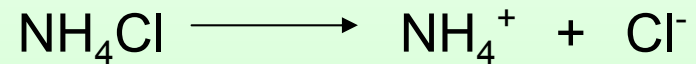
b./ Pufferlösung $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

Ammoniak, NH_3 : schwache Base



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Ammoniumchlorid: starker Elektrolyt



$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{Base}]}{[\text{Salz}]}$$

$$[\text{NH}_3] \cong [\text{NH}_3]_0 = [\text{Base}]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong [\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = [\text{Salz}]$$

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

Wirkungsweise der Pufferlösungen

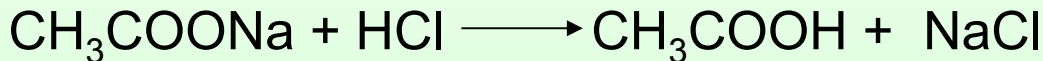
Ausgangskonzentrationen:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 1 \text{ mol/dm}^3$$
$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad [\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{1}$$

pH = 4,742

- nach Zusatz von **0,01 mol HCl**



$[\text{CH}_3\text{COONa}]$ nimmt ab: 1,00 \longrightarrow 0,99

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ nimmt zu: 1,00 \longrightarrow 1,01

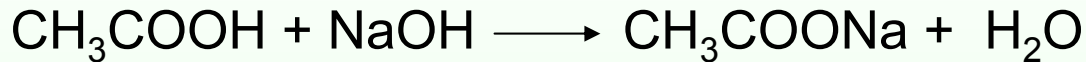
$$[\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,01}{0,99}$$

pH = 4,733

Die Zugabe von 0,01 mol HCl zu 1 dm³ Wasser würde eine pH-Änderung 7 \longrightarrow 2 verursachen!

Wirkungsweise der Pufferlösungen

- nach Zusatz von 0,01 mol **NaOH**



$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ nimmt ab: 1,00 \longrightarrow 0,99

$[\text{CH}_3\text{COONa}]$ nimmt zu: 1,00 \longrightarrow 1,01

$$[\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,99}{1,01}$$

$$\text{pH} = 4,751$$

Die Zugabe von 0,01 mol NaOH zu 1 dm³ Wasser würde eine pH-Änderung 7 \longrightarrow 12 verursachen!

Salze schwacher Säuren und Basen

wäßrige Lösungen von Salzen

neutral

NaCl, KNO₃, usw.

Salze

**von starken Säuren
mit starken Basen**

basisch

CH₃COONa, Na₂CO₃
Na₂S, usw.

Salze

**von schwachen Säuren
mit starken Basen**

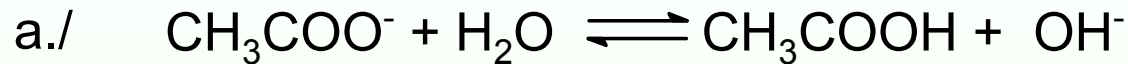
sauer

NH₄Cl, FeCl₃
usw.

Salze

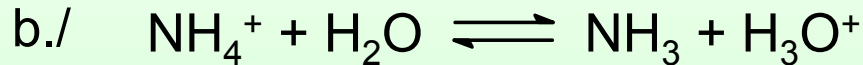
**von starken Säuren
mit schwachen Basen**

Protolyse der Salze



Das Azetat-Ion ist basisch, nimmt von dem H_2O -Molekül ein Proton auf;

→ die Lösung des Natriumazetats reagiert **basisch**.

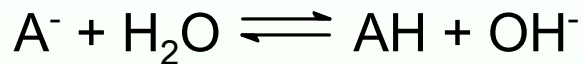


Das Ammonium-Ion protoniert das H_2O Molekül;

→ die Lösung des Ammoniumchlorids reagiert **sauer**.

Die obige Reaktionen werden **Protolyse** (früher Hydrolyse) genannt.

Protolysekonstante, K_p



$$K_p = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Da $[OH^-] = K_w / [H^+]$ ist,

$$K_p = \frac{[AH] \cdot K_w}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{[AH]}{[A^-] \cdot [H^+]} = \frac{1}{K_s}$$

$$K_p = \frac{K_w}{K_s} \quad \text{Analog:} \quad K_p = \frac{K_w}{K_B}$$

Protolysengrad, β

$$\beta = \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]_0} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]_0}$$

$[\text{A}^-]_0$ = ursprüngliche
Konzentration des Salzes.

(Die Dissoziation von Wasser
wird vernachlässigt.)

$$\frac{K_w}{K_S} = \frac{[\text{AH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]_0}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{A}^-]_0}{K_S}} \quad \beta = \frac{\sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{A}^-]_0}{K_S}}}{[\text{A}^-]_0}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_S \cdot [\text{A}^-]_0}}$$

Der Protolysengrad β ist der Verdünnung der
Salzlösung proportional.

Die Berechnung des pH-Werts der Lösungen von protolysierten Salzen

a./ Lösungen von Salzen schwacher Säuren (z.B. CH_3COONa)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{Salz}]}{K_S}}$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_S - \frac{1}{2} \log [\text{Salz}] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_S + \frac{1}{2} \log [\text{Salz}]$$

b./ Lösungen von Salzen schwacher Basen (z.B. NH_4Cl)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{Salz}]}{K_B}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_B - \frac{1}{2} \log [\text{Salz}]$$

Säuren und Basen

Das Lewis-Konzept (1923)

Lewis-Basen:

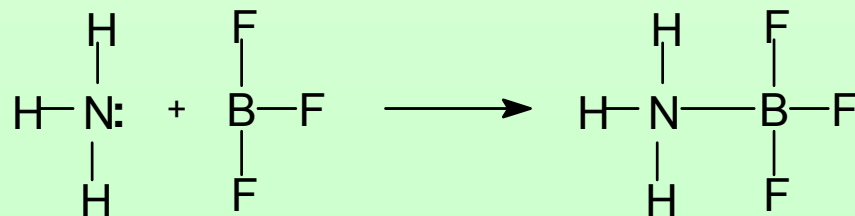
Moleküle oder Ionen, die über ein einsames Elektronenpaar verfügen (Elektronenpaar-Donatoren), z.B. Ammoniak, :NH_3

Lewis-Säuren:

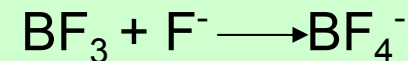
Moleküle oder Ionen, die sich an das Elektronenpaar eines Basenteilchens unter Bildung einer kovalenten Bindung anlagern können (Elektronenpaar-Akzeptoren),

z.B. Bortrifluorid, BF_3 , Aluminiumchlorid, AlCl_3 ,
Kationen (Cu^{2+} , Fe^{2+} , usw.)

Säure-Basen-Reaktionen

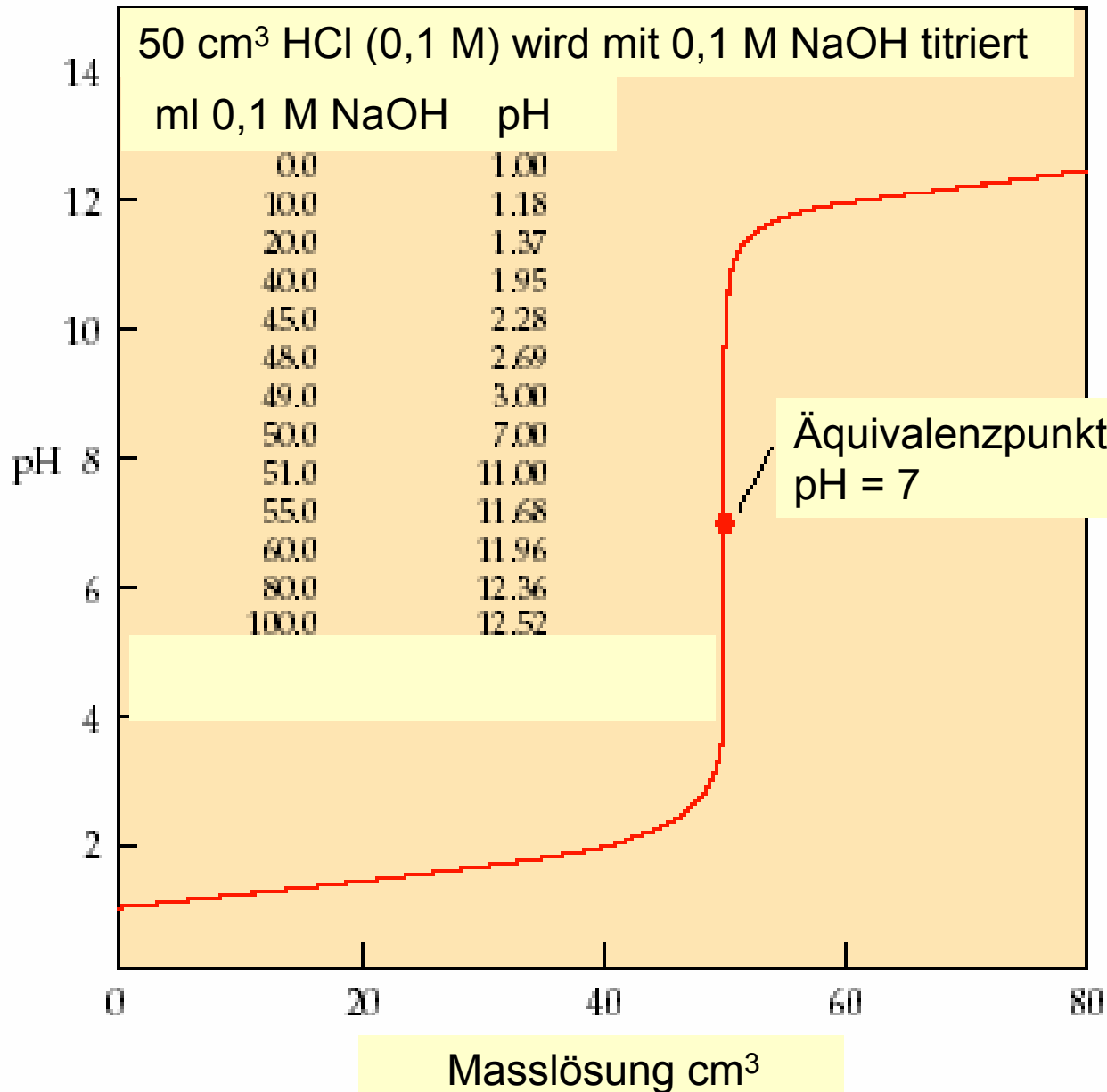


Base Säure



Säure Base

Säure-Base-Titrationen: Neutralisieren von Salzsäure mit NaOH-Lösung



- Anfangspunkt

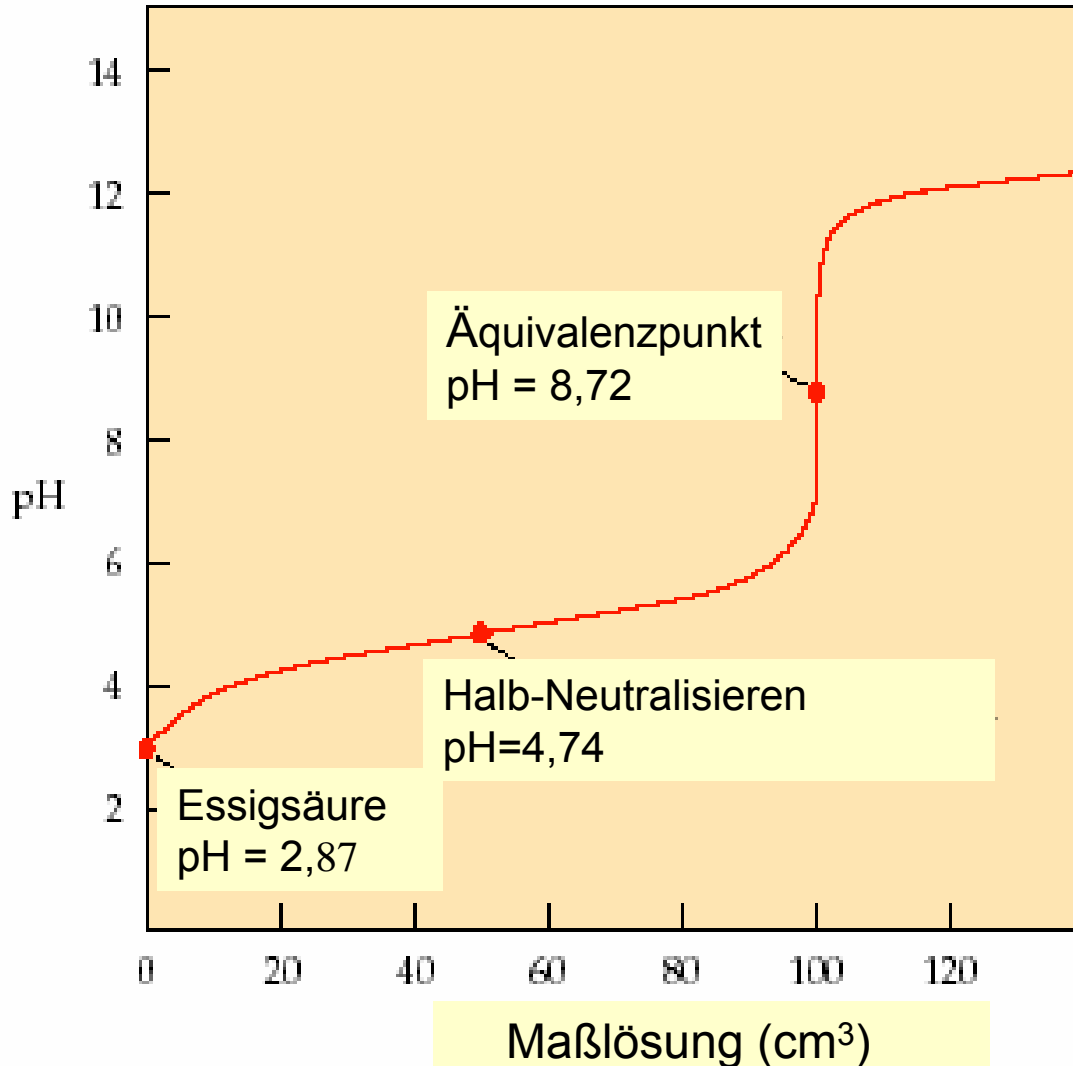
pH = 1

- Äquivalenzpunkt:

pH = 7

- sehr steiler Anstieg
in der Nähe des ÄP
(pH 4 → pH 10)

Titration von Essigsäure mit NaOH-Lösung



- Anfangspunkt der Titrationkurve pH = 2,87
- bei Halb-Neutralisieren

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

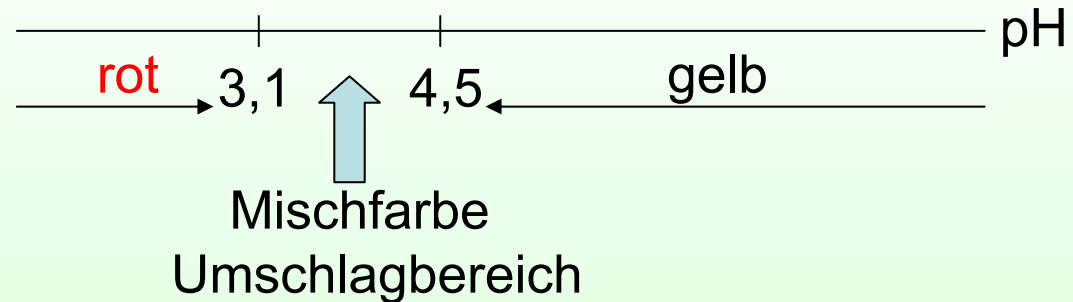
$$\text{pH} = \text{p}K_S$$

- Äquivalenzpunkt liegt im basischen Bereich
- Bereich des steilen Anstiegs ist schmaler (cca pH6 \longrightarrow pH 10)

Säure-Basen-Indikatoren

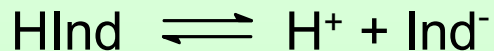
Die Indikatoren sind organische Farbstoffe, deren Farbe in Lösung vom pH-Wert abhängt.

z.B. Methylorange



Wirkungsweise der Indikatoren

Die Moleküle der Indikatoren sind meistens schwache Säuren.



$$K_S = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HInd}]} \quad \longrightarrow \quad \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_S}{[\text{H}^+]}$$

HInd und Ind⁻ weisen verschiedene Farben auf.
Das Verhältnis [Ind⁻] / [HInd] ist pH-abhängig.

Indikatoren

Indikator	Farbe bei		Umschlag- bereich
	niedrigerem pH-Wert	höherem pH-Wert	
Thymolblau	rot	gelb	1,2 – 2,8
Methylorange	rot	gelb	3,1 – 4,5
Bromkresolgrün	gelb	blau	3,8 – 5,5
Lackmus	rot	blau	5,0 – 8,0
Bromthymolblau	gelb	blau	6,0 – 7,6
Phenolphthalein	farblos	rot	8,3 – 10,0