

Kapitel 7

Säuren und Basen

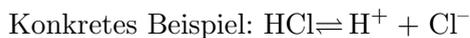
Lernziele

- Säuren-und-Basen-Konzepte
- pH-Aufgaben

Konzept nach Arrhenius

Das Konzept von Arrhenius stellt die klassische Definition von Säuren und Basen dar.

Als Säuren werden Substanzen bezeichnet, die in Wasser zu Wasserstoff-Kationen H^+ und Anionen dissoziieren:



Die freigesetzten H^+ werden von Wassermolekülen hydratisiert, sodass sich Oxonium-Ionen bilden:



Anmerkung 1: Die Begriffe Wasserstoff-Kation bzw. Proton (H^+) werden im Kapitel an manchen Stellen der Einfachheit halber benutzt, auch wenn eigentlich ein Oxonium-Ion gemeint ist. Dies ist in der Chemie üblich.

Deswegen kann die Dissoziation einer Säure auch so beschrieben werden:

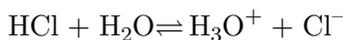


Hiermit macht man deutlich, dass die Säure ihre Protonen auf das Wasser überträgt und sich dabei Oxonium-Ionen vom Wasser bilden. Es liegt nahe, dass das Oxonium-Ion nichts anderes als ein Wassermolekül mit einem zusätzlichen Proton ist.

Anmerkung 2: Um ganz korrekt zu sein: Im ursprünglichen Konzept benutzte Arrhenius kein Wasser bei der Darstellung der Dissoziation der Säuren. Somit wurde auch das Oxoniumion noch nicht benutzt. Demnach sah bei ihm die Dissoziation nur so aus: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ und nicht so: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$. Heutzutage werden beide Schreibweisen gleichgesetzt. Wir führen die ausführlichere Schreibweise jetzt jedoch noch in diesem Konzept ein, damit man sich von Anfang an mit ihr vertraut macht.

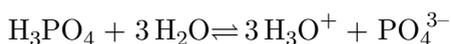
Im Kapitel *Chemische Summen- und Strukturformeln* wurden die wichtigsten Vertreter der Stoffklasse der Säuren aufgelistet. Es wurden auch ihre Summen- und Strukturformeln erläutert. Jetzt wollen wir uns mit der Dissoziation von Säuren beschäftigen.

Bei einprotonigen Säuren (= ein H-Atom im Molekül) gibt es eine einzige Dissoziationsstufe, da im Molekül eh nur ein einziges H-Atom vorhanden ist:

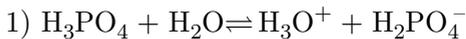


Dabei entsteht ein Oxonium-Ion und das jeweilige Anion der Säure.

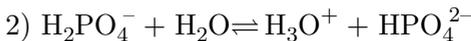
Interessanter sind die mehrprotonigen (= mehr als ein H-Atom im Molekül) Säuren. Die wichtigsten mehrprotonigen Säuren haben zwei (H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 usw.) oder drei (H_3PO_4 , H_3PO_3) H-Atome. Nehmen wir die Phosphorsäure als Beispiel. Im Kapitel *Chemische Summen- und Strukturformeln* wurden die Gesamtdissoziationen schon erläutert. Dabei werden alle im Molekül vorhandenen H-Atome auf einmal dissoziiert:



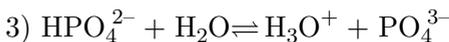
Praktisch läuft die Dissoziation aber nicht so ab. Um etwas konkreter zu werden, benutzt man die stufenweise Dissoziation bei mehrprotonigen Säuren. Dabei gibt es so viele Dissoziationsstufen wie H-Atome in der Summenformel. Bei H_3PO_4 gibt es demnach 3 Dissoziationsstufen, da drei H-Atome im Molekül vorkommen. Bei jeder Dissoziationsstufe wird lediglich ein einziges H^+ (in Form von H_3O^+) dissoziiert. Es sieht also folgendermaßen aus:



Von H_3PO_4 wird nur ein H^+ abgespalten. Vom Molekül verbleibt noch H_2PO_4^- , also die ursprüngliche Säure, aber mit einem H-Atom weniger, da dieses schon abgespalten und auf das Wasser-Molekül übertragen wurde. Das so gebildete Anion muss einfach negativ geladen sein, weil links keine Ladung vorkommt und rechts die positive Ladung des H_3O^+ aufgehoben werden muss. Es heißt Dihydrogenphosphat („Zwei-Wasserstoff-Phosphat“).



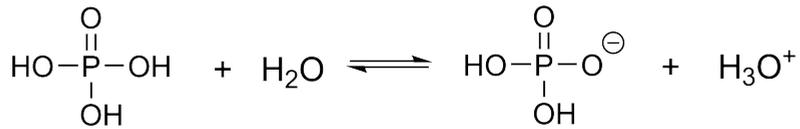
Bei der zweiten Etappe dissoziiert das oben gebildete Anion weiter. Es wird wieder ein H-Atom abgespalten. Das HPO_4^{2-} Anion ist zweifach negativ geladen, da links eine negative Ladung steht und folglich auf der rechten Seite ebenfalls eine negative Ladung herauskommen muss. Dort ist aber schon eine positive Ladung vorhanden. Die Summe aus ihr und den zwei negativen Ladungen des Anions ergibt -1. Das gebildete Anion heißt Hydrogenphosphat („Wasserstoff-Phosphat“).



Bei der letzten Etappe wird das letzte H-Atom des im 2. Schritt gebildeten Anions dissoziiert. Das gebildete Anion heißt Phosphat und ist dreifach negativ geladen. Die Ladungsbilanz stimmt auch: links -2, rechts +1 und -3, was ebenfalls -2 ergibt.

Es empfiehlt sich, die Ladungen der unterschiedlichen Anionen nicht auswendig zu lernen, denn man tendiert häufig zu Fehlern! Am einfachsten ist es,

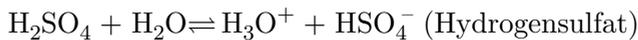
wenn man sich die Ladungen (wie oben erklärt) herleitet oder, noch besser, wenn man die jeweiligen Strukturformeln benutzt. So ist die Chance, einen Fehler zu machen, noch geringer, z. B. für die erste Dissoziationsstufe der Phosphorsäure:



Hier wird ersichtlich, dass von der Phosphorsäure ein H-Atom abgespalten wird und das gebildete Dihydrogenphosphat **eine** negative Ladung hat.

Nach dem Le Chatelier-Prinzip überwiegt die erste Dissoziationsstufe. Dies liegt daran, dass sich bei der 2. und 3. Dissoziationsstufe H_3O^+ ansammeln und somit das Gleichgewicht auf die linke Seite verschoben wird. Wenn aber H_3PO_4 in Wasser gelöst wird, gibt es in der Lösung alle drei Phosphor-Anionen, wenn auch in unterschiedlichem Verhältnis zueinander, d. h. mehr Dihydrogenphosphat als Monohydrogenphosphat und Phosphat.

Hier wird die Dissoziation der Schwefelsäure formuliert. Ihr könnt sie als Beispielaufgabe benutzen und dann eure Gleichungen auf Richtigkeit überprüfen.



Zum Abschluss möchten wir noch erwähnen, dass man Säuren allgemein in schwache und starke Säuren unterteilen kann. Stark sind die meisten „klassischen“ anorganischen (Mineral-)Säuren: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , alle Halogenwasserstoffsäuren (HF , HCl , HBr , HI). Schwache anorganische Säuren sind Kohlensäure H_2CO_3 sowie alle „-igen“-Säuren: H_2SO_3 , H_3PO_3 , HNO_2 . Die

starken Säuren dissoziieren vollständig, die schwachen unvollständig, mehr dazu im Kapitel *Elektrolyte*.

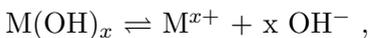
Basen (Laugen) sind nach Arrhenius ionische Verbindungen, die aus Metall-Kationen und Hydroxid-Anionen bestehen: $M(OH)_x$, wobei x die Anzahl der OH-Gruppen bzw. gleich der Ladung des Metallkations ist. Klassische Beispiele sind die starken Alkali-Laugen Natronlauge NaOH und Kalilauge KOH (K und Na sind in Verbindungen beide einwertig, deswegen eine OH-Gruppe), die starke Erdalkali-Lauge Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (Calcium ist zweiwertig, deswegen zwei OH-Gruppen im Molekül). Man sollte sich an dieser Stelle merken, dass die Laugen der Alkali-Elemente (1. Hauptgruppe) die stärksten überhaupt sind. Diejenigen der Erdalkali-Gruppe (2. Hauptgruppe) sind generell stark bis mittelstark. Aus der dritten Hauptgruppe sollte man das Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ kennen, welches amphoter ist, d.h. sowohl als Säure als auch als Base reagiert (Kapitel *Chemie der Elemente*). Das Ammoniumhydroxid, welches bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Wasser entsteht, ist schwach:



(NH_3 ist keine Arrhenius-Base, seine basischen Eigenschaften werden vom Brönsted-Prinzip erklärt, s.u.)

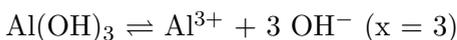
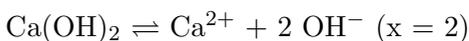
Die Dissoziation der Laugen ist einfacher. Es entstehen Metall-Kationen und Hydroxid-Anionen:

Allgemein:



x = Anzahl der OH-Gruppen bzw. Ladung des Metall-Kations

Konkrete Beispiele:



Nehmen wir das $Ca(OH)_2$ als Beispiel. Laut Definition entstehen bei der

Dissoziation (Calcium-)Metall-Kationen und Hydroxid-Anionen. Das Metall-Kation ist natürlich positiv geladen, da es ein Kation ist. Es ist zweifach positiv geladen, da im Molekül zwei OH-Gruppen vorhanden sind, d. h. $x = 2$. Es entstehen außerdem zwei Hydroxid-Gruppen (-Äquivalente), da im $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Molekül zwei vorhanden sind. Die Überlegungen bei KOH und $\text{Al}(\text{OH})_3$ sind analog.

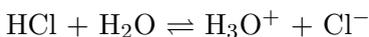
Starke Laugen sind die Alkali- und die meisten Erdalkali-Laugen. Schwach sind die Basen der Elemente der dritten Hauptgruppe ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und diejenigen der Nebengruppenelemente (z.B. $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Konzept von Brönsted und Lowry

Die Säuren-Basen-Theorie von Brönsted und Lawry ist etwas umfassender.

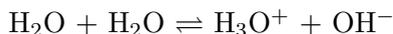
Säuren sind nach Brönsted und Lawry Protonendonatoren, sie geben also H^+ ab. Basen werden als Protonenakzeptoren definiert, sie nehmen also (die durch die Säuren/Protonendonatoren abgegebenen) H^+ auf. Solche Reaktionen verlaufen demnach aneinandergesekelt ab, da die Säure H^+ abgibt und die Base dieses H^+ aufnimmt.

Nehmen wir die Dissoziation von HCl als Beispiel:



Man merkt, dass HCl natürlich die Säure ist, da sie H^+ abgibt (und dann zu Cl^- wird). Wasser fungiert als Base, da sie H^+ aufnimmt (und dann zu H_3O^+ wird). Das Chlorid-Ion Cl^- ist die konjugierte/korrespondierte Base der Säure HCl, da es aus der Säure HCl durch Abgabe von H^+ entsteht und H^+ theoretisch wieder (als Base) aufnehmen könnte. H_3O^+ ist die konjugierte/korrespondierte Säure der Base H_2O , da es durch Aufnahme eines Protons (H^+ von der Base Wasser) entsteht und es im jetzigen Zustand ein zusätzliches Proton hat, das es abgeben könnte (als eine Säure). (Anmerkung: Die Begriffe konjugiert bzw. korrespondierend in Bezug auf Basen und Säuren sind synonym.)

Es gibt Stoffe, die sowohl Protonen abgeben (Säure) als auch Protonen aufnehmen (Base) können. Sie bezeichnet man als Ampholyte/amphotere Verbindungen. Wasser ist ein klassisches Beispiel dafür:



Wenn wir uns vorstellen, dass das erste Wassermolekül sauer reagiert und ein Proton auf das zweite Wassermolekül überträgt, fungiert letzteres als Base, da es das H^+ aufnimmt. Aus der Säure entsteht OH^- (deprotonierte Säure, d. h. Säure ohne H^+ , also konjugierte Base der Säure) und aus der Base entsteht H_3O^+ (protonierte Base, d. h. Base mit H^+ , also konjugierte Säure der Base).

Da die Brönsted-Lawry-Theorie umfassender als die von Arrhenius ist, können hiermit z. B. die basischen Eigenschaften von NH_3 erklärt werden:



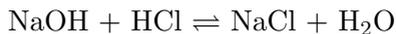
Ammoniak (Base) reagiert mit Wasser (Säure). Die Säure Wasser gibt ein Proton ab, welches von der Base Ammoniak aufgenommen wird. Somit entstehen die konjugierte Base OH^- der Säure H_2O und die konjugierte Säure NH_4^+ der Base NH_3 .

Konzept von Lewis

Die Lewis-Theorie unterscheidet sich von den Konzepten von Arrhenius und Brönsted-Lawry insofern, als sie nicht an Protonen gebunden ist. Als Lewis-Säuren gelten u. a. Verbindungen, in denen ein Atom (v. a. Metalle / Metall-Kationen) keine vollständige Edelgaskonfiguration hat. Typische Beispiele hierfür sind AlCl_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, BF_3 . Die Lewis-Basen stimmen mit den Brönsted-Lawry-Basen (s. o.) weitgehend überein. Die Theorie hat durchaus ihre wissenschaftliche Bedeutung für die Chemie, sie ist aber für Mediziner diejenige mit geringster Bedeutung.

Säure-Basen-Reaktionen und abgeleitete Größen (pH, pOH, K_w , pK_w)

Am häufigsten bezeichnet man Reaktionen zwischen einer Arrhenius-Säure und -Base (oder Brønsted-Lawry) als Säure-Basen-Reaktion, wobei ein Salz und Wasser entstehen, z. B.:



Reagieren wie oben beschrieben klassische Arrhenius-Säuren und -Basen miteinander, nennt man den Prozess Neutralisation.

pH und pOH

In der Chemie spielt die Konzentration der Wasserstoff-Kationen (Oxoniumionen) einer Lösung eine sehr bedeutende Rolle. Sie bestimmt nämlich, wie sauer das Milieu ist. Dies ist nicht nur in der Laborchemie für den Ablauf spezieller Reaktionen wichtig, sondern auch im menschlichen Körper, wo der pH-Wert strengstens kontrolliert wird, da sonst sämtliche Enzyme und Proteine nicht mehr funktionsfähig wären. Ein Beispiel: Das Enzym Pepsin im Magen, das mit dem Verdau der mit der Nahrung aufgenommenen Proteine beginnt, arbeitet bei ca. $\text{pH} = 2$ am besten und wäre z. B. bei $\text{pH} 4$ oder 5 gar nicht mehr funktionstüchtig.

Der sog. pH-Wert (*potentia hydrogenii* — „Kraft des Wasserstoffs“) wird definiert als der negative dekadische Logarithmus der molaren Konzentration der Wasserstoffkationen (Oxonium-Ionen): $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$.

Warum wird überhaupt der dekadische Logarithmus benutzt? Wenn die molare Konzentration der Wasserstoffionen $0,0000001$ (10^{-7}) mol/l beträgt, ist es viel übersichtlicher, den pH-Wert davon anzugeben, der gleich 7 ist, da $\text{pH} = -\log [10^{-7}] = 7$, als mit der Zahl $0,0000001$ zu arbeiten. Warum aber das Minus-Zeichen vor dem dekadischen Logarithmus? Hierfür gibt es keinen speziellen Grund. Es ist einfach übersichtlicher, mit positiven Zahlen wie z. B. 7 anstelle von negativen Zahlen wie z. B. -7 zu arbeiten. Hier sollte

man außerdem mitnehmen, dass alle sog. P-Größen (pH, pOH, pKs etc.) in der Chemie für den negativ dekadischen Logarithmus des jeweiligen Wertes (z.B. H^+ -Konzentration bei pH, OH^- -Konzentration bei pOH, Ks-Wert bei pKs etc.) stehen.

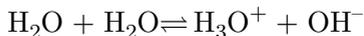
Ist aber stattdessen der pH-Wert angegeben, kann man anhand der Formel $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ die H^+ -Konzentration berechnen (Logarithmus-Gesetze).

Man sollte sich merken, dass das Milieu bei pH-Werten bis 7 sauer ist, bei $\text{pH} = 7$ neutral und bei pH-Werten über 7 basisch.

Aus den Erklärungen bisher kann man sich erschließen, dass der pOH-Wert für den negativen dekadischen Logarithmus der molaren Konzentration der OH^- -Ionen steht: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$. Man sollte folglich beachten, dass hierbei bei pOH-Werten bis 7 das Milieu basisch ist, bei $\text{pOH} = 7$ neutral und bei über 7 sauer (spiegelbildlich zum pH-Wert also). Dieser Zusammenhang wird beim Ionenprodukt des Wassers (s. u.) deutlicher. Ist der pOH-Wert angegeben, kann man die OH^- -Konzentration berechnen: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.

Ionenprodukt des Wassers

Am Anfang des Kapitels haben wir uns mit dem Begriff Ampholyten beschäftigt. Amphotere („ampholytische“) Eigenschaften (sowohl sauer als auch basisch) hat z. B. Wasser. Wasser ist in der Tat bei der Berechnung von pH-Werten ein zentrales Element, da all diese Prozesse in wässriger Lösung ablaufen. Schauen wir uns die „Dissoziation“ des Wassers (in wässriger Lösung) noch einmal an:



Wir wollen als Erstes das Massenwirkungsgesetz anwenden bzw. die Dissoziationskonstante der obigen Reaktion formulieren:

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

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

Da es sich um die „Dissoziation“ des Wassers handelt, benutzt man den Buchstaben „w“ als Index unter K. Prinzipiell geht man aber ganz normal vor, wie bei der Formulierung der üblichen Kc-Gleichgewichtskonstante. Nun merkt man, dass im Nenner die molare Konzentration der nicht-dissoziierten Wassermoleküle zweifach vorkommt. Da Wasser im großen Überschuss vorkommt (schwacher Elektrolyt, d. h. es dissoziiert zu einem sehr geringen Anteil, folglich viel undissoziiertes Wasser und wenig dissoziierte H_3O^+ und OH^-), kann man die Konzentration der undissoziierten Wassermoleküle als konstant ansehen und sie auf die linke Seite bringen. Nun vereinfacht man die Gleichung, indem eine neue Konstante K_w einfach als $K[\text{H}_2\text{O}]^2$ definiert wird. Dies ist zulässig, da $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant angesehen werden kann. Diese Gleichung nennt man das Ionenprodukt des Wassers. Im Namen steckt der Sinn der Formel — das ist ein Produkt der Ionen (H_3O^+ und OH^-) des Wassers.

Die K_w -Konstante hat unter bestimmten Bedingungen einen Wert, den man sich merken sollte: $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Die Einheit kann man sich herleiten, indem man daran denkt, dass zwei molare Konzentrationen (von H_3O^+ und von OH^- , jeweils in mol/l) miteinander multipliziert werden. Wieso ist diese Formel so wichtig? Wenn die Konzentration der H_3O^+ -Ionen angegeben ist, kann man diejenige der OH^- -Ionen berechnen bzw. umgekehrt:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \text{ bzw. } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \text{ bzw. } [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

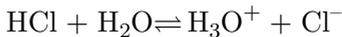
In logarithmischer Formel sieht die K_w -Gleichung folgendermaßen aus:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \text{ anstelle von } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Wie kommt man von der „regulären“ K_w -Gleichung auf die pK_w -Gleichung? Man benutzt pK_w , da es sich um die negative dekadisch-logarithmische Form von K_w handelt, d. h. $pK_w = -\log [K_w] = -\log [10^{-14}] = 14$. Die jeweiligen pH- bzw. pOH-Größen werden benutzt, da mit negativen dekadischen Logarithmen gearbeitet wird und es gelten $pH = -\log [H^+]$, $pOH = -\log [OH^-]$. Also wird alles von der „normalen“ in die negative dekadisch-logarithmische Form „umgewandelt“. Man muss sich lediglich merken, dass das Mal-Zeichen nach den Logarithmen-Gesetzen in ein Plus-Zeichen überführt wird.

Aufgabe: Berechnen Sie den pH-Wert, pOH-Wert sowie die Konzentration der OH^- -Ionen einer 10^{-3} molaren HCl-Lösung. Ist das Milieu sauer, neutral oder basisch?

Lösung: HCl ist eine starke Säure, dissoziiert also vollständig in Wasser:



Daraus folgt, dass die Konzentration der gebildeten H_3O^+ -Ionen gleich der Anfangskonzentration der HCl ist:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Jetzt können wir den pH-Wert nach der Definition berechnen:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [10^{-3}] = 3, \text{ d.h. saures Milieu.}$$

Den pOH-Wert berechnet man z.B. mithilfe der pK_w -Gleichung:

$$pK_w = pH + pOH$$

Hier sind pK_w (Konstante) und pH bekannt, pOH ist also gleich:

$$pOH = pK_w - pH = 14 - 3 = 11$$

Die Konzentration der OH^- -Ionen ist gleich:

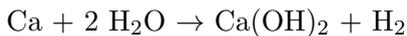
$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Oder aber: Nach der Berechnung des pH-Werts benutzt man weiterhin die H_3O^+ Konzentration, indem man die Formel anwendet:

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

Somit findet man $[\text{OH}^-]$ heraus. Daraus folgt, dass $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [10^{-11}] = 11$ ist.

Aufgabe: 80 g Calcium werden in 2 L Wasser gelöst. Es läuft folgende Reaktion ab:



Berechnen Sie den pH-Wert, pOH-Wert sowie die Konzentration der OH^- -Ionen und H^+ -Ionen.

Lösung: Diese Aufgabe dreht sich um den pH-Wert, wir müssen deshalb auf irgendeine Art und Weise die H^+ -Konzentration bestimmen. Da aber im Rahmen der o. g. Reaktion keine H^+ freigesetzt werden, müssen wir uns eine Alternative überlegen. Da Calciumhydroxid (starke Lauge) gebildet wird, können wir mit den OH^- -Ionen erst einmal arbeiten.

Wir berechnen zunächst die Stoffmenge des Calciums:

$$n(\text{Ca}) = \frac{m}{M} = \frac{80\text{g}}{40\text{g/mol}} = 2 \text{ mol}$$

Wir möchten mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wegen der OH^- -Ionen arbeiten, deswegen:

$n(\text{Ca}) = n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \text{ mol}$, da laut Gleichung im Verhältnis 1:1 zueinander

Wir wissen, dass $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als starke Lauge vollständig dissoziiert:



Folglich:

$n(\text{OH}^-) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 : 1$, d.h. $n(\text{OH}^-) = 2 n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \times 2 \text{ mol} = 4 \text{ mol}$

Jetzt haben wir die Stoffmenge der OH^- . Wir brauchen allerdings deren Konzentration:

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n}{V} = \frac{4\text{mol}}{2\text{l}} = 2 \text{ mol/l}$$

Somit können wir den pOH-Wert berechnen. Es gilt:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [2] = -0,3$; also stark basisch (ergibt Sinn, da eine Lauge gebildet wird)

Den pH-Wert können wir mithilfe der pK_w -Gleichung berechnen:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - (-0,3) = 14,3$$

Und nun, da wir den pH-Wert haben:

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 2 = 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l.}$$

Aufgabe: Berechnen Sie den pH-Wert einer 10^{-9} molaren HCl-Lösung.

Lösung: Nun könnte man genau wie bei der 1. Aufgabe anfangen, indem man die Dissoziation formuliert und dazu sagt, dass HCl stark ist und vollständig dissoziiert. Somit wären $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 10^{-9} \text{ mol/l}$ und der pH-Wert sollte eigentlich nach der Formel $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [10^{-9}] = 9$ betragen! Dies ergibt aber keinen Sinn, denn es ist unmöglich, dass eine Lösung der starken Salzsäure, auch wenn sie sehr stark verdünnt ist wie hier, basisch reagiert!

Wie könnte der Ansatz aussehen? Da diese Lösung so stark verdünnt ist, muss man hierbei die Eigendissoziation des Wassers beachten. Wenn Wasser dissoziiert, entstehen 10^{-7} mol/l H_3O^+ Ionen. Woher kommt das? Wenn Wasser in Wasser dissoziiert, herrscht offenbar ein neutrales Medium, da Wasser neutral ist. Demnach ist $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, damit das Medium neutral ist. Da aber die K_w -Gleichung $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ lautet und die beiden Konzentrationen gleich sind, gilt $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ (da $K_w = 10^{-14}$).

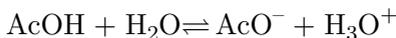
Wenn man die beiden H_3O^+ -Konzentrationen — 10^{-7} mol/l vom Wasser und 10^{-9} mol/l von HCl — vergleicht, merkt man, dass Wasser in diesem Fall die Hauptquelle von H_3O^+ ist, da 10^{-7} mol/l (aus Wasser) $> 10^{-9} \text{ mol/l}$ (aus HCl). Wenn die Konzentration der Lösung der Säure

nicht so niedrig bzw. wenn die Lösung nicht so stark verdünnt ist, kann man die H_3O^+ aus Wasser vernachlässigen, da sie den pH-Wert nicht wesentlich beeinflussen werden. Ab ca. 10^{-4} - 10^{-5} mol/l Konzentration der starken Säure sollte man allerdings zu diesem Wert auch die 10^{-7} mol/l H_3O^+ aus dem Wasser addieren. In unserem Beispiel heißt das:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{gesamt})} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{H}_2\text{O})} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{HCl})} = 10^{-7} \text{ mol/l} + 10^{-9} \text{ mol/l} = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Der pH-Wert ist also: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1,01 \cdot 10^{-7}] = 6,99$, was zwar fast neutral, aber trotzdem streng genommen sauer ist und so auch einen Sinn ergibt. Deswegen ist es immer ratsam, am Ende zu überlegen, ob die berechneten pH-/pOH-Werte plausibel sind.

Am Ende des Kapitels gehen wir außerdem auf die schwachen Säuren ein. Warum ist das nötig? Im Unterschied zu den starken Säuren kann man bei den schwachen Säuren die Konzentration der gebildeten H_3O^+ -Ionen nicht mit der Anfangskonzentration der Säure gleichsetzen, da hierbei nicht die komplette Säure-Menge dissoziiert, sondern nur ein kleiner Anteil dessen. Klassisches Beispiel für eine schwache Säure ist die Essigsäure, AcOH . Sie dissoziiert nach der Gleichung:



Beginnen wir mit der Dissoziationskonstante. Da dies im Endeffekt die Säurekonstante ist, benutzt man „s“ als index für Säure. Es ist aber eigentlich die ganz „normale“ Gleichgewichtskonstante K_c :

$$K = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}][\text{H}_2\text{O}]} \Leftrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]} \Leftrightarrow K_s = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]}$$

Die Konzentration des Wassers (im Nenner) kann wieder vernachlässigt werden, da es im großen Überschuss vorliegt und somit seine Konzentration konstant ist. Analog zur Definition des K_W -Wertes kann man sie in die

Definition einer neuen Konstante K_s einbeziehen. Nun überlegt man, dass laut Gleichung die Konzentration der gebildeten Acetat-Ionen (AcO^-) und Oxonium-Ionen gleich ist, da sie im Stoffmengenverhältnis laut Gleichung 1 : 1 vorkommen, also: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{AcO}^-] = x$. Somit vereinfacht sich die Formel für K_s :

$$K_s = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AcOH}]} = \frac{x^2}{[\text{AcOH}]}$$

Möchte man den pH-Wert berechnen, muss man die Formel nach den H_3O^+ Ionen umformen:

$$x^2 = K_s [\text{AcOH}]$$

$$x = \sqrt{K_s[\text{AcOH}]}$$

Da x eigentlich $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ist, hat man einfach: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s[\text{AcOH}]}$.

Wenn man jetzt den pH-Wert berechnet hat, gilt wieder $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Generell wird in der Literatur direkt die logarithmische Formel angegeben:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_s - \log[\text{HA}])$$

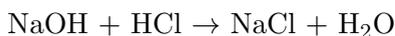
Sie ist nichts anderes als $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s[\text{HA}]}$ in logarithmischer Form.

Vorsicht! Die Konzentration der undissoziierten AcOH-Moleküle ist allerdings NICHT gleich der der H_3O^+ - bzw. AcO^- -Ionen, da nur relativ wenige Moleküle dissoziieren (und nicht alle wie bei den starken Säuren).

Tipp: Immer, wenn der K_s - bzw. $\text{p}K_s$ -Wert angegeben ist, handelt es sich um eine schwache Säure.

Hydrolyse von Salzen

Als letzten Punkt in diesem Kapitel behandeln wir die Hydrolyse von Salzen. In diesem Zusammenhang möchten wir Salze als Produkt der Neutralisation zwischen einer Säure und einer Base auffassen:



Die Rückreaktion, also die Reaktion von Salz mit Wasser, welche zur Bildung der jeweiligen Säure und Base führt bzw. führen würde, nennt man Hy-

drolyse eines Salzes. Warum ist die Hydrolyse von Salzen relevant? Da dabei eine Säure und eine Base gebildet werden, führt das (meistens, aber nicht immer, s. u.) zur Veränderung des Milieus, d. h. es wird basisch oder sauer (oder bleibt neutral).

In Hydrolyse-Aufgaben wird man aufgefordert, anhand einer Reaktionsgleichung die Veränderung der Tendenz des pH-Wertes zu erklären. Dies heißt, dass man eine Aussage tätigen muss, ob der pH-Wert einer Salzlösung basisch, neutral oder sauer wird.

Aufgabe: Reagiert die wässrige Lösung von BaCl_2 sauer, neutral oder basisch?

Lösung: Man muss die Gleichung der Hydrolyse des Salzes formulieren. Es liegt nahe, dass BaCl_2 mit H_2O reagiert. Die Frage ist nun, woher man weiß, welche Säure und Base dabei entstehen? Voraussetzung für das Verständnis in dieses Kapitels ist, dass ihr euch den Stoff im Kapitel *Chemische Summen- und Strukturformeln* gut eingeprägt habt.

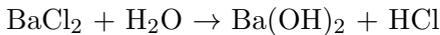
Man konzentriert sich erst einmal auf das zu hydrolysierende Salz, bei uns BaCl_2 , und überlegt sich, welches der positive bzw. welches der negative Bestandteil ist. Da Metalle in Verbindungen immer positiv sind (Kationen), sind die Ba^{2+} -Kationen der positive Bestandteil. Negativer Bestandteil sind dann natürlich die Chlorid-Anionen Cl^- . Nun fasst man das Wasser als H-OH auf. H ist der positiv(er)e Bestandteil des Moleküls (wegen H^+), OH der negativ(er)e (wegen OH^-). Man beachte, dass im Wassermolekül natürlich keine ionischen Bindungen wie im Salz vorhanden sind, also keine eindeutig positive bzw. negative Ladung, wohl aber trotzdem Partialladungen, also teilweise positiv bei H bzw. teilweise negativ bei OH. Nun muss man sich natürlich klarmachen, dass der positive Bestandteil des einen Moleküls mit dem negativen Bestandteil des zweiten

Moleküls reagiert und sie sich verbinden. Dies bedeutet:

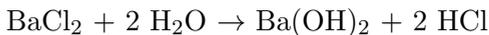
1. Positiver Bestandteil des BaCl_2 sind die Ba^{2+} -Ionen. Sie verbinden sich mit dem negativen Bestandteil des Wassers, also den OH^- -Ionen. Somit entsteht eine Verbindung aus Ba^{2+} und OH^- . Die Summenformel lautet $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. Negativer Bestandteil des BaCl_2 sind die Cl^- -Ionen. Sie verbinden sich mit dem positiven Bestandteil des Wassers, also den H^+ -Ionen. Somit entsteht eine Verbindung aus H^+ und Cl^- . Die Summenformel lautet HCl .

Die Gleichung lautet also:



Sie muss außerdem ausgeglichen werden (s. Kapitel *Stöchiometrie*):



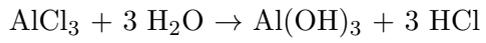
Um zu entscheiden, ob der pH-Wert neutral bleibt oder sauer bzw. basisch wird, muss man sich auf die entstandenen Produkte (Säure und Base) fokussieren. Wenn beide Produkte schwach oder stark sind, bleibt der pH-Wert (nahezu) neutral. Ist eines der beiden Produkte stark und das andere Produkt schwach, wird der pH-Wert vom „starken“ Produkt beeinflusst. Wenn z. B. eine starke Säure und eine schwache Base entstehen, wird das Milieu sauer, da die (starke) Säure stärker als die (schwache) Base ist.

In unserem Beispiel ist HCl eine starke Säure und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eine starke Base, also ist der pH-Wert neutral.

Hier werden die Hydrolysen von zwei weiteren Salzen (Na_2SO_4 und AlCl_3) aufgeführt. Ihr könnt sie alleine formulieren und dann eure Arbeit auf Richtigkeit überprüfen. Achtet auch darauf, die Endgleichungen auszugleichen!



Milieu neutral, da beide Produkte stark.



Milieu sauer, da HCl starke Säure, $\text{Al}(\text{OH})_3$ schwache/amphotere Base.