

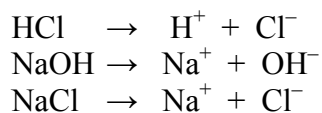
Dissoziation, pH-Wert und Puffer

(1. Textentwurf)

Die Stoffmengenkonzentration (molare Konzentration) c einer Substanz wird in diesem Text in eckigen Klammern dargestellt, z. B. $[CH_3COOH]$ anstelle von c_{CH_3COOH} oder $c(CH_3COOH)$.

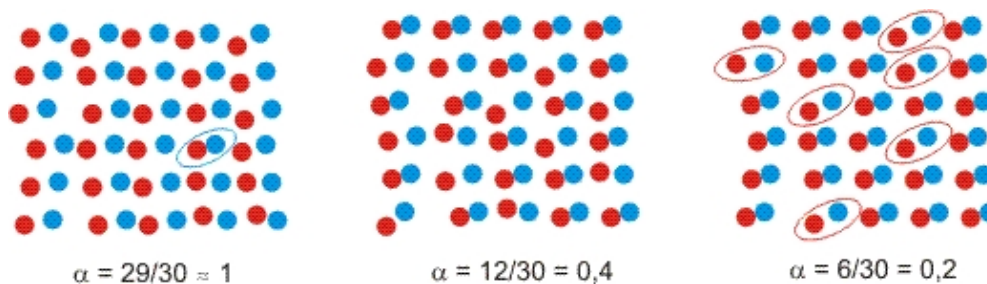
1 Elektrolyte

Elektrolyte sind Stoffe, die in Wasser dissoziieren: Säuren, Basen, Salze.



„Dissoziieren“ ist nicht gleichbedeutend mit „in Lösung gehen“: Zucker beispielsweise löst sich auf, dissoziiert aber nicht, denn die Zuckermoleküle bleiben als Ganzes erhalten.

Elektrolyte können in unterschiedlich starkem Maße dissoziieren.



Dissoziieren sehr viele Moleküle, spricht man von einem *starken* Elektrolyten, dissoziieren nur wenige, so haben wir es mit einem *schwachen* Elektrolyten zu tun. Diese „Stärke“ eines Elektrolyten, der *Dissoziationsgrad* α , läßt sich mathematisch ausdrücken als das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zur Gesamtanzahl der Moleküle.

$$\frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}} = \alpha$$

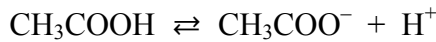
Starke Elektrolyte sind zu über 60% dissoziiert ($\alpha = 1$ bis 0,6), schwache Elektrolyte zu weniger als 1%. Dazwischen liegen die *mittelstarken* Elektrolyte.

Fast alle Salze dissoziieren quasi vollständig, ebenso starke Säuren und starke Basen (beispielsweise HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH). Mittelstark sind Säuren wie H₃PO₄, H₂SO₃ und unter den Basen die Hydroxide, z. B. Ca(OH)₂. Zu den schwachen Elektrolyten, die nur zu einem kleinen Teil dissoziiert sind, gehören neben den organischen Säuren wie H₂CO₃ oder Essigsäure auch H₂S und HCN sowie die Base NH₃(aq).

2 Dissoziationsgleichgewicht

Essigsäure ist eine schwache Säure, weniger als 1% aller in Wasser gelösten Essigsäuremoleküle CH₃COOH sind dissoziiert; in der Lösung kommen sowohl die Ionen CH₃COO⁻ und H⁺ als auch die undissoziierten Moleküle CH₃COOH vor.

Dabei dissoziieren ständig Moleküle in Ionen, während sich zugleich aber auch aus den Ionen wieder undissoziierte Moleküle bilden. Man spricht hier von *Hinreaktion* und *Rückreaktion*. Die Dissoziationsgleichung wird deshalb mit einem Doppelpfeil geschrieben.



Bilden sich pro Zeiteinheit ebenso viele Ionen, wie Moleküle aus den Ionen gebildet werden, haben Hin- und Rückreaktion beide den gleichen Umsatz und es ist ein *dynamisches Gleichgewicht* erreicht, in unserem Fall handelt es sich um ein *Dissoziationsgleichgewicht*.

Gibt man Essigsäure in Wasser, beginnt sofort die elektrolytische Dissoziation. Der Anteil der Rückreaktion, also der Rekombination von Acetat-Ionen und Protonen zu Molekülen, ist anfangs natürlich sehr klein, steigt dann aber mit der Anzahl der dissoziierten Moleküle an, bis das Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist.

Nach dem Erreichen des Gleichgewichts liegt eine ganz bestimmte Konzentration c an undissoziierten Essigsäuremolekülen, an Acetat-Ionen und an Protonen vor. Diese Konzentrationen und ihr Verhältnis zueinander bleiben konstant. Dies erlaubt die Einführung einer Kennzahl für die Dissoziation:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K, \text{ } K \text{ heißt } \textit{Dissoziationskonstante}.$$

Da aus einem Essigsäuremolekül immer *ein* Acetat-Ion und *ein* Proton entstehen, ist natürlich $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$

Da Essigsäure ein schwacher Elektrolyt ist, ist die Konzentration der undissoziierten Moleküle im Vergleich zur Konzentration der Ionen sehr hoch, so daß K sehr klein wird, im Falle der Essigsäure gilt $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Allgemein läßt sich die Formel als $\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{AB}]} = K$ hinschreiben.

3 Ionenprodukt des Wassers und pH

- Auch in reinem Wasser dissoziiert ein Teil der Wassermoleküle:

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

Allerdings dissoziiert Wasser nur in außerordentlich geringem Maße; die Konzentration der undissoziierten Wassermoleküle ist gegenüber $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ so unverhältnismäßig groß, daß man sie praktisch als konstant ansehen kann. Deshalb kann man sie auf die andere Seite der Gleichung bringen und mit K zu einer neuen Konstante k zusammenfassen:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] =: k$$

k heißt *Ionenprodukt des Wassers* und hat den Wert $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Es ist also

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

In reinem Wasser ist die Wasserstoff-Ionenkonzentration $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ und die Hydroxid-Ionenkonzentration natürlich auch $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Gibt man eine kleine Menge Säure in Wasser, dann erhöht sich die Wasserstoff-Ionenkonzentration $[\text{H}^+]$. Da aber das Ionenprodukt des Wassers eine Konstante ist, *muß* sich die Konzentration $[\text{OH}^-]$ der Hydroxid-Ionen entsprechend verringern.

Steigt beispielsweise $[\text{H}^+]$ auf 10^{-3} mol/L an, so *muß*, damit das Ionenprodukt $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ erhalten bleibt, die Hydroxid-Ionenkonzentration $[\text{OH}^-]$ von 10^{-7} mol/L auf 10^{-11} mol/L sinken:

$$10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

Steigt durch Zugabe einer Lauge die Hydroxid-Ionenkonzentration auf $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ an, so *muß*, damit das Ionenprodukt $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ erhalten bleibt, die Wasserstoff-Ionenkonzentration auf $[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ mol/L}$ ansteigen:

$$10^{-10} \text{ mol/L} \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2.$$

• Eine Vereinfachung bei der Schreibweise der Wasserstoff-Ionenkonzentration erreicht man durch die Angabe des *pH-Werts*.

Der pH-Wert ist der *negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration*, z. B. entspricht einer Konzentration von 10^{-7} mol/L der pH-Wert 7 und einer Konzentration von 10^{-2} mol/L würde der pH-Wert 2 entsprechen.¹

In destilliertem Wasser, das neutral reagiert, ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen genau so groß wie die der Hydroxid-Ionen:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-].$$

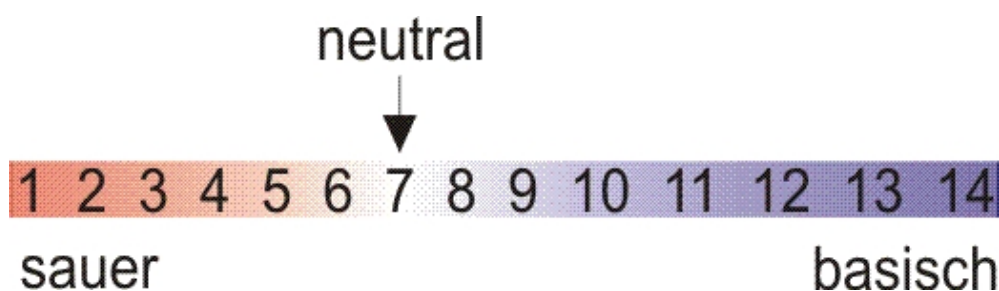
Aus dem Ionenprodukt des Wassers folgt

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \text{ und } [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}.$$

In neutraler Lösung liegt der pH also bei 7. Damit ist definiert, was sauer, neutral oder basisch bedeutet:

In wäßrigen Lösungen von Säuren ist der pH-Wert kleiner als 7.

In wäßrigen Lösungen von Basen ist der pH-Wert größer als 7.



¹ Man kann sagen: „Die Lösung hat einen pH-Wert von 2“ oder „Die Lösung hat pH 2“.

4 Pufferlösungen

Wird in einer Lösung die Wasserstoff-Ionenkonzentration durch Zugabe einer Säure oder einer Lauge geändert, so ändert sich ihr pH-Wert. Es gibt jedoch auch Lösungen, bei denen dies nicht der Fall ist, die sog. *Pufferlösungen*.

Als Beispiel betrachten wir eine Mischung aus verdünnter Essigsäure CH_3COOH und wässriger Natriumacetatlösung, CH_3COONa (letzteres ist ein Salz aus der Essigsäure und einer starken Base, NaOH).

Die Essigsäure dissoziiert bekanntlich in geringem Maße; ihre Gleichgewichtskonstante ist $K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Als starker Elektrolyt dissoziiert Natriumacetat vollständig, deshalb ist die Konzentration $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ der Acetat-Ionen gleich der des verwendeten Natriumacetats (die Essigsäure trägt nur einen verschwindend geringen Teil bei).

Die im Nenner stehende Konzentration ist quasi gleich der Konzentration der verwendeten Essigsäure, da diese ja nur in sehr geringem Maße dissoziiert ist. Aus demselben Grunde ist auch die Konzentration $[\text{H}^+]$ der Wasserstoff-Ionen sehr klein; sie liegt je nach dem Mischungsverhältnis von Säure und Acetat zwischen 10^{-4} und 10^{-6} mol/L , der pH liegt also zwischen 4 und 6.

All dies und insbesondere die Anwesenheit des Natriumacetats ändert nichts daran, daß die Gleichgewichtskonstante des Systems bei $K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ liegt.

Was geschieht nun, wenn man der Pufferlösung etwas Säure, z. B. HCl hinzufügt? Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen wird zunächst ansteigen, aber die anderen Konzentrationen im System werden sich sofort so ändern, daß die Gleichgewichtskonstante wieder erreicht wird.

Was passiert im Einzelnen? Die Wasserstoffionen werden mit den Acetat-Ionen zu Essigsäure reagieren, so daß die Konzentration der Acetat-Ionen etwas kleiner und die der Essigsäure etwas stärker wird. Letztlich bleibt die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, also der pH, annähernd konstant.

Und was geschieht, wenn man der Pufferlösung etwas NaOH -Lösung (Natronlauge) hinzufügt? Es werden OH^- -Ionen frei, die sich mit den wenigen H^+ -Ionen zu Wasser verbinden. Die Essigsäure dissoziiert und liefert so lange neue H^+ -Ionen nach, bis alle OH^- -Ionen „verbraucht“ sind. Sie können den pH der Lösung also nicht zum Basischen hin verschieben.

Eine Pufferlösung setzt sich zusammen aus

- einer **schwachen Säure** und ihrem **Salz** mit einer **starken Base**
- einer **schwachen Base** und ihren **Salz** mit einer **starken Säure**

Den ersten Fall hatten wir bei der Erklärung der Wirkungsweise einer Pufferlösung: Essigsäure und das Salz, das sich aus dieser Säure und der starken Base NaOH bildet.

Ein Beispiel für den zweiten Fall ist eine Mischung aus wässriger Ammoniak-Lösung und dem Salz NH_4Cl , das sich aus dieser Base und der starken Säure HCl bildet.

Diese beiden Beispiele stellen zwei in der Praxis häufig verwendete Puffersysteme dar:

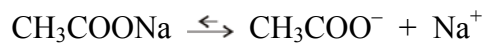
Essigsäure/Natriumacetat puffert im pH-Bereich von 4 bis 6, also im Sauren.
 Ammoniak/Ammoniumchlorid puffert im pH-Bereich von 9 bis 11, d. h. im Basischen.

5 Hydrolyse

Eine Wechselwirkung zwischen Wasser und darin gelösten Stoffen heißt *Hydrolyse*, im Allgemeinen handelt es sich um die Auftrennung einer chemischen Verbindung durch die Reaktion mit Wasser. Die daran beteiligten H^+ - und OH^- -Ionen bestimmen den Säure- bzw. Basencharakter der wässrigen Lösung.

Zum Beispiel reagiert eine wässrige Natriumchlorid-Lösung neutral, während in Wasser gelöstes Natriumacetat basisch reagiert. Anders als die basischen Salze liefert CH_3COONa aber keine OH^- -Ionen. Woher kommt also die basische Reaktion?

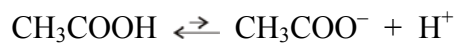
Das Natriumacetat dissoziiert stark, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ionen:



Wasser dissoziiert nur sehr wenig, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der undissoziierten Wassermoleküle:



In der wässrigen Lösung vereinigen sich die Wasserstoff- und Acetat-Ionen zu Essigsäuremolekülen, das Gleichgewicht liegt dabei auf der Seite der Moleküle (d. h. es sind nur wenige H^+ -Ionen vorhanden):



Die Natrium-Ionen können nun mit den Hydroxid-Ionen reagieren, allerdings in sehr geringem Ausmaß, denn das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ionen (d. h. es sind viele OH^- -Ionen vorhanden):



Die letzten beiden Gleichgewichtsreaktionen zeigen, daß auf der Produktseite wenige H^+ -Ionen, aber viele OH^- -Ionen stehen. Die Lösung reagiert also alkalisch. Analog dazu werden bei der Hydrolyse von Ammoniumnitrat NH_4NO_3 mehr H^+ -Ionen als OH^- -Ionen erzeugt

Allgemein gilt in wässrigen Lösungen folgendes:

- Salze aus einer schwachen Säure mit einer **starken Base** reagieren **basisch**.
- Salze aus einer **starken Säure** mit einer schwachen Base reagieren **sauer**.
- Salze aus einer starken Säure und einer starken Base reagieren **neutral**.

Beispiel: Wie reagieren die folgenden Salze?

Ammoniumnitrat NH_4NO_3	starke Säure HNO_3 , schwache Base NH_3
Kaliumnitrat KNO_3	starke Säure HNO_3 , starke Base KOH
Kaliumcarbonat K_2CO_3	schwache Säure H_2CO_3 , starke Base KOH
Natriumsulfid Na_2S	schwache Säure H_2S , starke Base $NaOH$
Ammoniumchlorid NH_4Cl	starke Säure HCl , schwache Base NH_3
Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	starke Säure HNO_3 , schwache Base $Ca(OH)_2$
Natriumchlorid $NaCl$	starke Säure HCl , starke Base $NaOH$

Übersicht: Die gängigsten Säuren und Basen

Stark: Säuren: HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃
Basen: NaOH, KOH

Mittelstark: Säuren: H₃PO₄, H₂SO₃
Basen: Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂

Schwach: Säuren: CH₃COOH, H₂CO₃, HCN, H₂S
Basen: NH₃