

# Wasser

Flora und Fauna

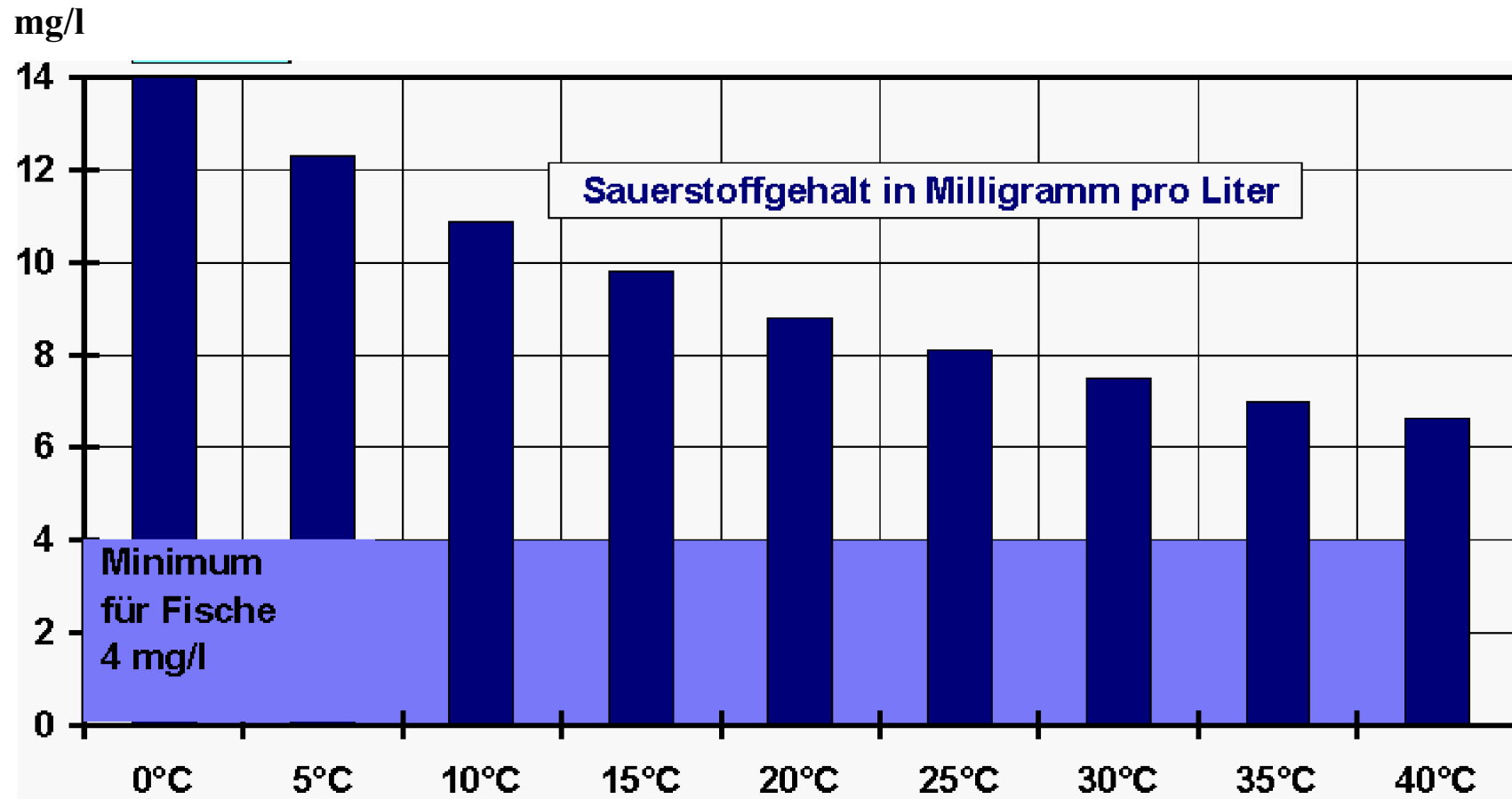
Wichtigste chemische Verbindung  
in Lebewesen

Menschen benötigt mindestens 1kg H<sub>2</sub>O pro Tag

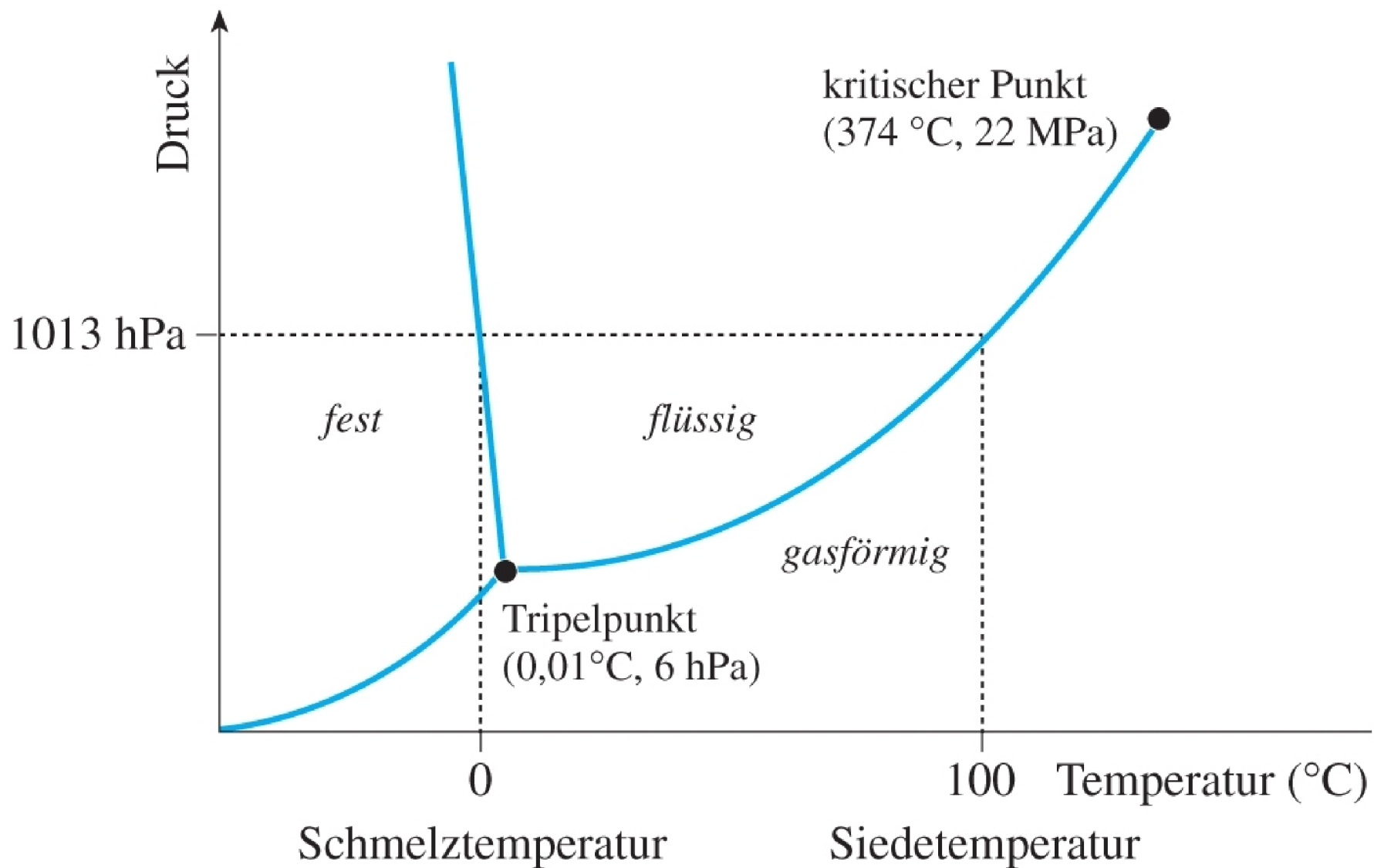


# Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser

in Abhängigkeit von der Temperatur

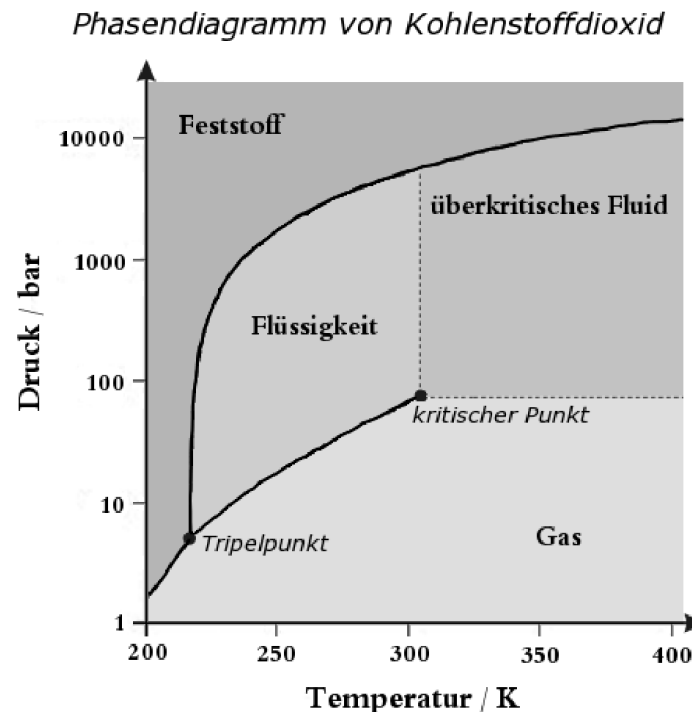


# Zustandsdiagramm des Wassers

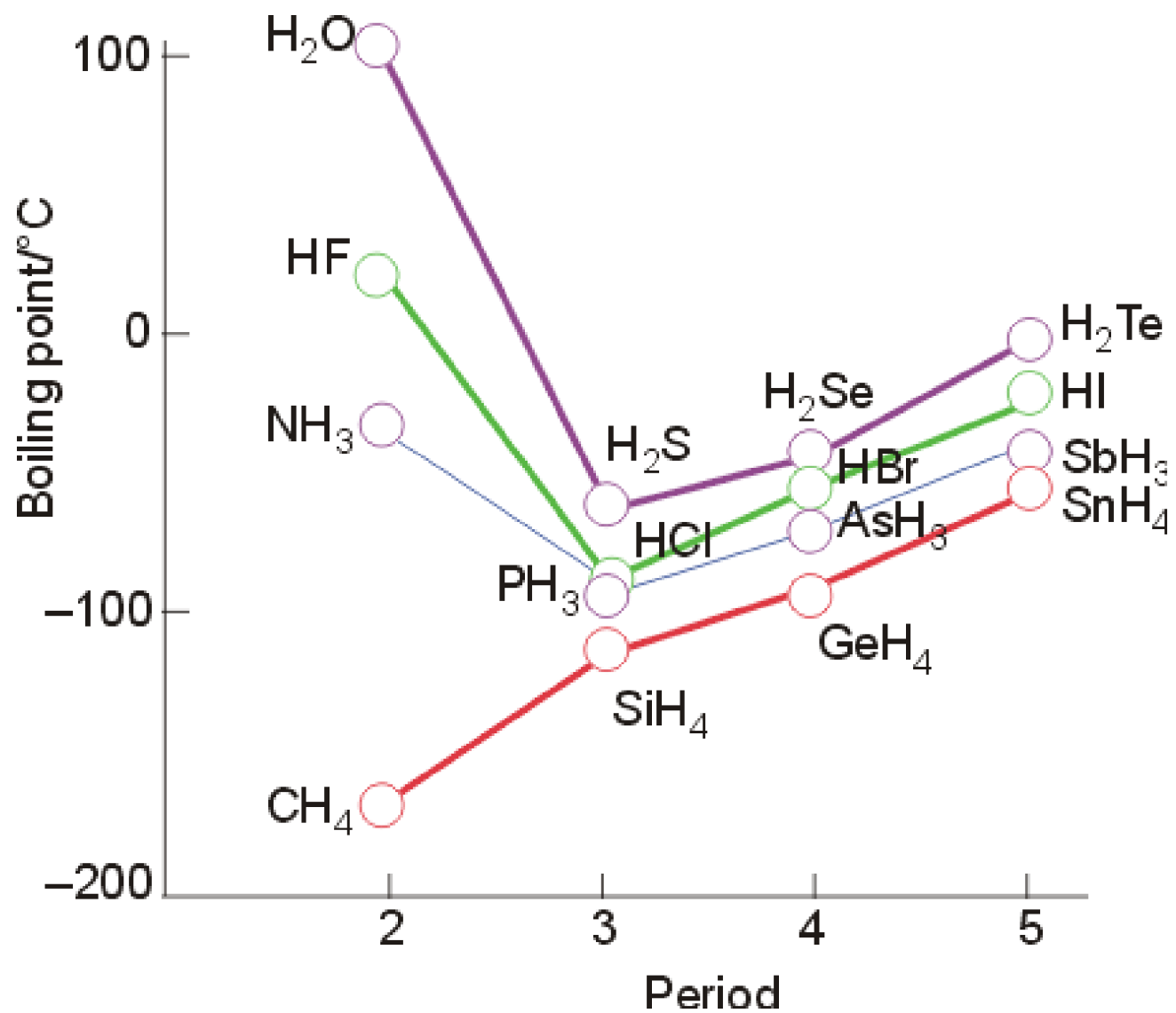


## Kritischer Punkt

Für jedes Gas gibt es eine kritische Temperatur, oberhalb derer es sich auch unter Anwendung noch so hohen Druckes nicht verflüssigen lässt. Dieser kritische Punkt ist auch charakterisiert durch eine kritische Dichte und einen kritischen Druck.

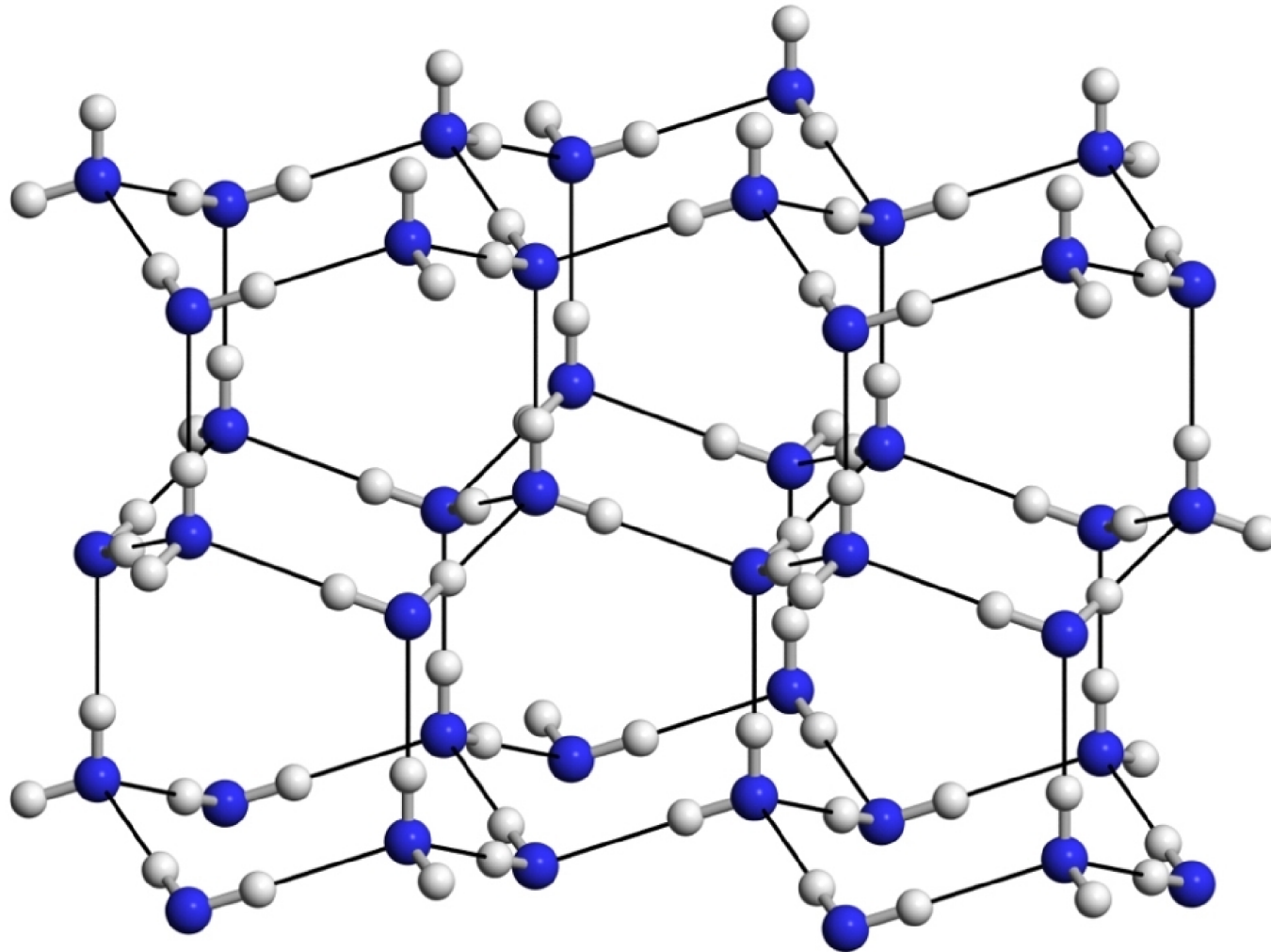


# Siedetemperaturen





# Struktur von Eis (festes $\text{H}_2\text{O}$ )



→ *Anomalie des Wassers*

# Lösungen, Wasser als Lösungsmittel

Lösung = homogene Mischung

Lösungsmittel = Hauptkomponente

gelöster Stoff = Nebenkompone

Elektrolyte = polare Verbindungen, die sich in Wasser unter Bildung von frei beweglichen Ionen lösen.

*In wässriger Lösung sind Ionen von einer Wasserhülle umgeben = Hydratation*

Bei der Auflösung eines Salzes wird dessen Gitterenergie durch eine etwa gleich große Hydratationsenthalpie (bei Wasser als Lösemittel; allgemein: Solvationsenthalpie) kompensiert.

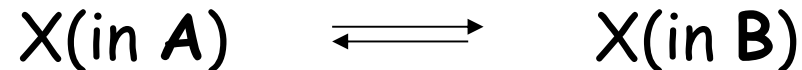


## Nernst'scher Verteilungssatz

Ein dritter Stoff verteilt sich in einem Zweiphasensystem aus zwei Lösemitteln entsprechend seiner Löslichkeit. →

**Nernst'sche Verteilungssatz:** Das Verhältnis der Konzentrationen einer sich zwischen zwei Phasen verteilenden Substanz ist bei einer gegebenen Temperatur konstant.

Substanz X in den Lösungsmitteln A und B:



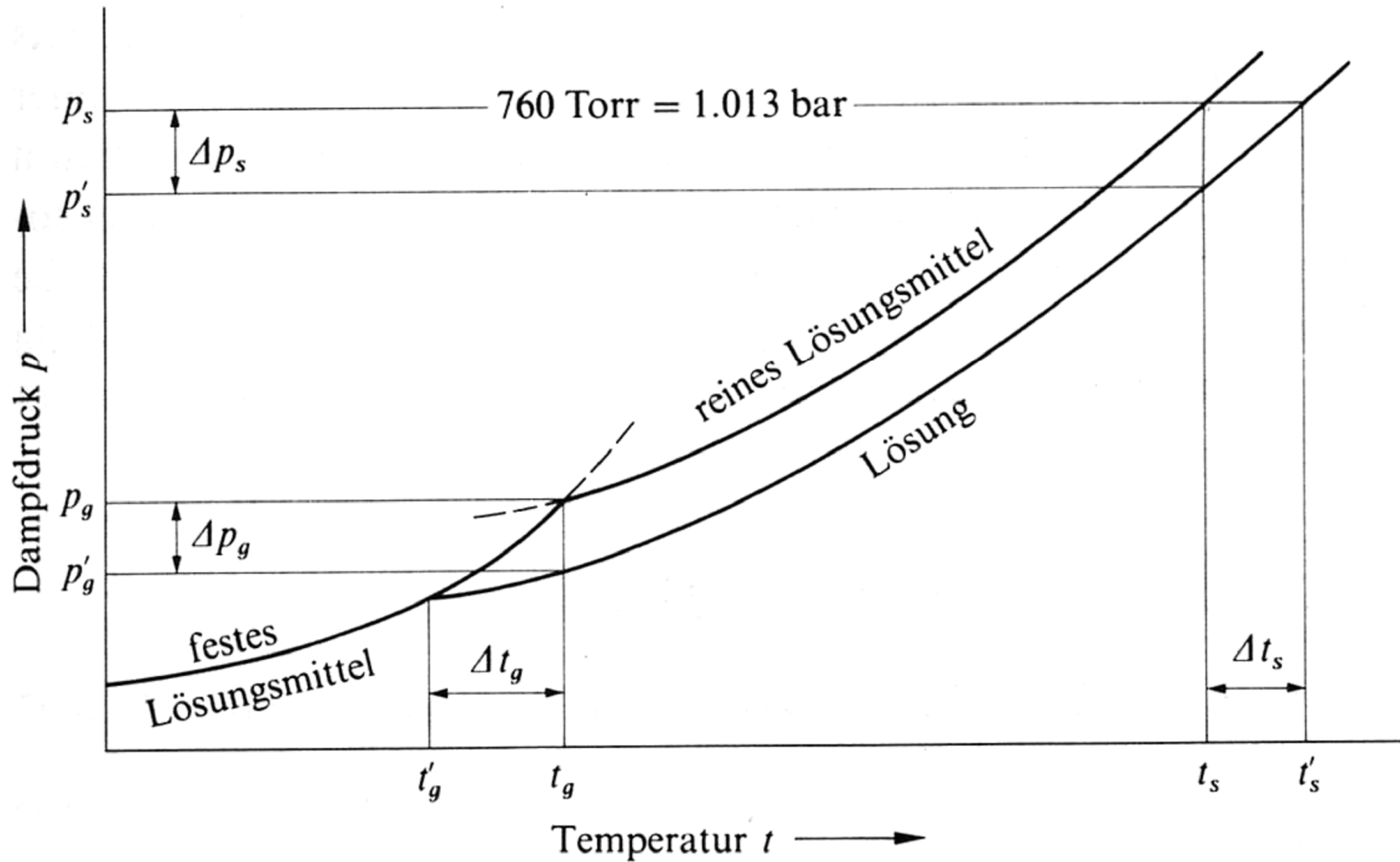
$$\text{Gleichgewichtskonstante } K = \frac{C_{(\text{von X in A})}}{C_{(\text{von X in B})}}$$

# Ebullioskopische Eigenschaften

Durch in Wasser gelöste Verbindungen ist bei gegebener Temperatur der Dampfdruck geringer als in reinem Wasser.

Als Folge der Dampfdruckerniedrigung tritt bei einer Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung und eine Siedpunktserhöhung auf.

# Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung



## Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt

**gesättigte Lösung:** Eine Lösung, die die größtmögliche Menge an Gelöstem enthält

Beschreibung über das Massenwirkungsgesetz:



$$K_c = [A^+][B^-]/[AB]$$

[AB] ist die Konzentration an gelöstem, undissoziiertem AB.  
= unmessbar klein; konstant.

$$[AB] K_c = [A^+][B^-] = Lp_{AB}$$

Löslichkeitsprodukt  $Lp_{AB}$

$[A^+][B^-] = Lp_{AB}$  = gesättigte Lösung

$[A^+][B^-] > Lp_{AB}$  = übersättigte Lösung

$[A^+][B^-] < Lp_{AB}$  = ungesättigte Lösung

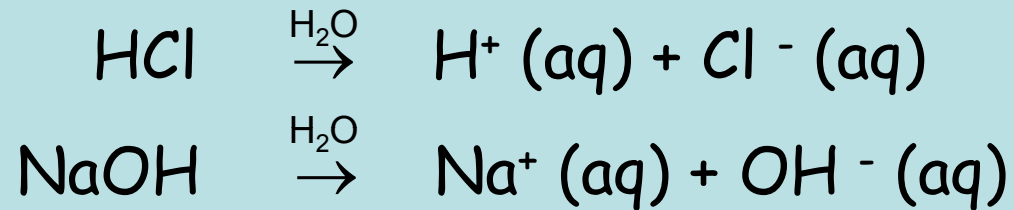
# Säuren und Basen



# Säuren und Basen

## a) *Theorie von Arrhenius*

Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung unter Bildung von  $H^+$ -Ionen dissoziieren, Basen sind Hydroxide, die in wässriger Lösung unter Bildung von  $OH^-$ -Ionen dissoziieren.

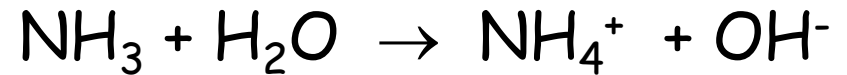
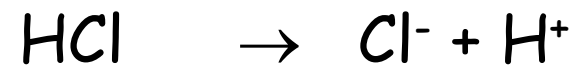


Die Reaktion einer Säure mit einer Base heißt **Neutralisation**.

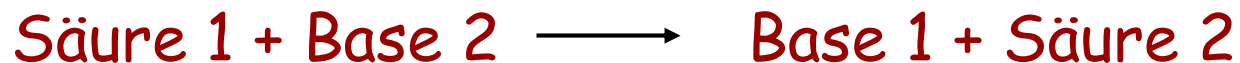
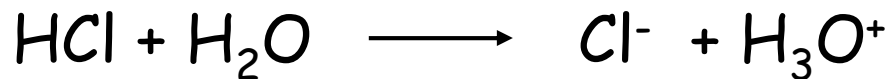
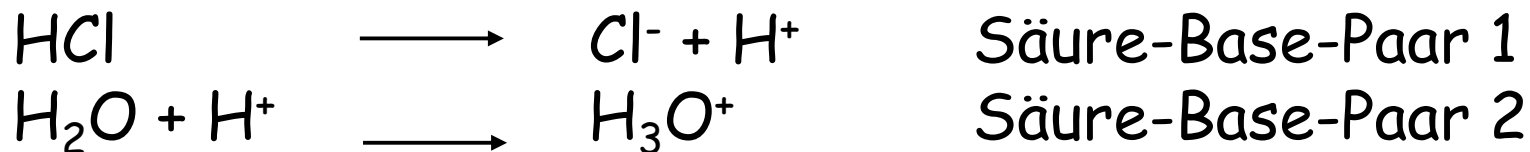
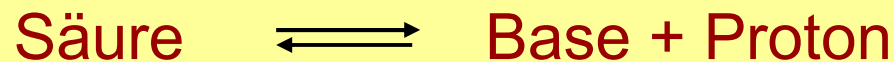


## b) Theorie von Brønsted

Säuren = Protonendonatoren  
Basen = Protonenakzeptoren



Eine Säure und die durch Protonenabspaltung entstehende Base bilden ein **konjugiertes Säure-Base-Paar**.



⇒ An einer Protolyse sind immer zwei **Säure-Base-Paare** beteiligt.

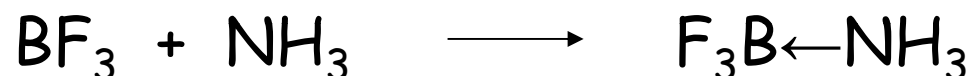
### c) Lewis-Säuren und -Basen

Lewis-Base = Elektronenpaar-Donor

Lewis-Säure = Elektronenpaar-Akzeptor

Alle Brønsted- Basen sind auch Lewis-Basen.  
Metallionen können auch Lewis-Säuren sein.

$\text{BF}_3$  als Lewissäure -  $\text{NH}_3$  als Lewisbase:



$\text{BF}_3$  ist ungesättigt. Siehe Oktettregel !

„Auflösen von  $\text{AgCl}$ “

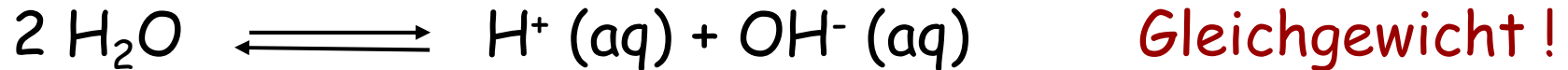


*$\text{Ag}^+$ : Lewis Säure,  $\text{NH}_3$ : Lewis-Base*



## Ionenprodukt des Wassers, pH-Wert

Eigendissoziation oder Autoprotolyse von  $\text{H}_2\text{O}$ :



*$\text{H}_2\text{O}$  ist sowohl Säure wie auch Base*

*→ Wasser ist ein Ampholyt, der **Autoprotolyse** zeigt*

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

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

$$K_W = \text{Ionenprodukt des Wassers} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ (bei } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

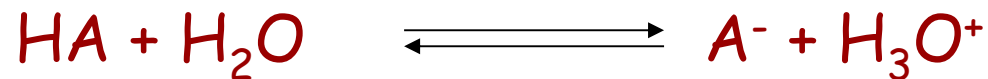
**pH-Wert** = negativer dekadischer Logarithmus der  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration.

Wasser ist ein Ampholyt:

kann sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben.

## Säurestärke und $pK_s$ -Wert

Definition der Säurestärke über die Lage des Protolyse-Gleichgewichts einer Säure HA mit der Base Wasser:



$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad K_s = K [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$K_s$  ist die Säurekonstante

$$pK_s = -\log K_s$$

$$[H_2O] = \text{const} = 55,5 \text{ mol l}^{-1}$$

*starken Säuren:*

Protolysegleichgewicht = auf der rechten Seite  $\Rightarrow K_s > 1$  und  $pK_s < 0$

Bei vielen starken Säuren liegt das GG praktisch vollständig auf der rechten Seite ( $pK_s < -3$ ) z. B. HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ...

## pK<sub>S</sub>- und pK<sub>B</sub>-Werte und Säuren-/Basenstärke

Bezeichnung	Säuren		Basen		
	pK <sub>S</sub>	Beispiel	pK <sub>B</sub>	Beispiel	Bezeichnung
sehr stark	<0	HClO <sub>4</sub>	>14	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	äußerst schwach
stark	0–3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11–14	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	sehr schwach
mittelstark	3–7	CH <sub>3</sub> COOH	7–11	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	schwach
schwach	7–11	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HCN	3–7	NH <sub>3</sub> , CN <sup>-</sup>	mittelstark
sehr schwach	11–14	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0–3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	stark
äußerst schwach	>14	NH <sub>3</sub>	<0	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	sehr stark

	stark	mittelstark	schwach	Sehr schwach
pKs	< -2	-2 bis 4	4 bis 10	10 bis 16
	HClO <sub>4</sub> -9	HNO <sub>3</sub> -1.3	HOAc 4.75	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11.9
	HI -8	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 2.0	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> 5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 10.3
	HCl -6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2.2	H <sub>2</sub> S 7	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -3			

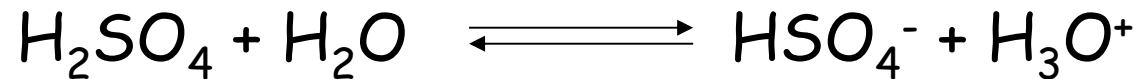
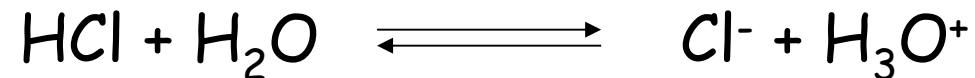
## pK<sub>s</sub>-Werte einiger Säuren

Acid/Säure	HA/A <sup>-</sup>	pK <sub>a</sub> /pK <sub>s</sub>
Perchloric acid/Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-9
Hydrogen chloride/Chlorwasserstoff	HCl/Cl <sup>-</sup>	-6
Sulfuric acid/Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-3
oxonium ion/Oxonium-Ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	-1.74
Nitric acid/Salpetersäure	HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.32 ⇒ <b>K<sub>s</sub> = 20.9</b>
Hydrogensulfate/Hydrogensulfat	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.92
Sulfurous acid/Salpetrige Säure	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.96
Orthophosphoric acid/Orthophosphorsäure	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.96
Hexaaquairon(III) ion/Hexaquaeeisen(III)-Ion	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	2.2
Acetic acid/Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4.76
Carbonic acid/Kohlensäure	(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.46
Dihydrogenphosphate/Dihydrogenphosphat	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.21
Ammonium ion/Ammonium-Ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9.21
Hydrogencarbonate/Hydrogencarbonat	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.4
Hydrogenphosphate/Hydrogenphosphat	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12.32
Water/Wasser	H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	15.74
Ethanol/Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	18
Ammonia/Ammoniak	NH <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	23
Hydroxide/Hydroxid	OH <sup>-</sup> /O <sup>2-</sup>	24

## Berechnung des pH-Wertes von Säuren in Wasser

### a) Starke Säuren

Protolysegleichgewicht fast vollständig auf der rechten Seite



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

z.B. HCl-Lösung (0,1 mol/l):  $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$

## b) Schwache Säuren

Protolysegleichgewicht fast vollständig auf der linken Seite

z.B. Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \text{ mit } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]: K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HAc}]}$$

Wegen der kleinen Protolysekonstante gilt:  $[\text{HAc}] \cong C$   
( $C$  = Gesamtkonzentration der Säure)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HAc}] \cdot K_s = C \cdot K_s$$

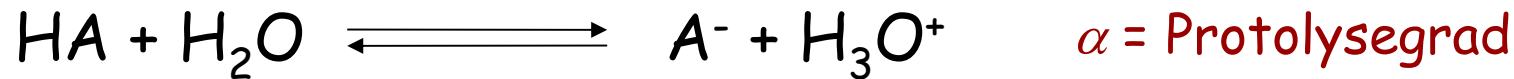
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (C \cdot K_s)^{1/2}$$

$$\text{pH} = 0.5 (\text{p}K_s - \log C)$$

pH-Wert einer Essigsäurelösung der Konzentration

$$C = 0,1 \text{ mol l}^{-1}: \text{pH} = 1/2 \cdot (4,74 - (-1)) = 2,87$$

## Protolysegrad $\alpha$ schwacher Säuren, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz



$$\alpha = \frac{\text{Konzentration } \text{A}^-}{\text{Gesamtkonzentration } C (= [\text{HA}] + [\text{A}^-])}$$

$$\alpha = \frac{C - [\text{HA}]}{C} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{[\text{A}^-]}{C} \quad K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{HA}] = C - C \cdot \alpha; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C; \quad [\text{A}^-] = \alpha \cdot C$$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha \cdot C) \cdot (\alpha \cdot C)}{C - C \cdot \alpha} = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Für schwache Säuren  $\alpha \ll 1$  gilt:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{C}} \quad \text{Ostwaldsches Verdünnungsgesetz}$$

**Allgemein gilt:** Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  von schwachen Elektrolyten nimmt beim Verdünnen und mit steigender Temperatur zu.



## Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Die Leitfähigkeit von Lösungen hängt von der Art und Anzahl der Ionen ab



VERDÜNNEN

vollständig dissoziiert  
Konzentration 1/1  
Leitfähigkeit 1/1

vollständig dissoziiert  
Konzentration 1/10  
⇒ Leitfähigkeit = 1/10



VERDÜNNEN

unvollständig dissoziiert  
Konzentration 1/1  
Leitfähigkeit 1/1

unvollständig aber zu  
größerem Anteil  
dissoziiert  
Konzentration 1/10  
⇒ Leitfähigkeit > 1/10

## Beispiel: Essigsäure

$$\text{pKs} = 4.75, C_0 = 0.1 \text{ mol/l} \Rightarrow \alpha = 0.0133 \cong 1.3 \%$$

$$\text{pKs} = 4.75, C_0 = 0.01 \text{ mol/l} \Rightarrow \alpha = 0.0422 \cong 4.2 \%$$

$$\text{pKs} = 4.75, C_0 = 0.001 \text{ mol/l} \Rightarrow \alpha = 0.133 \cong 13.0 \%$$

## Halogenwasserstoffsäuren



Gleich-  
gewichte



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

stets 55.5 mol/L  
≈ konstant

$$K_s = \frac{[\text{X}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]}$$

$$pK_s = -\log K_s$$

Säure	$pK_s$	
HF	+3.2	↑ schwache Säure
HCl	-6.1	
HBr	-8.9	↓ starke Säure
HI	-9.3	

Wegen der starken H-F-Bindung  
dissoziiert HF in Wasser nur unvollständig:  
8% Dissoziation bei 0.1 mol/L HF

## Säurestärke – Trends im PSE



Bindungsstärke (dominiert)  
und Elektronegativität  
nehmen zu  
Säurestärke nimmt ab

Säurestärke  
nimmt zu



Säurestärke  
nimmt ab

Säurestärke  
und Elektronegativität  
nehmen zu

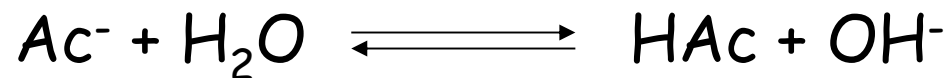
## Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

### a) Salze mit (schwach) sauer reagierendem Kation oder Anion

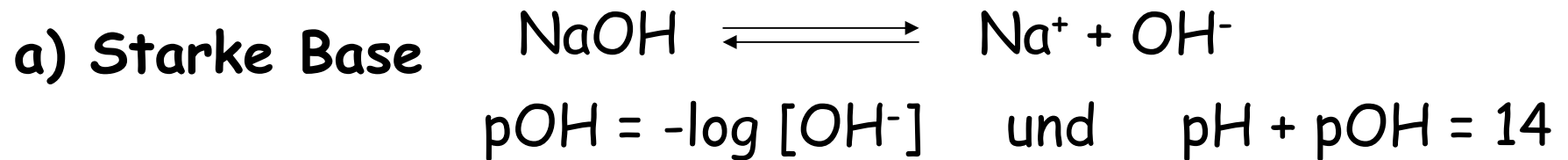
- Hydratisierte Ionen, vor allem Kationen mit einem Metallion höherer Ladung wie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  oder  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , können in Wasser als Protonen-Donatoren wirken. (*Kationsäuren*)
- Anionen mehrbasiger Säuren können in Wasser als Protonen-Donatoren wirken. (*Anionsäuren*)

### b) Salze mit (schwach) basisch reagierendem Anion

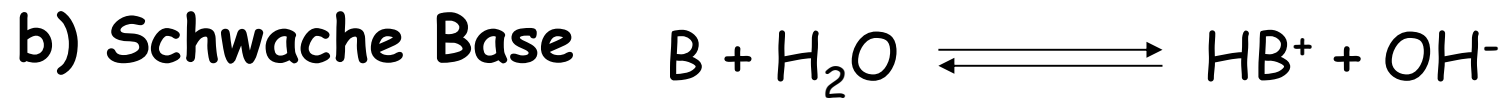
Anionen schwacher Säuren können in Wasser als Protonen-Akzeptoren wirken.



## Berechnung des pH-Wertes von Basen in Wasser



$$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}, \text{pOH} = \log 0,1 = 1;$$
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$



$$K_B = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \text{p}K_B = -\log K_B \quad \text{p}K_A + \text{p}K_B = 14$$

$$[\text{B}] \cong C_{(\text{Gesamtkonzentration Base})}; \text{pOH} = 0,5 (\text{p}K_B - \log C)$$

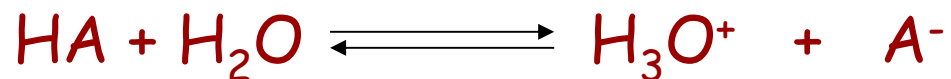
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

## Pufferlösungen

sind Lösungen, die auch bei Zugabe erheblicher Mengen Säure oder Base ihren pH-Wert nur wenig ändern.

Acetatpuffer:	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	pH = 4,7
Ammoniakpuffer:	$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	pH = 9,2
Phosphatpuffer:	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	pH = 7,1
Carbonatpuffer:	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	pH = 6,5

= Lösungen schwacher Säuren (Basen) und ihrer korrespondierenden Basen (Säuren).

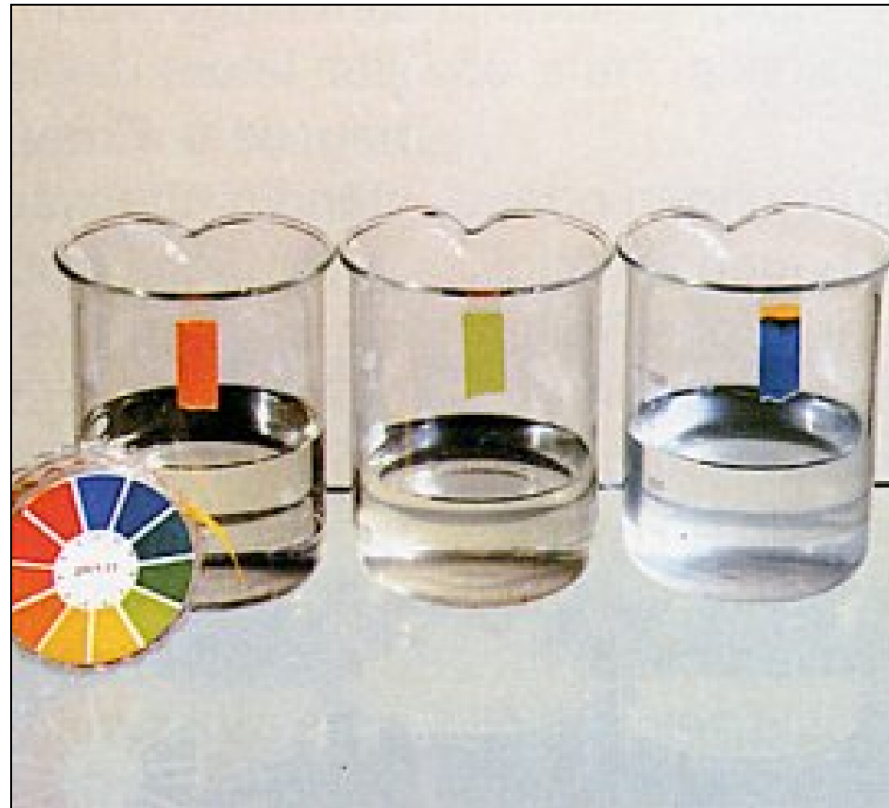


$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{Henderson-Hasselbach-Gleichung (Puffergleichung)}$$

## Säure-Base-Titrationen, Indikatoren

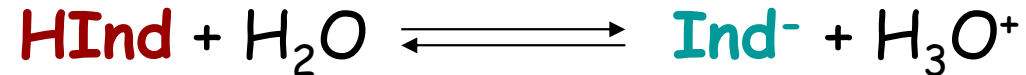
Die **Titration** ist ein quantitatives Verfahren, bei dem die Bestimmung einer unbekannt Menge eines gelösten Stoffes durch Zugabe einer geeigneten Reagenzlösung bekannten Gehaltes (**Titerlösung**) bis zur quantitativen Umsetzung (**Äquivalenzpunkt**) erfolgt.





# Indikatoren

Dienen zur Erkennung des Äquivalenzpunkts:



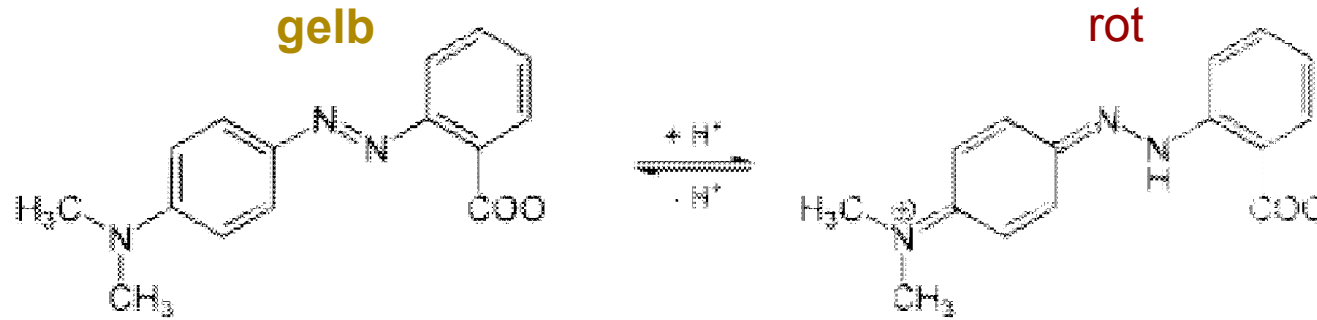
Indikator	Umschlagsbereich	Farbe (sauer)	Farbe (basisch)
Lackmus	5,0 - 8,0	rot	blau
Methylrot	4,4 - 6,2	rot	gelb
Phenolphthalein	8,2 - 10,0	farblos	violett

Umschlagspunkt:

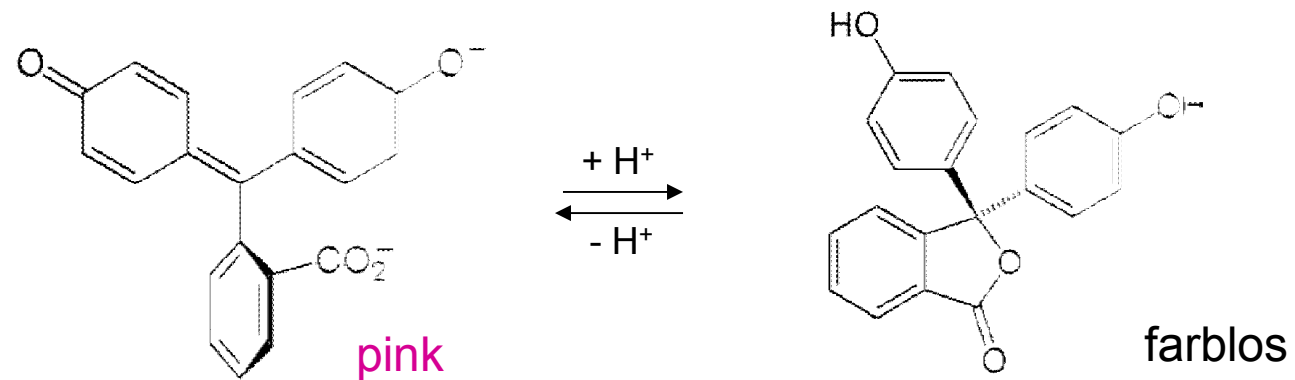
1:1-Gemisch der beiden Formen HInd und Ind<sup>-</sup>.

**Titrationenverfahren:** Starke Säuren und starke Basen  
Schwache Säuren mit starken Basen  
Schwache Basen mit starken Säuren

## Methylrot

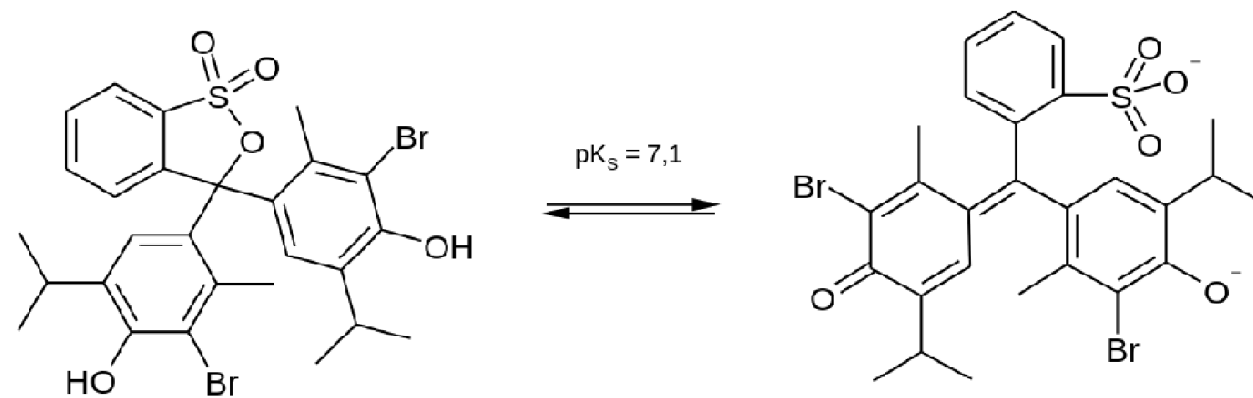


## Phenolphthalein

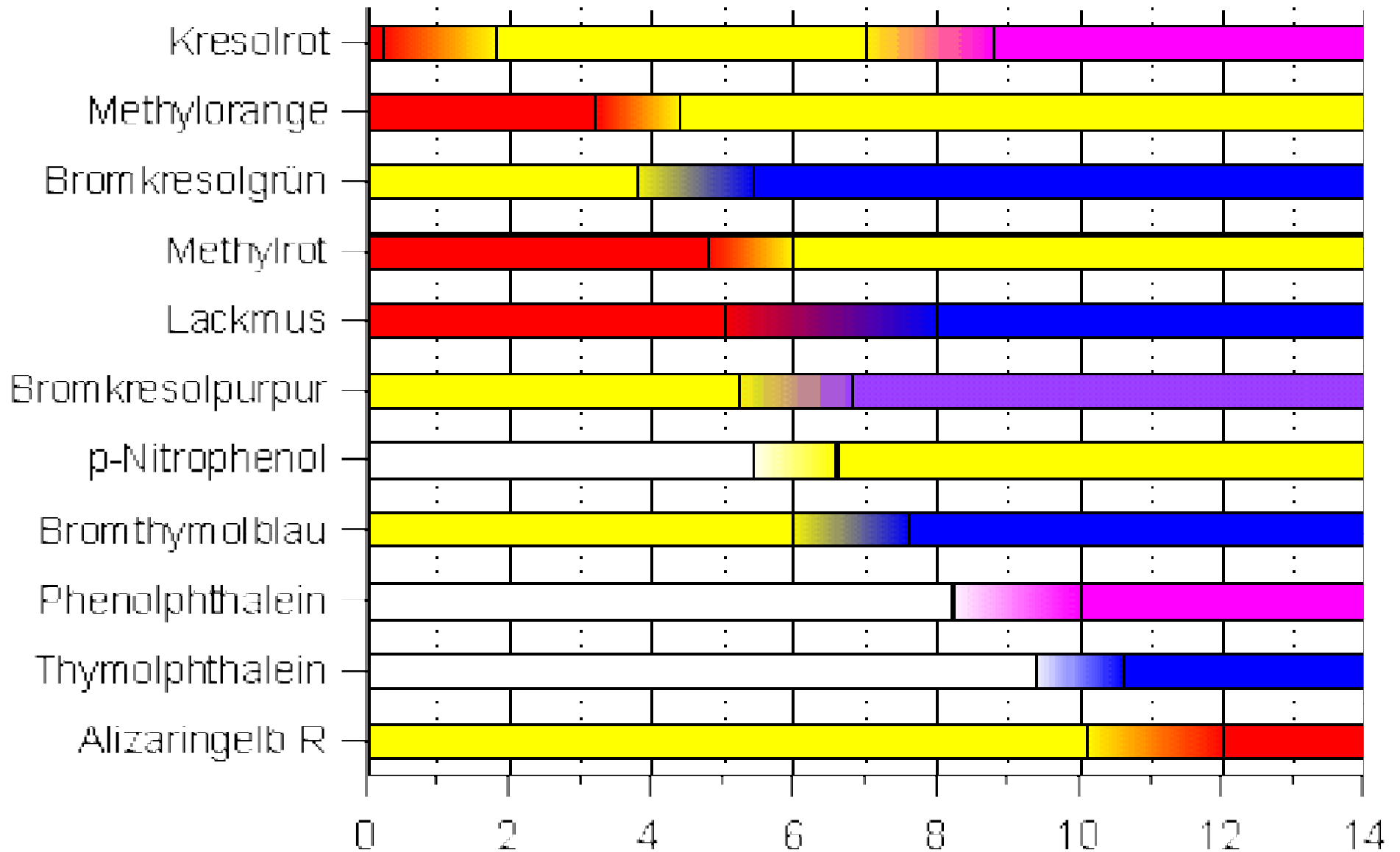


## Kongorot

pH < 6: **gelb**  
pH > 7: **blau**

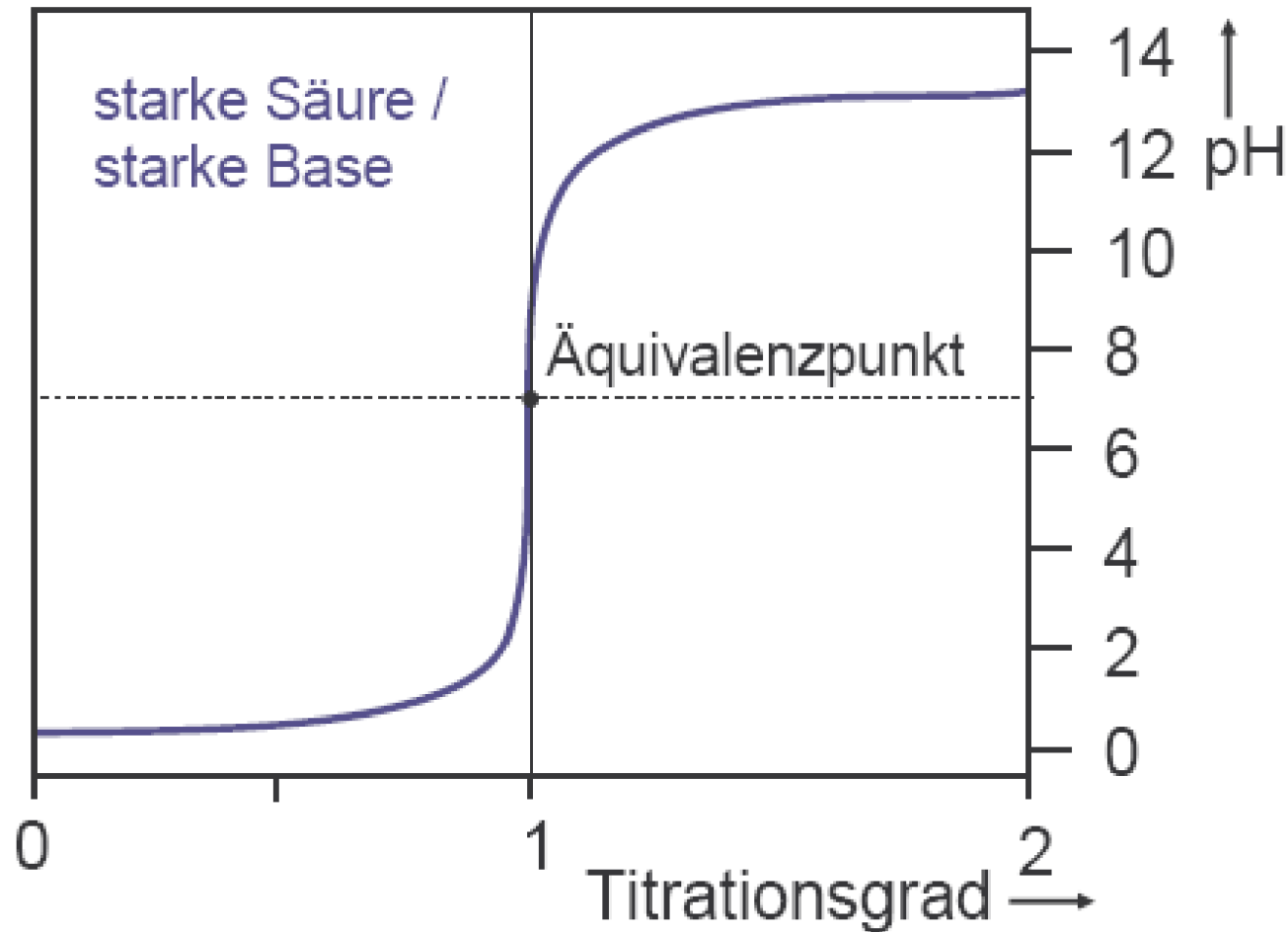


# Indikatoren

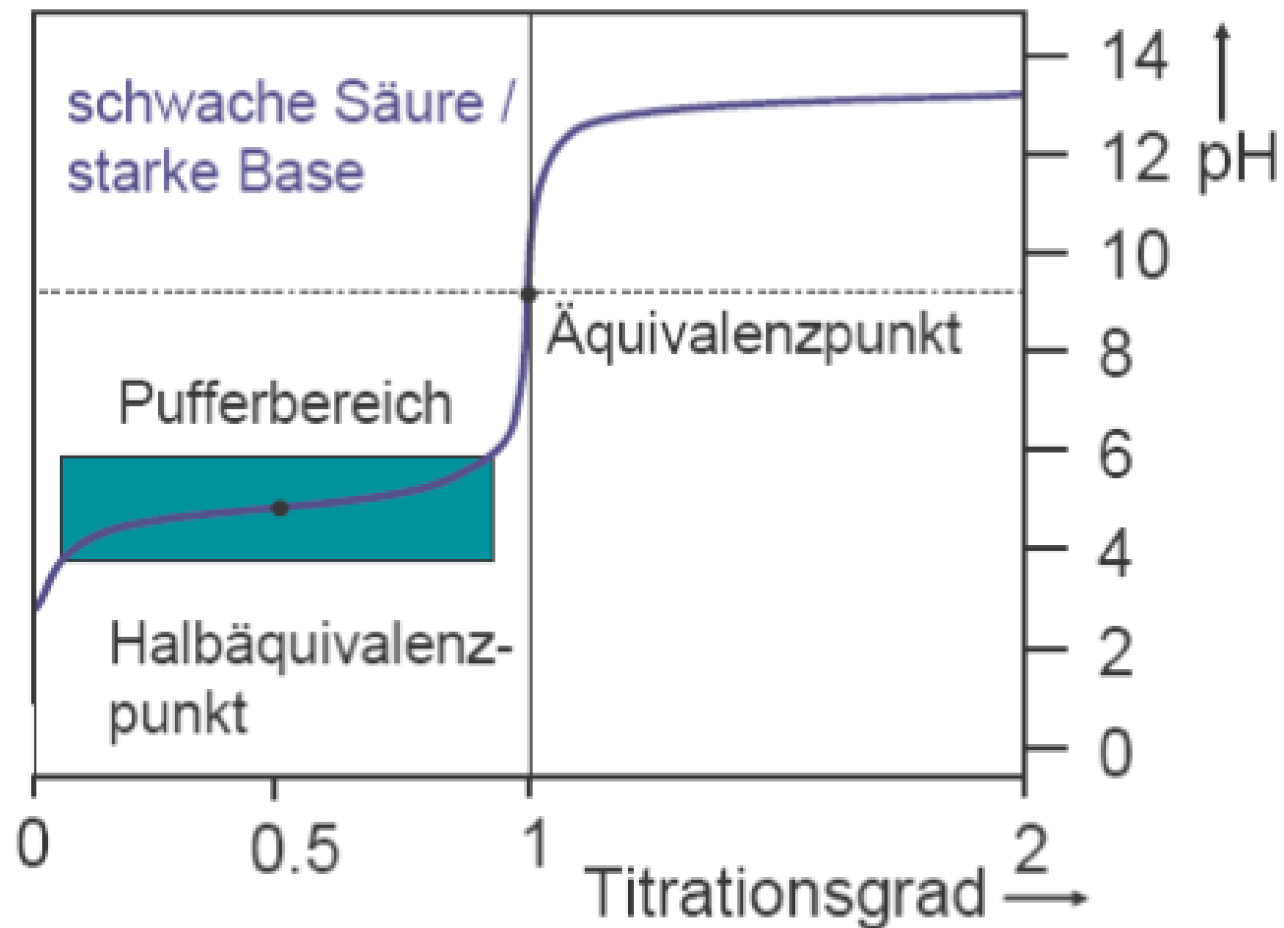




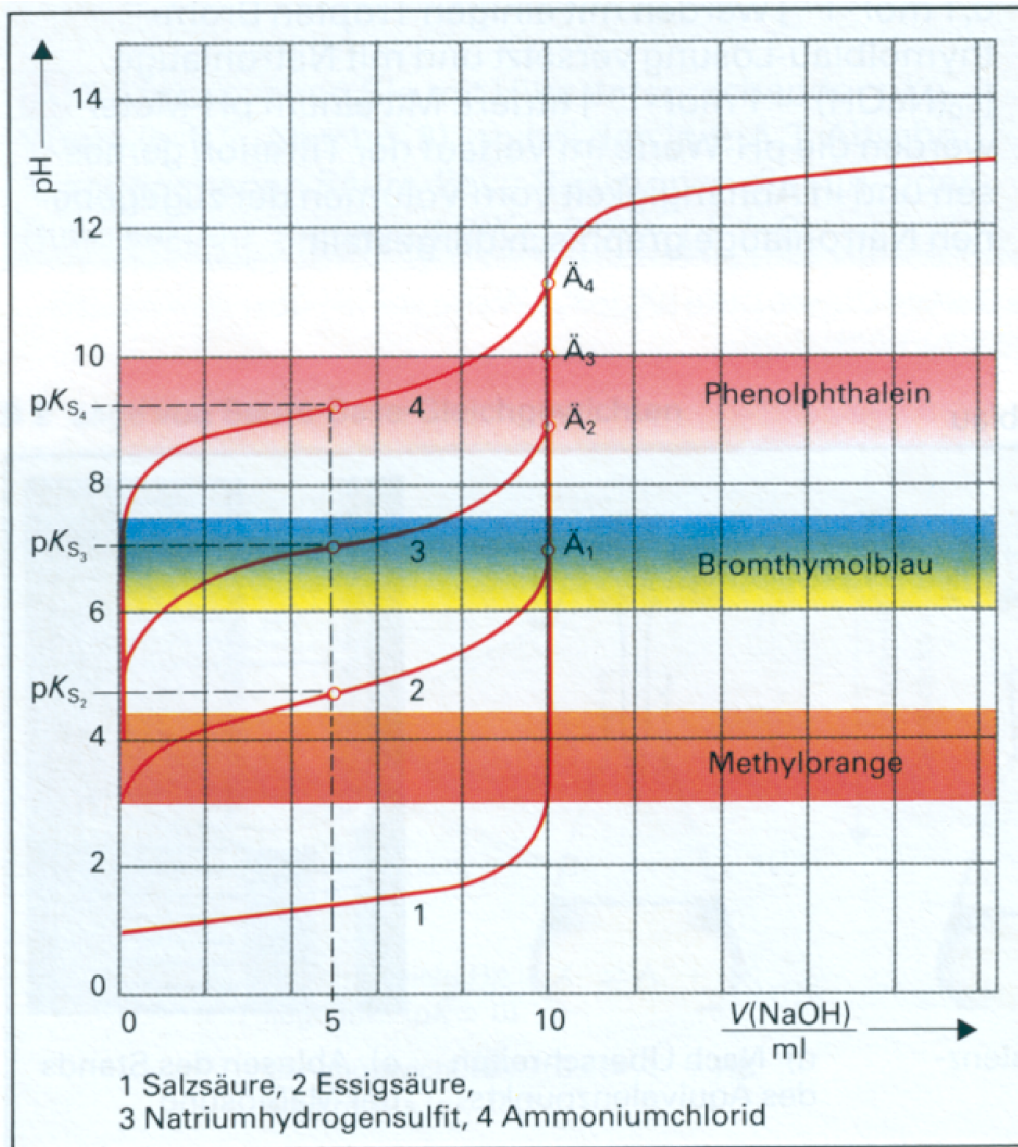
Neutralisation  
Säure/Base-Titration



## Neutralisation / Säure/Base-Titration



# Titration curves

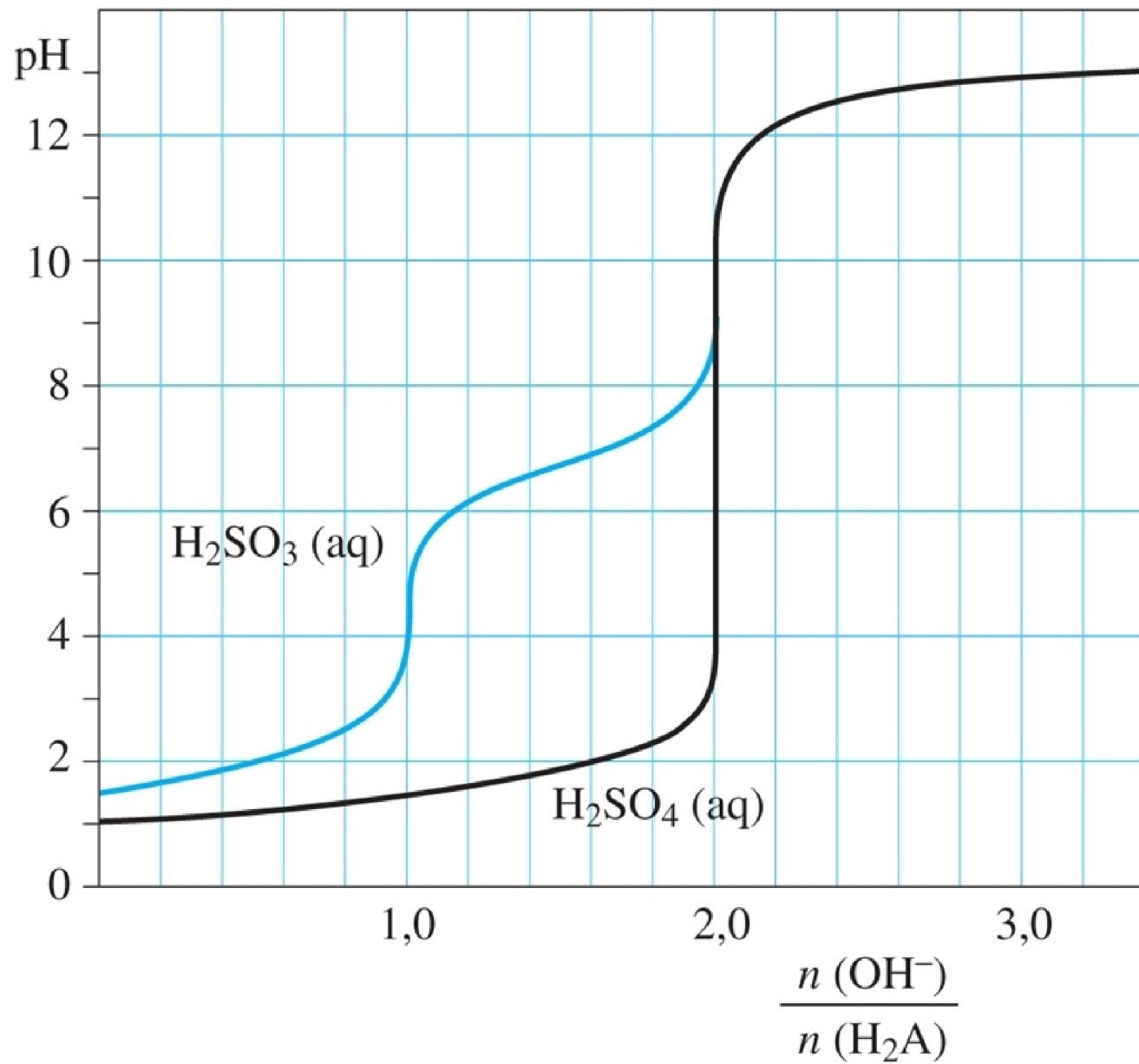


1 Salzsäure

2 Essigsäure

3 Natriumhydrogensulfit

4 Ammoniumchlorid



$\text{H}_2\text{SO}_4$ : pK<sub>s</sub> = -3

$\text{HSO}_4^-$ : pK<sub>s</sub> = +2

$\text{H}_2\text{SO}_3$ : pK<sub>s</sub> = +1.9

$\text{HSO}_3^-$ : pK<sub>s</sub> = +7.2

# Titration curve for $\text{H}_3\text{PO}_4$

