Säure-Base-Titration

IChO 2024 - Vorbereitungsseminar Runde 2
Säure-Base-Titration
M. Löffler / chemieolympiade-hessen.de

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

§§§

Wir weisen ausdrücklich darauf hin, dass diese Folien aus urheberrechtlichen Gründen nur von hessischen Lehrer*innen und Schüler*innen im Rahmen des Unterrichts oder zur Vorbereitung der Internationalen Chemie-Olympiade verwendet werden dürfen.

Säure-Base-Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen

Gleichgewichtsreaktionen werden über die freie Enthalpie beschrieben

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

(Reaktionsenergie, Volumenarbeit und Entropie)

Aus der freien Enthalpie kann man Gleichgewichtskonstanten berechnen:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

Säurestärke

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_S = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HA}}$$

Basenstärke

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_B = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{OH^-}}{c_B}$$

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

Säurestärke

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_S = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HA}}$$

Basenstärke

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_B = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{OH^-}}{c_B}$$

pH/pOH-Wert

$$pH = -\log_{10}(c_{H^+})$$
$$pOH = -\log_{10}(c_{OH^-})$$

Lösungen starker Säuren

Vollständige Dissoziation

pH = -log10(H+)

Autoprotolyse pOH = 14 - pH

H_2O kann als Säure und Base reagieren:

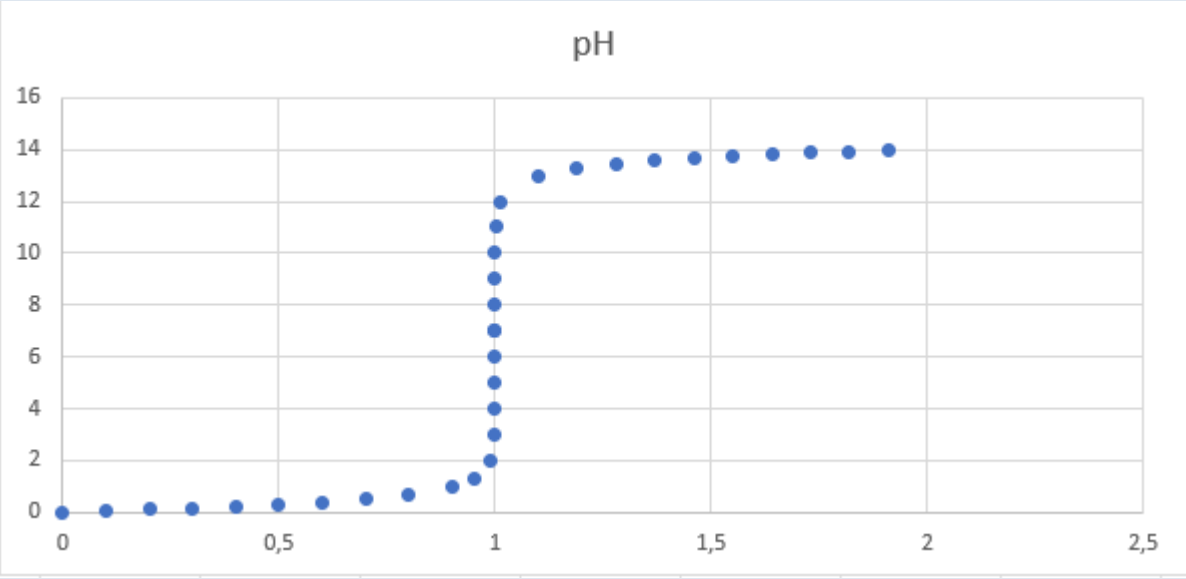
Ionenprodukt

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_W = 10^{-14}$$
$$pH + pOH = 14$$
$$K_S \cdot K_B = K_W$$

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

Titration starke Säure

c0(HCl)	c0(NaOH)	Delta	pH	pOH
1	0	1	0	
1	0,1	0,9	0,04575749	
1	0,2	0,8	0,09691001	
1	0,3	0,7	0,15490196	
1	0,4	0,6	0,22184875	
1	0,5	0,5	0,30103	
1	0,6	0,4	0,39794001	
1	0,7	0,3	0,52287875	
1	0,8	0,2	0,69897	
1	0,9	0,1	1	
1	0,95	0,05	1,30103	
1	0,99	0,01	2	
1	0,999	0,001	3	
1	0,9999	1E-04	4	
1	0,99999	1E-05	5	
1	0,999999	1E-06	6	
1	0,9999999	1E-07	7	
1	1,0000001	-1E-07	7	7
1	1,000001	-1E-06	8	6
1	1,00001	-1E-05	9	5
1	1,0001	-1E-04	10	4
1	1,001	-0,001	11	3
1	1,01	-0,01	12	2
1	1,1	-0,1	13	1
1	1,19	-0,19	13,2787536	0,7212464
1	1,28	-0,28	13,447158	0,55284197
1	1,37	-0,37	13,5682017	0,43179828
1	1,46	-0,46	13,6627578	0,33724217
1	1,55	-0,55	13,7403627	0,25963731
1	1,64	-0,64	13,80618	0,19382003
1	1,73	-0,73	13,8633229	0,13667714
1	1,82	-0,82	13,9138139	0,08618615
1	1,91	-0,91	13,9590414	0,04095861



$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$\Delta = c(HCl) - c(NaOH)$

$pH = -\log_{10}(H^+)$

$pOH = -\log_{10}(OH^-) \quad pH = 14 - pOH$

Autoprotolyse GGW

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

Lösungen von schwachen Säuren:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_W = [H^+][OH^-]$$

$$[HA] = [HA]_0 - x$$

$$[A^-] = x$$

Für kleine x gilt

$$[H^+] = x$$

$$K_A = \frac{x^2}{[HA]_0}$$

$$\underbrace{-\log_{10}(K_A)}_{pK_A} = \frac{\overbrace{-\log_{10}(x^2)}^{-2\log_{10}(H^+) = -2pH}}{-\log_{10}[HA]_0}$$

$$\Leftrightarrow \quad pK_A = -2pH - \log_{10}[HA]_0$$

$$\Leftrightarrow \quad pH = \frac{1}{2}\left(pK_A + \log_{10}[HA]_0\right)$$

HESSEN

Hessisches Kultusministerium

Unterstützer des Wettbewerbs

Titration schwache Säure

Henderson-Hasselbalch

$$K_S = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HA}} \qquad -\lg(K_S) = -\lg\left(\frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HA}}\right)$$

$$pK_S = \underbrace{-\lg(c_{H^+})}_{pH} - \lg(c_{A^-}) + \lg(c_{HA})$$

$$\Leftrightarrow \quad pH = pK_S + \lg\left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}\right)$$

$$H_3CCOOH + NaOH \rightarrow \underbrace{Na^{\oplus}\, H_3COO^{\ominus}}_{c_{A^-}}$$

$$c_{HA} \approx c_0(H_3COOH)$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} - \log_{10}\frac{c(\mathrm{HA})}{c(\mathrm{A^-})}$$

Im Pufferbereich der Säure-Base-Titration ist $\frac{c(\mathrm{HA})}{c(\mathrm{A^-})} = \frac{\tau}{1-\tau}$, wobei τ der Titrationsgrad

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} - \log_{10}\frac{\tau}{1-\tau}$$

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

- Mit $c =: \mathrm{p}K_\mathrm{S}$ als schnellere Schreibweise des (für eine gegebene Titration konstanten) $\mathrm{p}K_\mathrm{S}$-Wertes und der Basisumrechnung $\log_{10}(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$, bei der $\ln$ der natürliche Logarithmus ist, folgt die Darstellung:

$$\mathrm{pH} = \quad f(\tau) = \mathrm{p}K_\mathrm{S} + \log_{10}\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right) = c + \log_{10}\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right) = c + \frac{1}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right)$$

mit der Ableitungsregel für die konstante Funktion, Ableitung $\ln'(x) = \frac{1}{x}$, der Kettenregel und der Quotientenregel für die innere Funktion ist:

$$f'(\tau) = \left(c + \frac{1}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{\tau}{1-\tau}\right)\right)' = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{1-\tau}{\tau} \cdot \frac{1-\tau+\tau}{(1-\tau)^2} = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{1}{\tau(1-\tau)} = \frac{1}{\ln(10)} \cdot (\tau - \tau^2)^{-1}$$

dass der Funktionsterm $\frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{1}{\tau(1-\tau)}$ von $f'(\tau)$ für alle $\tau \in (0,1)$ positiv ist, ist hinreichend für (1).

- Zum Nachweis von (2) ist hinreichend zu zeigen, dass $f'(\tau)$ bei $\tau = \frac{1}{2}$ ein globales Minimum hat **(2')**. - Mit Potenzregel und Kettenregel ist:

$$f''(\tau) = \left(\frac{1}{\ln(10)} \cdot (\tau - \tau^2)^{-1}\right)' = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{-(1-2\tau)}{(\tau-\tau^2)^2} = \frac{\frac{1}{\ln(10)} \cdot (2\tau - 1)}{(\tau(1-\tau))^2}$$

die Nennerfunktion von $f''(\tau)$ ist für alle $\tau \in (0,1)$ (von 0 verschieden und daher) positiv, die Zählerfunktion ist eine überall streng monoton steigende lineare Funktion mit genau der Nullstelle $\tau = \frac{1}{2}$. Also hat auch $f''(\tau)$ genau die Nullstelle $\tau = \frac{1}{2}$ und ist für kleinere τ negativ, für größere τ positiv. Das ist hinreichend für (2').

Der Funktionswert des Wendepunktes ist

$$\mathrm{pH}\left(\frac{1}{2}\right) = f\left(\frac{1}{2}\right) = c + \log_{10}\frac{\frac{1}{2}}{1-\frac{1}{2}} = c + \log_{10}(1) = c + 0 = \mathrm{p}K_\mathrm{S}$$

- Die Punktsymmetrie zum Wendepunkt (Behauptung (3)) folgt mit dem Reziprozitätsgesetz für Logarithmen aus der Umformung

$$f\left(\frac{1}{2} - \tau_0\right) - c = c + \log_{10}\frac{\frac{1}{2} - \tau_0}{1 - (\frac{1}{2} - \tau_0)} - c = \log_{10}\frac{\frac{1}{2} - \tau_0}{\frac{1}{2} + \tau_0} = -\log_{10}\frac{\frac{1}{2} + \tau_0}{\frac{1}{2} - \tau_0} = c - \left(c + \log_{10}\frac{\frac{1}{2} + \tau_0}{1 - (\frac{1}{2} + \tau_0)}\right) = c - f\left(\frac{1}{2} + \tau_0\right).$$

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

Amphotere

Besonderheit bei mehrprotonigen Säuren: Zwischenstufen sind amphoter:

$$H_2PO_4^- + H^+ \longrightarrow H_3PO_4$$

$$H_2PO_4^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$$

Aminosäuren besitzen eine saure und eine basische Gruppe

Am Isoelektrischen Punkt ist die Bilanzladung null.

HESSEN
Hessisches Kultusministerium
Unterstützer des Wettbewerbs

$$K_{s_1} = \frac{[gly\,H][H^+]}{[gly\,H_2^+]}$$

$$K_{s_2} = \frac{[gly^-][H^+]}{[gly\,H]}$$

$$K_{s_1} \cdot K_{s_2} = \frac{\cancel{[gly\,H]}[H^+][gly^-][H^+]}{[gly\,H_2^+]\cancel{[gly\,H]}}$$

Isoelektrischer Punkt

$$[gly^-] = [gly\,H_2^+]$$

$$\Rightarrow K_{s_1} \cdot K_{s_2} = [H^+]^2$$