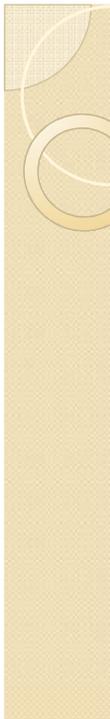




VL Limnochemie

Organisatorisches



Raumänderung 19.11.10

Am 19.11.2010

Vorlesung im Zeuner-Bau

ZEU/160/H

Praktikum Limnochemie

- Heute, 22.10. nach der VL **letztmalig** Sicherheitseinweisung
- **Listen** in der 43 KW gegenüber des Sekretariates und im Download Bereich des IWC (Passwort: iwc)

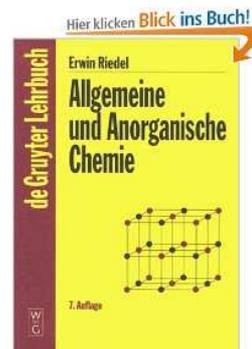
Literatur

- Taschenbuch der Chemie
- Auflage: egal
- Gebraucht ab 7+ Euro
- SLUB



Literatur

- Allgemeine und Anorganische Chemie. Ein Lehrbuch für Studenten mit **Nebenfach** Chemie
- „gelber Riedel“
- SLUB



VL Limnochemie

pH-Wert und Puffersysteme



Und heute

- ...was pH-Werte bedeuten
- ...welche Werte der pH annehmen kann
- ...was Puffersysteme sind
- ...welche Puffersysteme im Wasser / Boden eine Rolle spielen
- ...wie pH-Werte gemessen werden



pH-Wert ist:

- Negativer, dekadischer Logarithmus der H⁺-Ionen Aktivität
- In verdünnten Systemen ist Aktivität gleich der Konzentration (mol/L)

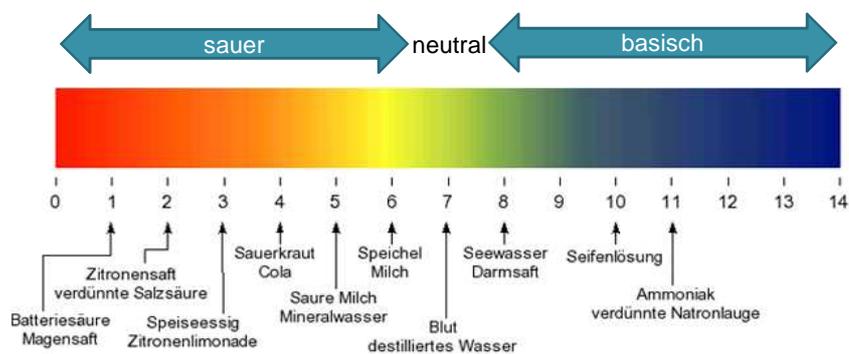
$$\text{pH} = -\lg (a(\text{H}^+))$$

pH-Wert ist **nicht**

- der natürliche Logarithmus von irgendwas
- >14 (extrem selten)
- <0 (extrem selten)

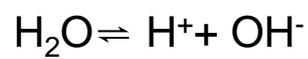


pH-Skala



pH-Wert des Wassers

- Autoprotolyse
 - Wasser zerfällt automatisch in OH^- und H^+ -Ionen
 - Gleichgewichtsreaktion
 - Gleichgewicht sehr stark auf der Seite des Eduktes



Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{c^c(\text{C}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}$$

Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant} = 55,56 \text{ mol/L}$$

Massenwirkungsgesetz



$$K_W = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \text{ (neutrales Wasser)}$$

$$c^2(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(c(\text{H}^+)) = -\lg(10^{-7}) = 7$$



pH-Wert des Wassers

- Zugabe von 1 mol ($\hat{=} 10^0$ mol) H^+ zu einem Liter neutralen Wassers

$$c(H^+) = 10^{-7} \text{ mol/L} + 10^0 \text{ mol/L}$$
$$= 1,0000001 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,0000001)$$
$$= -0,000000043$$



pH-Wert des Wassers

- Zugabe von 1 mol ($\hat{=} 10^0$ mol) H^+ zu einem Liter Wasser des pH 3

$$c(H^+) = 10^{-3} \text{ mol/L} + 10^0 \text{ mol/L}$$
$$= 1,001 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,001)$$
$$= -0,00043$$

pH-Wert des Wassers

- Zugabe von 1 mol ($\hat{=} 10^0$ mol) H^+ zu einem Liter Wasser des pH 0

$$c(H^+) = 10^0 \text{ mol/L} + 10^0 \text{ mol/L}$$

$$= 2 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(2)$$

$$= -0,30$$

pH-Wert des Wassers

- Zugabe von 1 mol ($\hat{=} 10^0$ mol) H^+ zu einem Liter Wasser des pH 14

$$c(H^+) = 10^{-14} \text{ mol/L} + 10^0 \text{ mol/L}$$

$$= 1,000000000000001 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,000000000000001)$$

$$= 0 \leftarrow ?$$

$$K_W = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

pH-Wert des Wassers

- Wasser pH 14
 - $pOH = 14 - pH = 0$

$$c(OH^-) = 10^0 \text{ mol/L} = 1 \text{ mol/L}$$



- Zugabe von 1 mol ($\hat{=}$ 10^0 mol) H^+ zu einem Liter Wasser des pH 14

→ pH 7

pH-Wert des Wassers

- pH-Wert bestimmt durch die Konzentrationen von H^+ **und** OH^-
- Reaktionen von H^+ und OH^- mit Wasserinhaltsstoffen können „netto-pH-Werte“ verändern.

pH-Wert des Wassers

- Zugabe von 1L „koffein- und kohlenensäurehaltiges Erfrischungsgetränk (KKE)“ (pH 3) zu einem Erwachsenen
 - Feuchtmasse ca.75 Kg (Wasser)
 - Gewebe pH 7,4

KKE: $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol/L}$
 Mensch: $c(\text{H}^+) = 10^{-7,4} \text{ mol/L}$

pH Mischung: $\frac{\Sigma \text{H}^+}{\Sigma \text{Volumen}}$

$$\begin{aligned} \Sigma \text{H}^+ &= 10^{-3} \text{ mol} + 75 (10^{-7,4} \text{ mol}) \\ &= 0,001 \text{ mol} + 0,00000298 \text{ mol H}^+ \\ &= \underline{0,00100298 \text{ mol H}^+} \end{aligned}$$

$$\Sigma \text{Volumen} = 75\text{L} + 1\text{L} = \underline{76\text{L}}$$

pH Mischung: 4,87



Puffer

- starke Säure: vollständige Dissoziation



- schwache Säure: unvollständige Dissoziation



Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Schwache Säuren

- schwache Säure: unvollständige Dissoziation



$$K_S = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

- Großes K_S = hohe Dissoziation

Schwache Säuren

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$$

$$K_S \cdot c(\text{HA}) = c^2(\text{H}^+)$$

$$\sqrt{K_S \cdot c(\text{HA})} = c(\text{H}^+)$$

Salzlösungen

- Salze dissoziieren und können basisch oder alkalisch wirken



basisch:



sauer:



Pufferlösungen

- Equimolare Lösung eines schwachen korrespondierenden Säure/Base-Paares



$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \text{Equimolar: } c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$$

$$K_S = c(\text{H}^+) \longrightarrow \text{p}K_S = \text{pH der Lösung}$$

Pufferlösung

- Equimolare Lösung eines korrespondierenden Säure/Base-Paares
- pH-Änderungen werden abgepuffert

	KatA	A ⁻	pK _S
Karbonat-puffer	H ₂ CO ₃ (aq)	HCO ₃ ⁻	6,46
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10,4
Phosphat-puffer	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	7,21
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	12,32
Acetat-puffer	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4,76
Ammoniak-puffer	NH ₄ ⁺	NH ₃	9,21

z.B. Acetat-puffer



$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$\text{p}K_S = \text{pH} - \log \left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \right)$$

Acetat-puffer



Acetat-puffer

0,1 molar, Zugabe von 0,01 mol/L Säure bzw. Base,
Ausgangs pH = 4,76 (pK_S); End pH?

$$pK_S = \text{pH} - \log\left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}\right)$$

$$\text{pH} = pK_S + \log\left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}\right)$$

Acetat-puffer



Acetat-puffer, Säurezugabe

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - 0,01 \text{ mol/L}}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 0,01 \text{ mol/L}} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{0,1 \text{ mol/L} - 0,01 \text{ mol/L}}{0,1 \text{ mol/L} + 0,01 \text{ mol/L}} \right)$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log \left(\frac{0,09 \text{ mol/L}}{0,11 \text{ mol/L}} \right) = \underline{\underline{4,67}}$$

Ungepuffert: pH 2

Acetat-puffer, Basenzugabe

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 0,01 \text{ mol/L}}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) - 0,01 \text{ mol/L}} \right)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left(\frac{0,1 \text{ mol/L} + 0,01 \text{ mol/L}}{0,1 \text{ mol/L} - 0,01 \text{ mol/L}} \right)$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log \left(\frac{0,11 \text{ mol/L}}{0,09 \text{ mol/L}} \right) = \underline{\underline{4,85}}$$

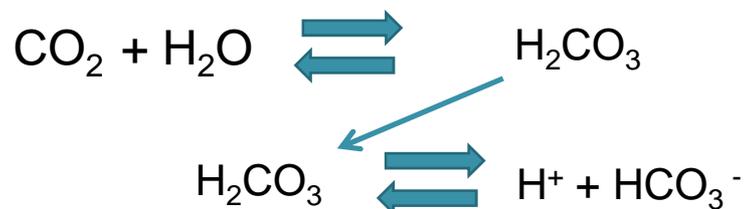
Ungepuffert: pH 12

Puffer im Blut

- Carbonatpuffer:
 - Carbonat, Hydrogencarbonat, CO₂ im Gleichgewicht
 - offenes System -> günstig schnelle Einstellung möglich
- Ammoniakpuffer
- Phosphatpuffer

Respiratorische Alkalose

- Erhöhte CO₂-Abgabe durch z.B. Hyperventilation
- Folgen?





Saurer Regen

- SO_x als Verbrennungsprodukt
 - (Kohlekraftwerke, Hausbrand, etc.)
- Reagiert mit Wasser zu Schwefel(iger)säure
- Regen wird saurer als durch atmosphärisches CO_2 möglich ist (<5,5)
- Gegenmaßnahme: Rauchgasentschwefelung
- „Gegenmaßnahme“: Ausbringen von Kalk auf Böden



Rauchgasentschwefelung

- Entstehende Verbrennungsgase werden durch Ca(OH)_2 geleitet
- Endprodukt ist $\text{Ca(SO}_4)$, „Gips“
- Trockenbau

Puffer im Boden

Puffer	pH Bereich
Carbonat-	8,6 bis 6,2
Silikat-	6,2 bis 5,0
Ionen-Austausch	5,0 bis 4,2
Aluminium-	4,2 bis 3,0
Eisen-	<3,0

Zwischenfazit

- Ungepufferte Wässer reagieren extrem auf pH-Wert Änderungen
- Gepufferte Wässer kompensieren pH-Wert Änderungen im Bereich des pKs-Wertes des Puffersystems
- Wirkung der Puffer begrenzt: z.B. „überlastet“ saurer Regen die Boden-Puffersysteme



• PH-WERT MESSUNG



pH-Messung

- Potentiometrisch
 - pH-Elektrode + pH-Meter
- Chemisch
 - Indikator

Potentiometrische pH-Messung



Diaphragma zwischen
Metall und Elektrolytlösung

- elektrischer Austausch: ja
- Ionen austausch: nein

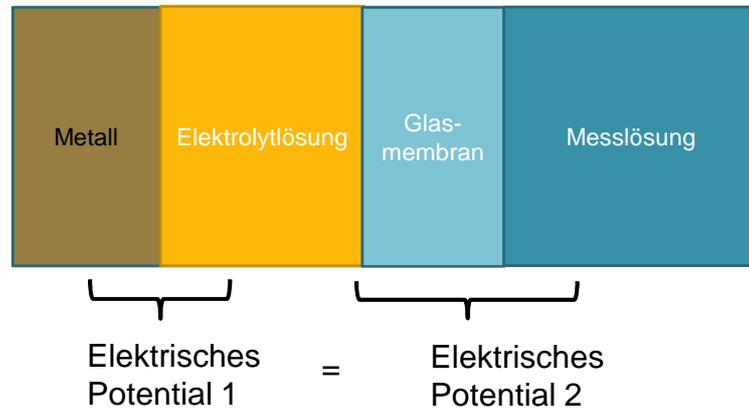
Potentiometrische pH-Messung



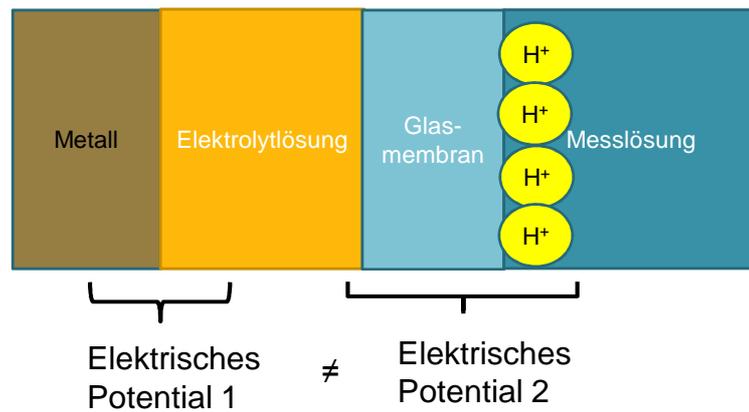
„Referenzelektrode“

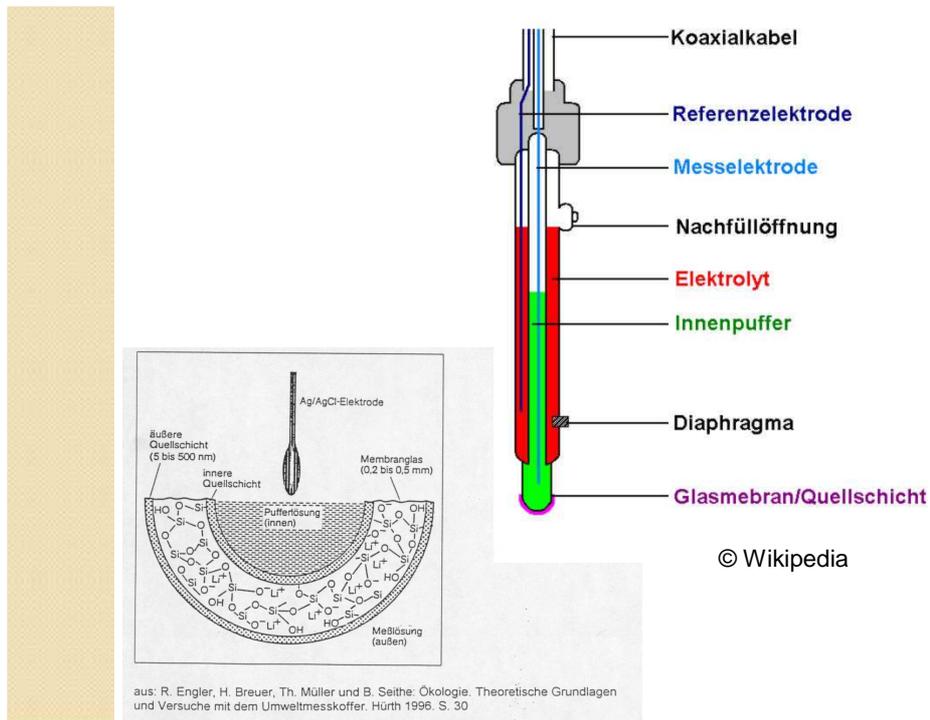
Messelektrode

Potentiometrische pH-Messung, Ausgangszustand



Potentiometrische pH-Messung, Messung

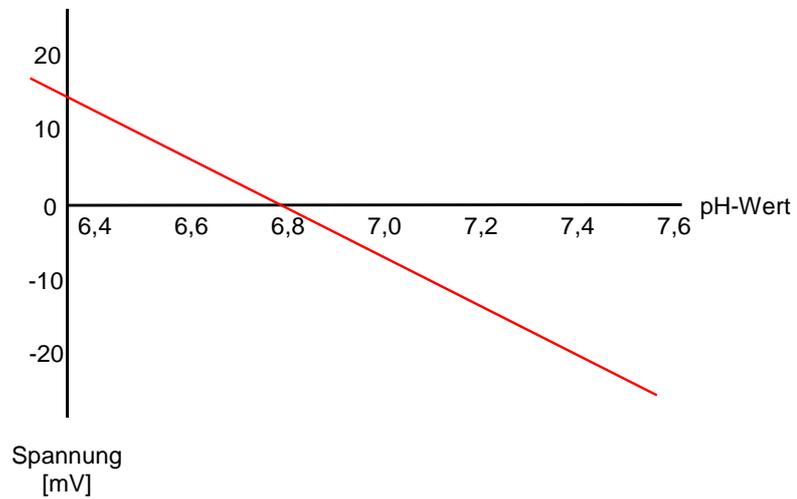




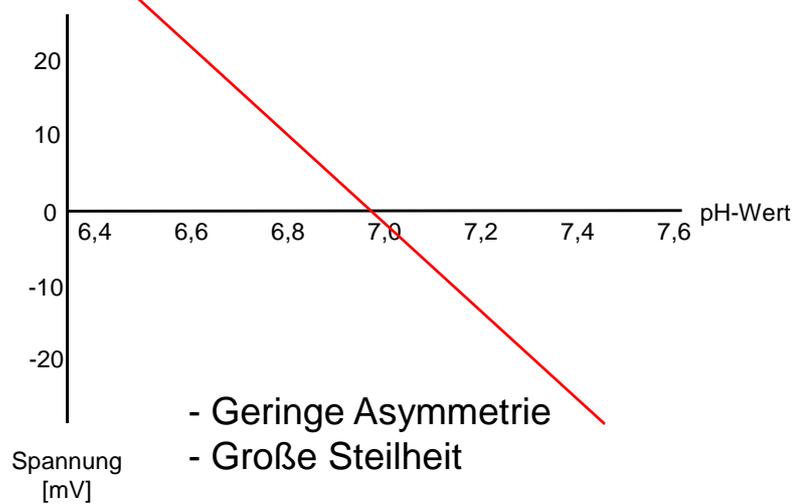
Kalibrierung

- $U=0$, $\text{pH } 7 \neq \text{pH } 7$
 - Sogenannte Asymmetriespannung (entspricht Achsenabschnitt)
- $\text{pH} = f(U) = U \cdot x$
 - x entspricht der sog. Steilheit
- 2 oder 3 Punkte Kalibrierung
 - $\text{pH } 7,0$, $\text{pH } 4,0$, $\text{pH } 9,0$

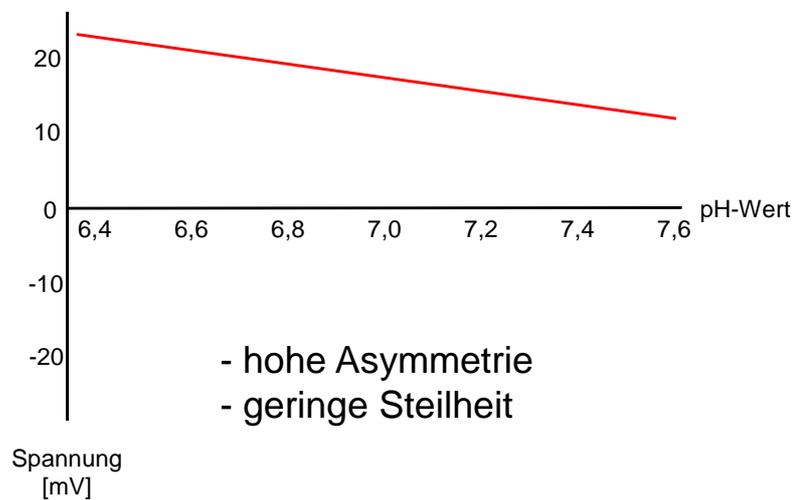
Kalibrierung, Beispiel



Kalibrierung, optimal



Kalibrierung, schlecht



Zu Beachten: pH-Elektrode

- Zeit
 - Quellen der Glasmembran
 - Einstellung eines stabilen pH-Wertes
- Kalibrierlösungen regelmäßig erneuern
- Pflege der Elektrode
 - Reinigung
 - Lagerung in 3M KCl



„No go“s: pH-Elektrode

- Mit Elektrode rühren
- Elektrodenkopf „ordentlich sauber schrubben“
- Diaphragma sauber kratzen oder durchstechen
- Trocknen lassen
- In Dest-Wasser aufbewahren

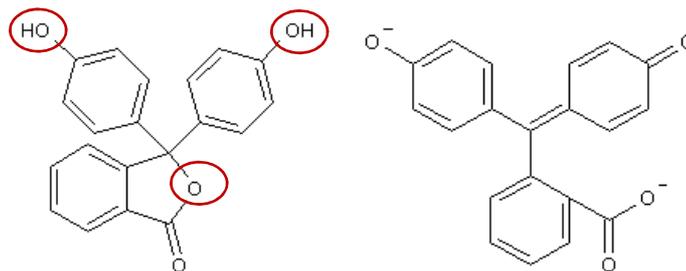
pH-Indikatoren

- Organische Moleküle, die pH-abhängig unterschiedlich gefärbt sind



- Lage des Gleichgewichtes bestimmt von
 - H^+ - Konzentration (pH-Wert)
 - K_s -Wert der Substanz
- Umschlagspunkt pH-Wert abhängig

Phenolphthalein

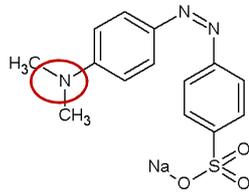


farblos

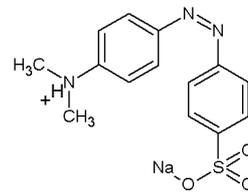
violett

- pK_s 9,2
- Umschlagspunkt: pH 8,2
- Warum?

Methylorange



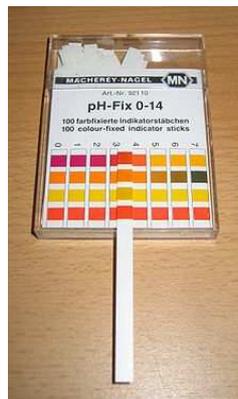
orange



gelb

- pK_S 3,2
- Umschlagspunkt: pH 4,3
- Warum?

Schnelltests



- Papier getränkt mit Indikatorlösungen (oft mehrere parallel)
- schnell
- relativ teuer
- relativ ungenau

Zu Beachten: Indikatoren

- Geringe Konzentrationen genügen
- Eigenverbrauch an H^+
- Indikatoren sind Farbstoffe, d.h. färben auch Hosen, Hände, etc.
- Bei Herstellung von Indikatorlösung äußerst sauber und sorgsam umgehen
 - verschüttetes Pulver → **nicht:** Wegwischen mit Wasser und Tuch → Farbschmiere

Klausurfragen

- Nennen sie zwei Arten den pH-Wert eines Wassers zu bestimmen!
- Warum kann die Potentiometrische pH-Messung von der Indikatormessung abweichen?
- Zu einer a-molarer Pufferlösung mit einem pK_s von b wird c Liter einer d-molaren „e“-Lösung gegeben. Welcher pH-Wert stellt sich ein?
- Sie steigen auf einen hohen Berg, wie und warum ändert sich ihr Blut pH-Wert?
- Warum unterscheiden sich Umschlagspunkt und pK_s -Wert eines Indikators?