



# Experimenteller Nachweis von Protolysediagrammen schwacher Säuren anhand der Absorptionsspektroskopie für den Sekundarbereich II

Mara Dugopoljac, Catherine Vieujean, Brigitte Nihant  
und Bernard Leyh

Didaktik der Chemie, Universität Lüttich (Liège),  
Belgien

Forschungsbereich DIDACTIfen



# Einführung

---

# Säure-Base- Gleichgewichte: nicht ganz einfach!

- Bedeutsame Rolle fürs Verständnis
  - der chemischen Reaktionen
  - der Eigenschaften wässriger Lösungen.
- Assoziierte Begriffe oft von den Lernenden als zu komplex und abstrakt empfunden
- Mathematische Voraussetzungen
- Fokus auf algorithmische Verfahren
- Besondere Schwierigkeit: welche molekulare Form eines Säure-Base-Gleichgewichts dominiert bei einem gewissen pH-Wert?
- Bekannte Misskonzeptionen

# Didaktische Empfehlungen aus der Forschung

- Die alternativen Konzeptionen der Lernenden erforschen

# Misskonzeptionen

## Alternative Konzeptionen

- Säuren enthalten H und Basen enthalten OH.
- Die Stärke einer Säure oder Base hängt von der Anzahl der H oder OH im Molekül ab.
- Säuren brennen und schmelzen alles.
- Der pH-Wert misst nur den Säuregrad.
- Starke Säuren haben höhere pH-Werte als schwache Säuren.
- Konzentrierte Säuren sind immer stärker als verdünnte Säuren.

# Misskonzeptionen Alternative Konzeptionen

- Die Produkte von Neutralisationsreaktionen haben immer einen pH-Wert von 7.
- Neutralisation ist der Abbau einer Säure.
- Indikatoren helfen bei der Neutralisation.
- Die Indikatoren ändern bei  $\text{pH} = 7$  ihre Farbe.
- Der sprunghafte pH-Anstieg in der Nähe des Äquivalenzpunktes entspricht der Reaktion, die plötzlich stattfindet.
- Die Blasenbildung ist ein Indikator für die Stärke der Säure oder Base.
- Starke Säuren haben starke Bindungen, während schwache Säuren schwache Bindungen haben.

# Didaktische Empfehlungen aus der Forschung

- Die alternativen Konzeptionen der Lernenden erforschen
- Die Natur wissenschaftlicher Modelle und Theorien erläutern
- Das gesamte Johnstone's Dreieck erkunden
- Vielfältige Darstellungen entdecken lassen (molekulare, grafische, schematische, symbolische)

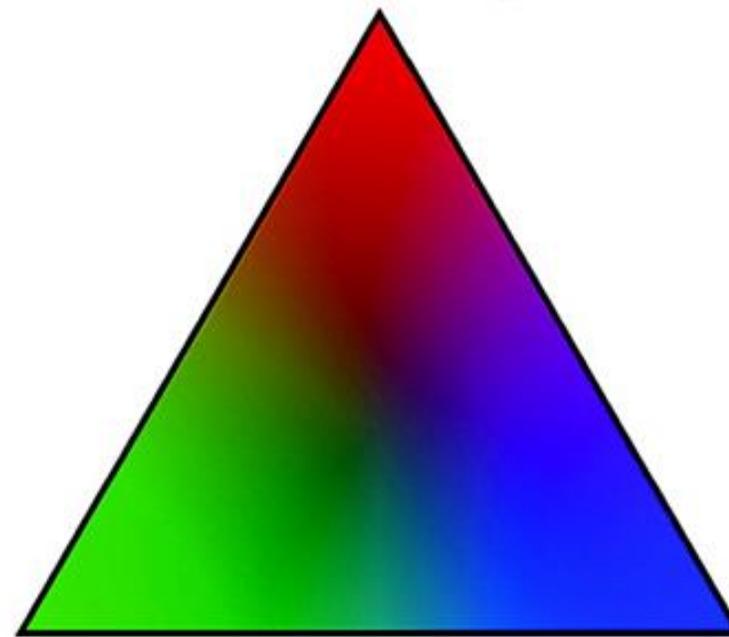
# Johnstone's Dreieck

Johnstone, A. H. (1991). Why is science difficult to learn? Things are seldom what they seem. *Journal of Computer Assisted Learning*, 7(2), 75-83.

Johnstone, A. H. (2010). You can't get there from here. *Journal of Chemical Education*, 87(1), 22-29.

Components Representing  
Physical Science Concepts

Macro and tangible



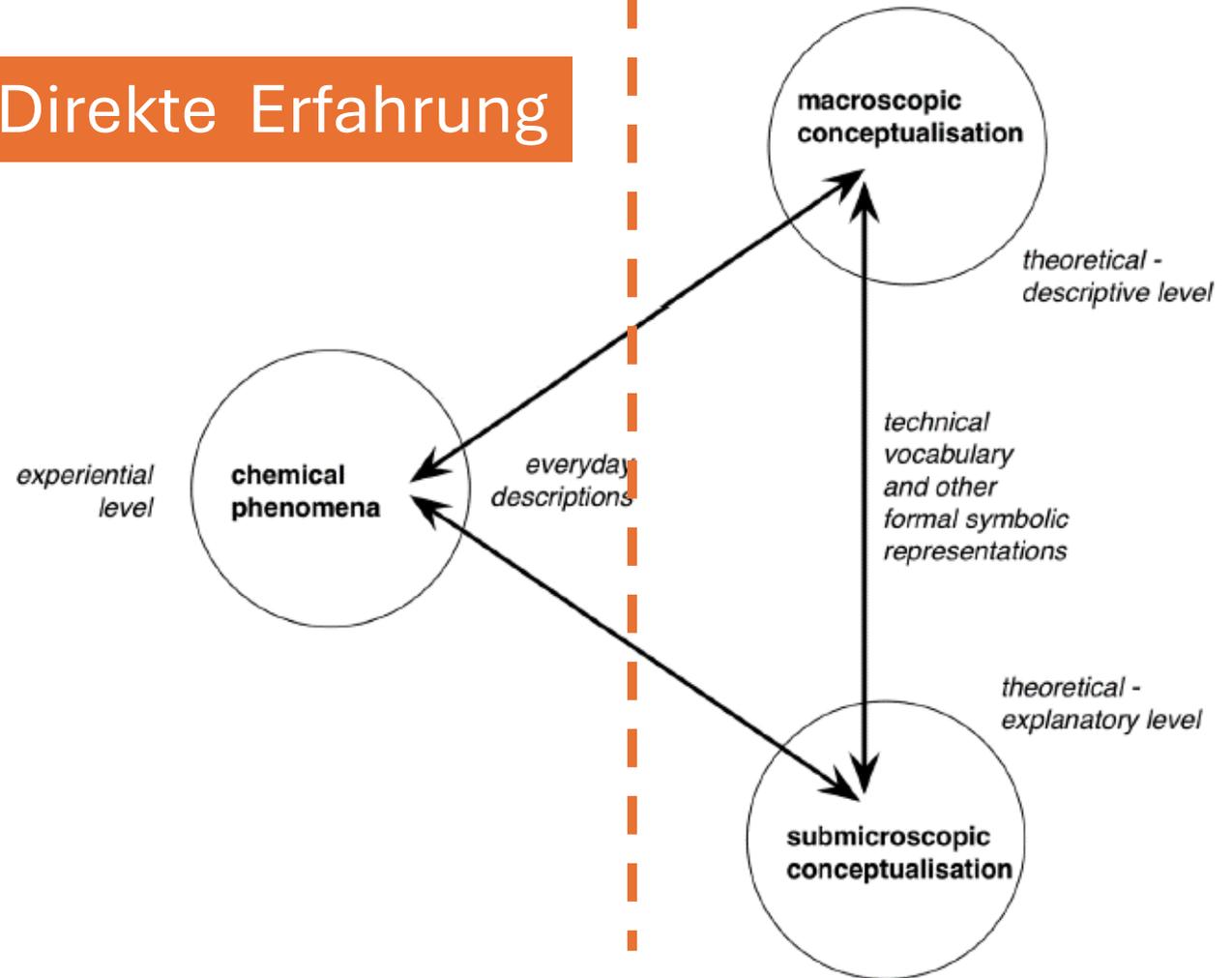
Molecular and invisible

Symbolic and mathematical

# Johnstone's Dreieck : Taber's Fassung

Taber, K. S. (2013). Revisiting the chemistry triplet : Drawing upon the nature of chemical knowledge and the psychology of learning to inform chemistry education. *Chemistry Education Research and Practice*, 14(2), 156-168.

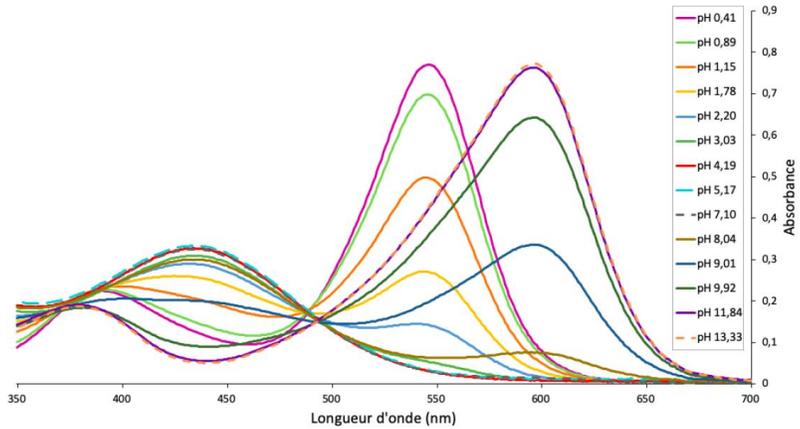
Direkte Erfahrung



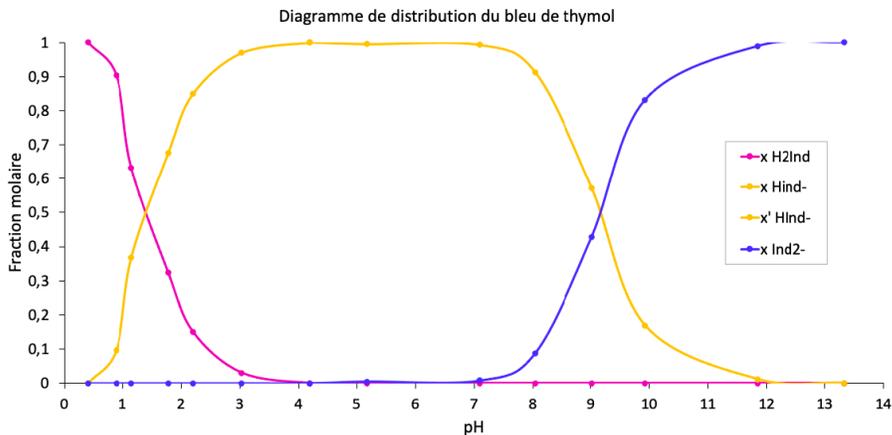
„Beim Erlernen der Chemie geht es um Umschreibungen zwischen der Alltagssprache der direkten Erfahrung und den formalen Darstellungen der Konzeptualisierung des Themas auf zwei, verschiedenen Ebenen.“

# Didaktische Empfehlungen aus der Forschung

- Die alternativen Konzeptionen der Lernenden erforschen
- Die Natur wissenschaftlicher Modelle und Theorien erläutern
- Das gesamte Johnstone-Dreieck erkunden
- Vielfältige Darstellungen entdecken lassen (molekulare, grafische, schematische, symbolische)
- Forschendes Lernen anbieten (motivationsfördernd, sozial-konstruktivistischer Ansatz) durch Einführung eines experimentellen Ansatzes
- Experimente vorschlagen, die die Relevanz für das Alltagsleben der Schüler\*innen betonen, insbesondere durch die Arbeit mit alltäglichen oder „attraktiven“ Substanzen
- Kognitive Überlastung vermeiden



# Säure-Base-Gleichgewichte: ein didaktischer Vorschlag



- Experimenteller Nachweis von Protolysediagrammen mittels UV-VIS Absorptionsspektroskopie
- Vorteile
  - Visualisierung der Dominanzbereiche
  - Verbindung Theorie-kontextorientiertes Experiment
  - Modernes Experiment bzw. Material
  - Einsicht ins Johnstone's/Taber's Dreieck
  - Entwicklung von IT-Kompetenzen (Excel)

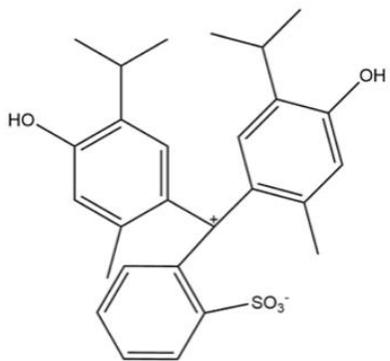
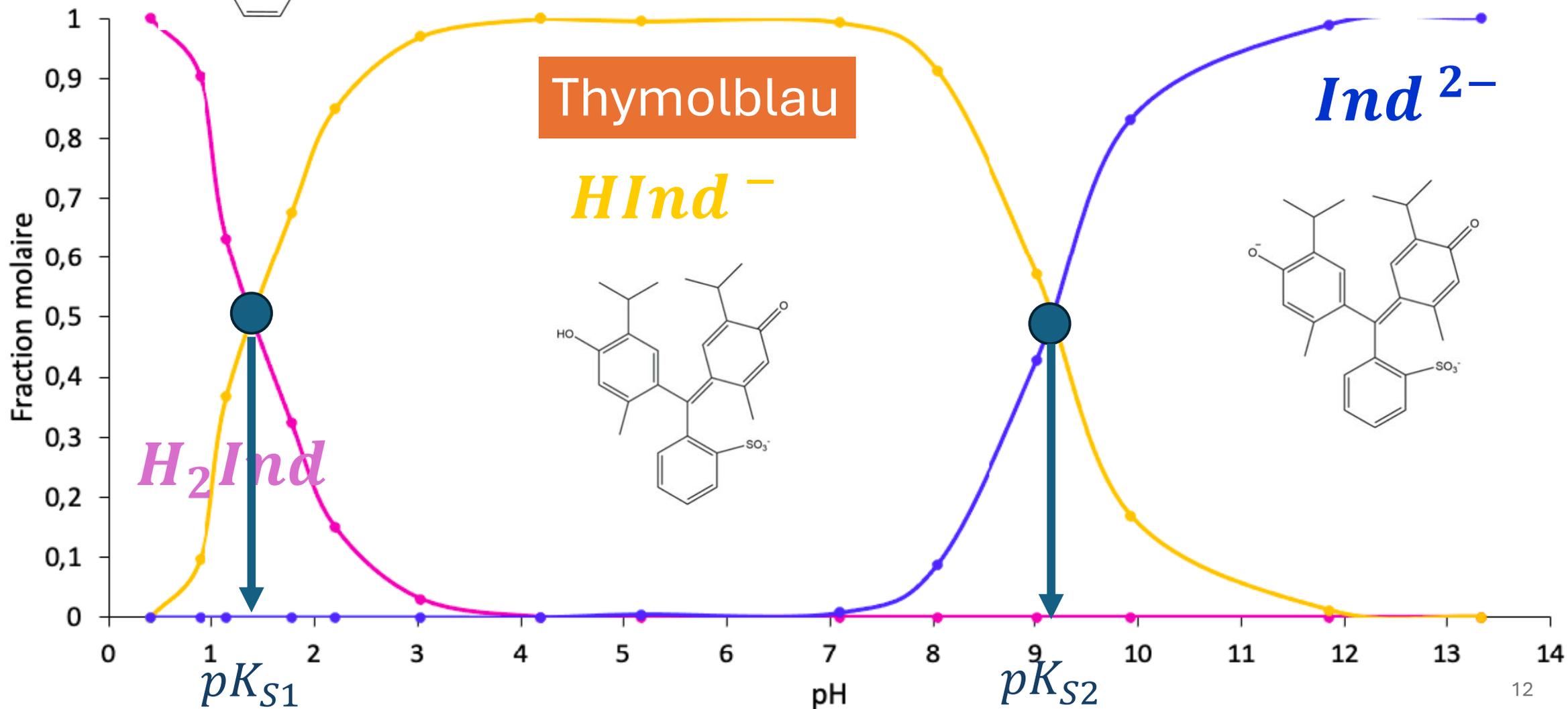


Diagramme de distribution du bleu de thymol



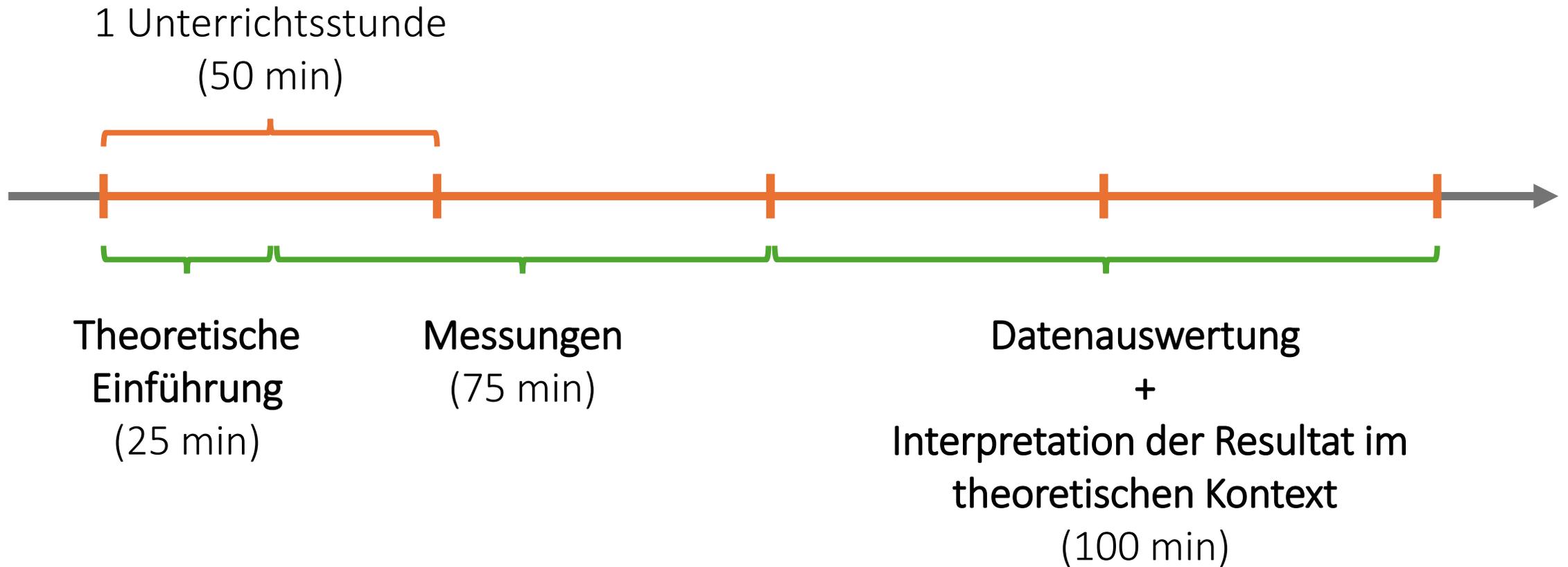
# Methode: Grundzüge

- Wahl von Farbindikatoren: UV-VIS Absorptionsspektroskopie
- Einprotoniger Indikator: Pyranin
- Zweiprotonige Indikatoren: Thymolblau und Kresolrot
- 4-stündiges Labor
- Test in zwei Schulen: Sekundarbereich II, 6. Jahr (Abitur, 12. Klasse), technische Abteilung (Chemie-Techniker): 14 + 6 Schüler\*innen
- Pretest / Posttest : Multiple-Choice Fragebogen mit 5 Fragen
- Umfrage zur Zufriedenheit (Likert Skala)

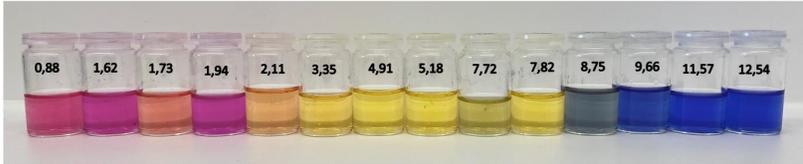
# Methode: Gliederung des 4-Stündigen Labors

- Theoretische Einführung in die UV/VIS Absorptionsspektroskopie
- Gruppenarbeit: Messung der Absorptionsspektren von einem 1-protonigen und einem 2-protonigen Indikator bei verschiedenen pH-Werten :
  - Gruppen von zwei Schüler\*innen
  - 2 pH-Werte pro Indikator und Gruppe
- Betreute Klassenarbeit: Auswertung der experimentellen Spektren und Bildung der Protolysediagramme (Excel): Förderung von IT-Kompetenzen
- Deutung und Erklärung von Protolysediagrammen im Kontext der Theorie des Säure-Base-Gleichgewichte: Erkundung des Johnstone's bzw. Taber's Dreiecks

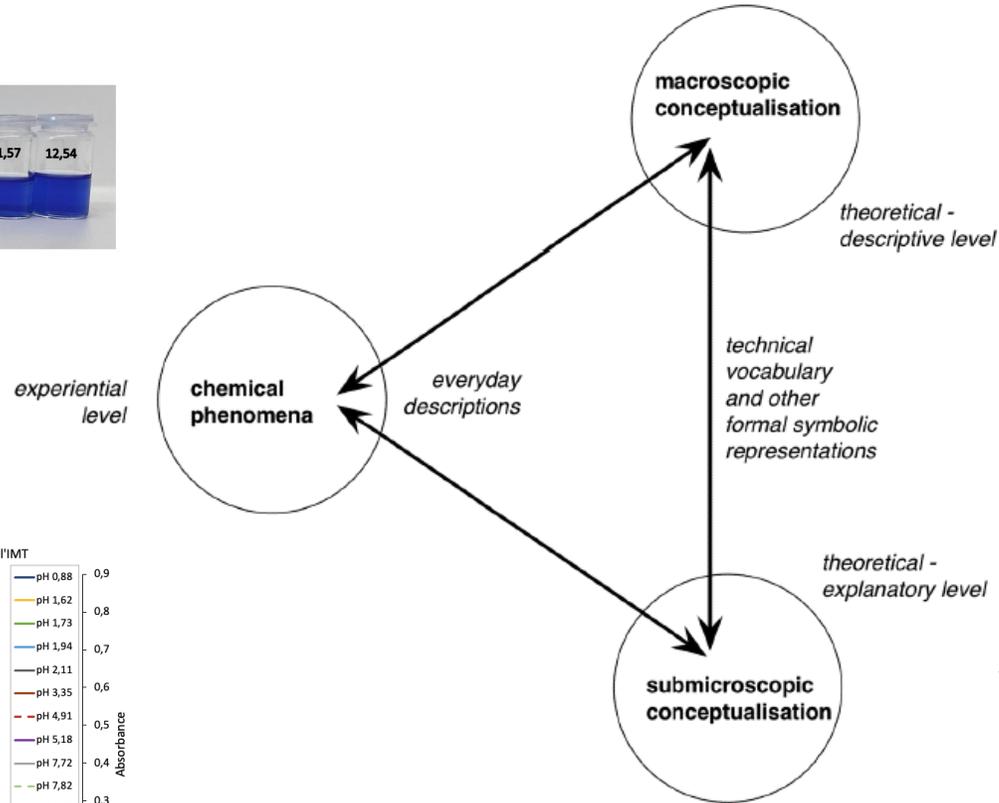
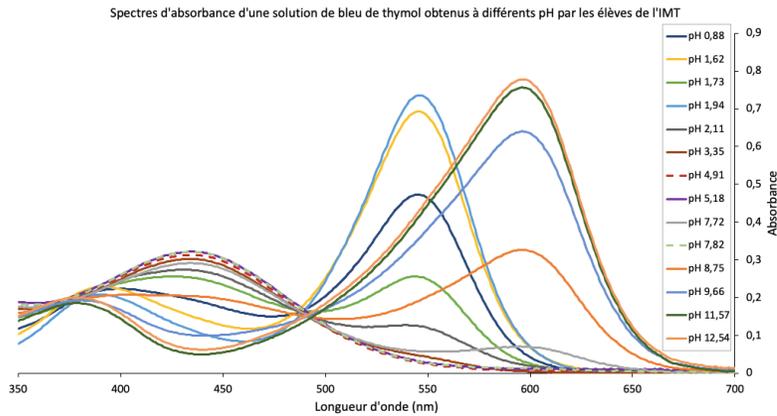
# Methode: Gliederung des 4-Stündigen Labors



# Deutung und Erklärung von Protolysediagrammen



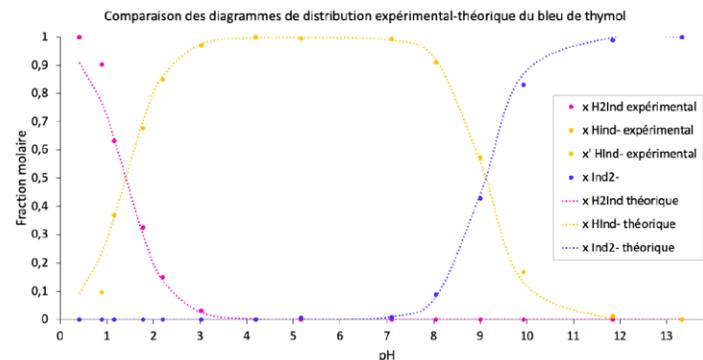
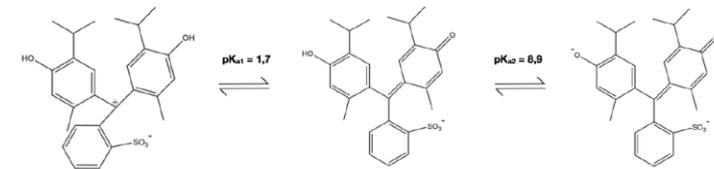
Farben der Lösungen  
Absorptionskurven



Chemisches Gleichgewicht  
pK<sub>S</sub>, pH  
Absorbanz

Chemische Gleichungen  
Mathematische Formeln  
Grafiken

$$A(\lambda) = \varepsilon_{HInd} \cdot l \cdot [HInd] + \varepsilon_{Ind^-} \cdot l \cdot [Ind^-]$$



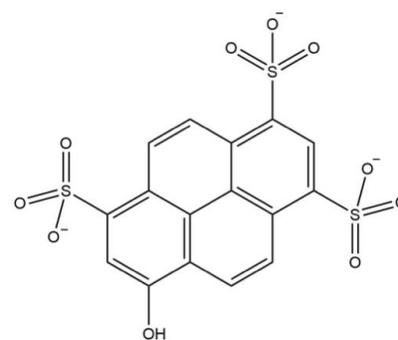
Molekulare Strukturen  
Protonentransfer  
Dominanzbereiche

# Gestaltung des Praktikums

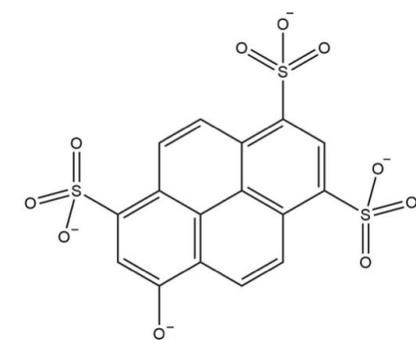
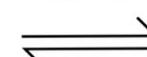
---

Experimentelle Tests und  
Datenauswertung

# Indikator n°1: Pyranin

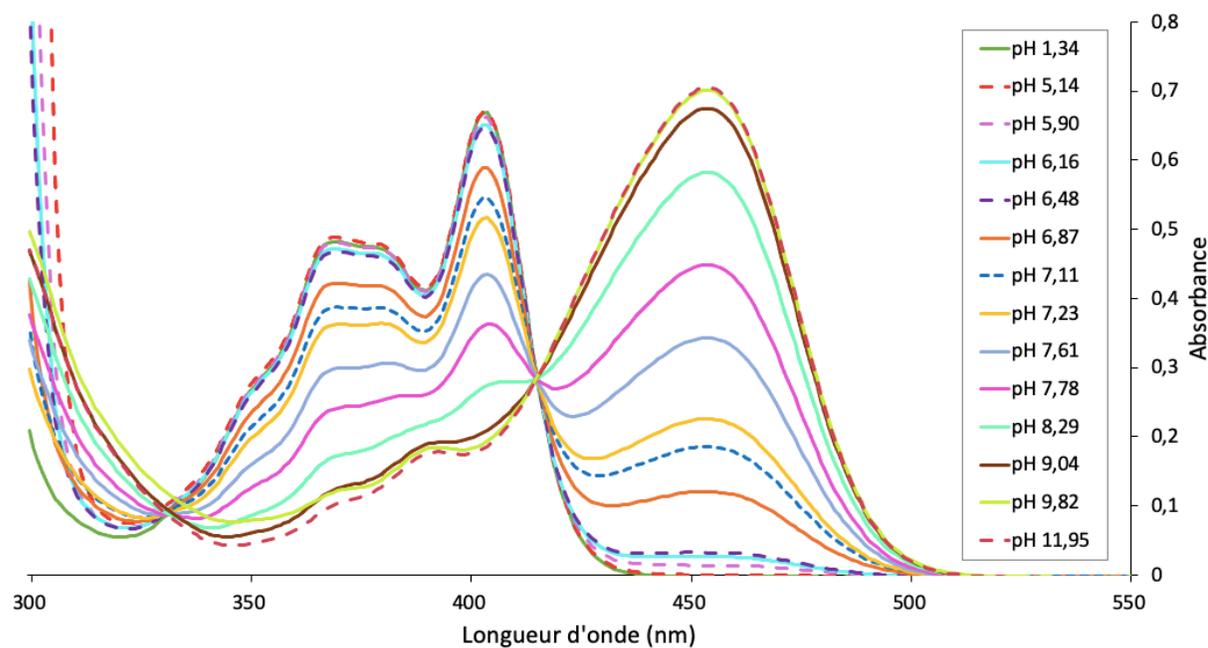


$pK_a = 7,2$

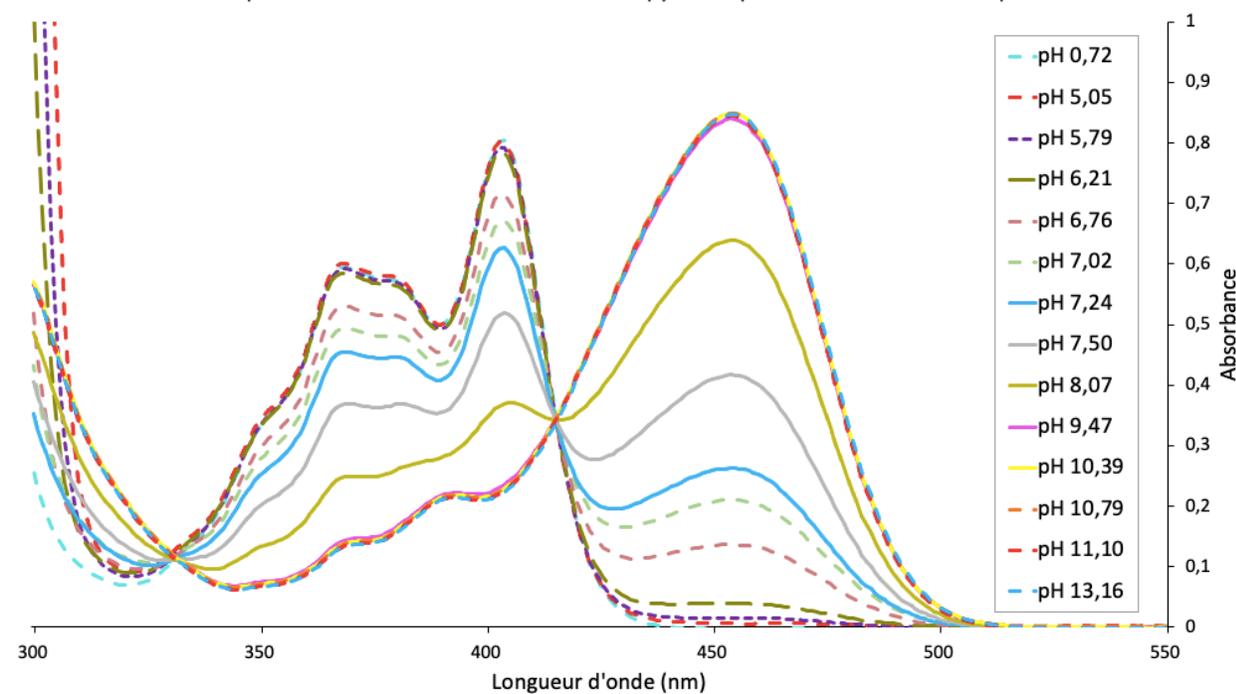


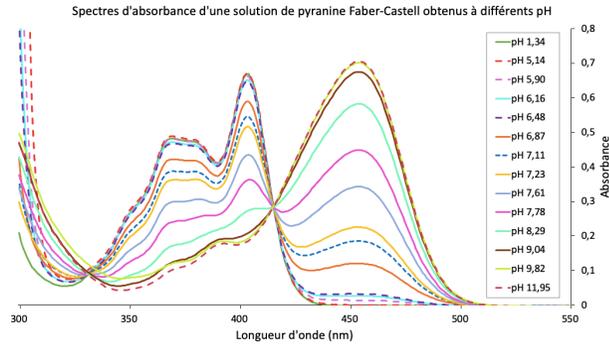
+ H<sup>+</sup>

Spectres d'absorbance d'une solution de pyranine Faber-Castell obtenus à différents pH

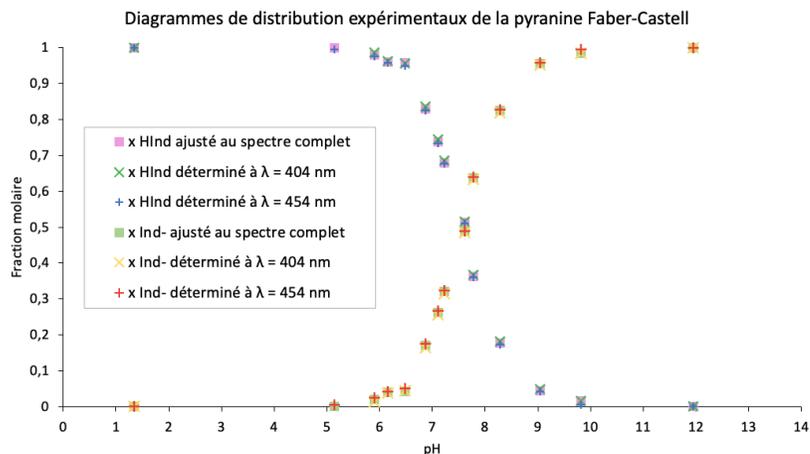


Spectres d'absorbance d'une solution de pyranine pure obtenus à différents pH





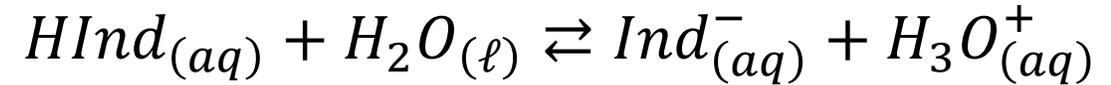
# Auswertung : vom Spektrum zum Protolysediagramm



- Lambert-Beersches Gesetz:  $I(\lambda) = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)CL}$
- Die Absorbanz (optische Dichte, Extinktion) ist proportional zur Konzentration:

$$A = \log_{10}[I_0/I(\lambda)] = \varepsilon(\lambda)CL$$

- Betrachten wir folgendes Gleichgewicht:



$$x_{HInd} = [HInd]/C_{tot} \quad x_{Ind^-} = [Ind^-]/C_{tot}$$

- Die Absorbanz ist gleich

$$\begin{aligned} A(\lambda) &= x_{HInd}A_{HInd}(\lambda) + x_{Ind^-}A_{Ind^-}(\lambda) \\ &= x_{HInd}A_{HInd}(\lambda) + (1 - x_{HInd})A_{Ind^-}(\lambda) \\ &= x_{HInd}[A_{HInd}(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)] + A_{Ind^-}(\lambda) \end{aligned}$$

$$x_{HInd} = \frac{A(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}{A_{HInd}(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}$$

- Auch anwendbar für mehrprotonige Säuren, wenn  $\Delta pK_S > 4$ .

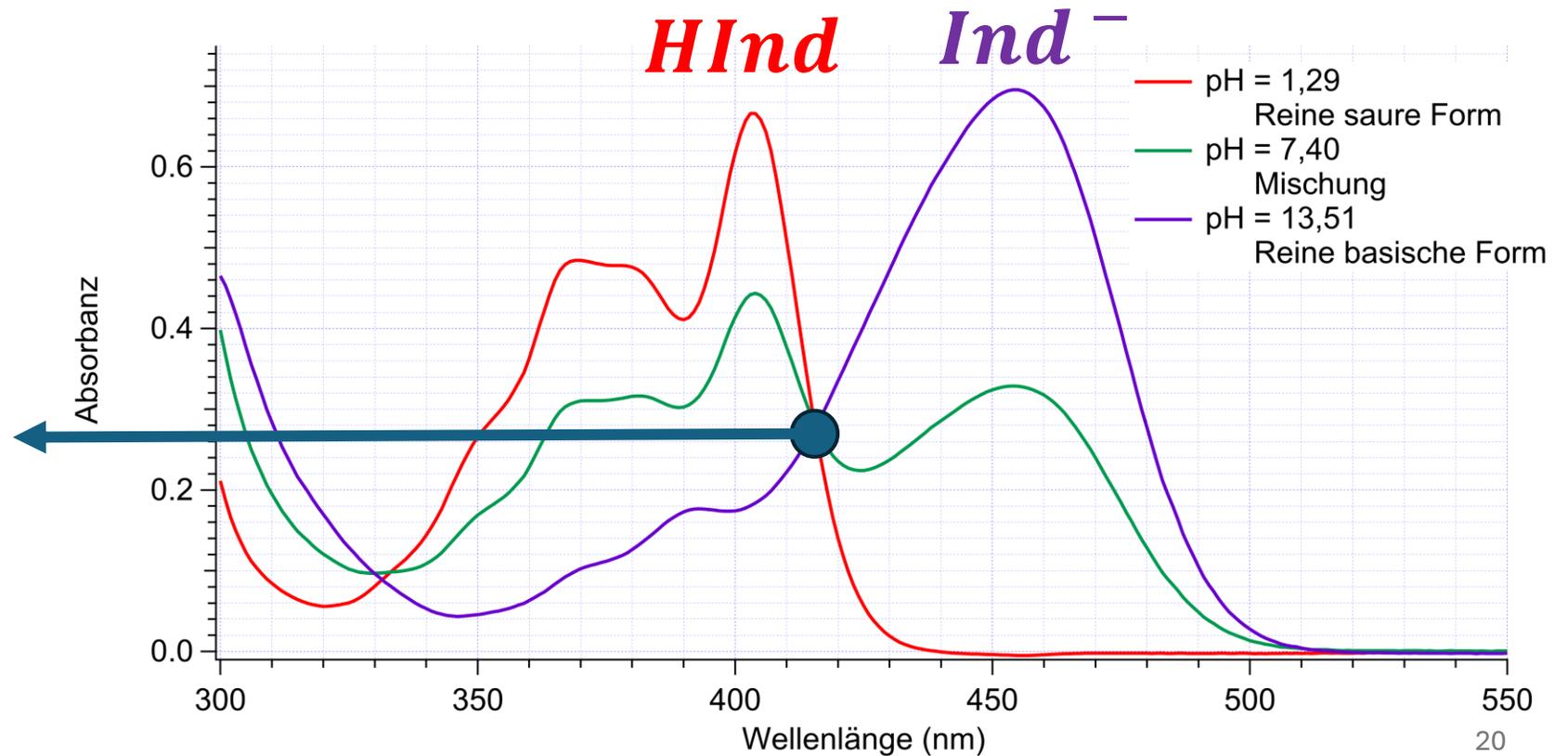
$$A(\lambda) = x_{HInd} A_{HInd}(\lambda) + (1 - x_{HInd}) A_{Ind^-}(\lambda)$$

$$x_{HInd} = \frac{A(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}{A_{HInd}(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}$$

# Datenauswertung

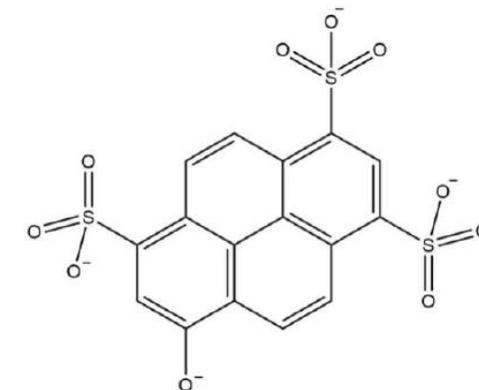
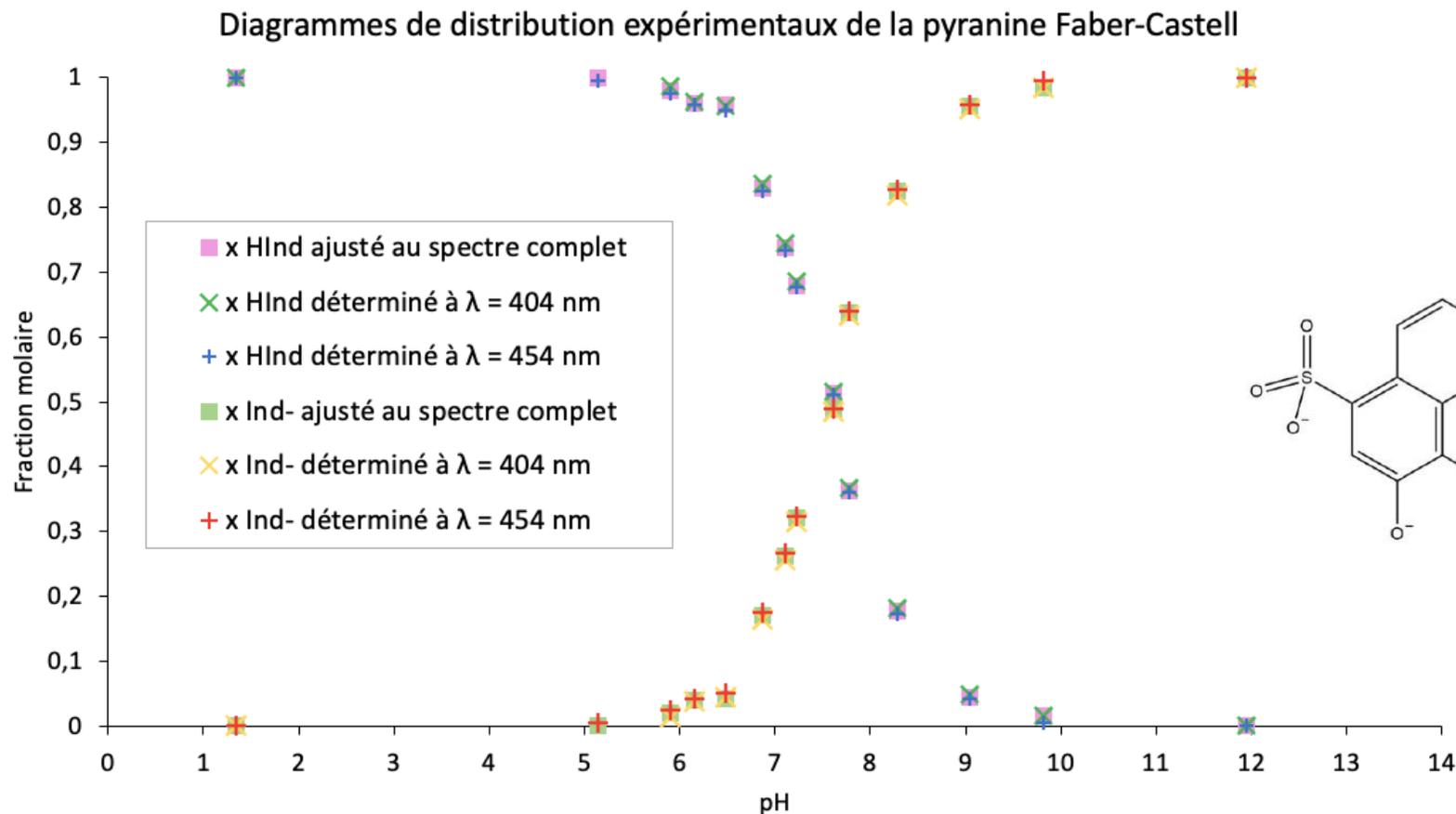
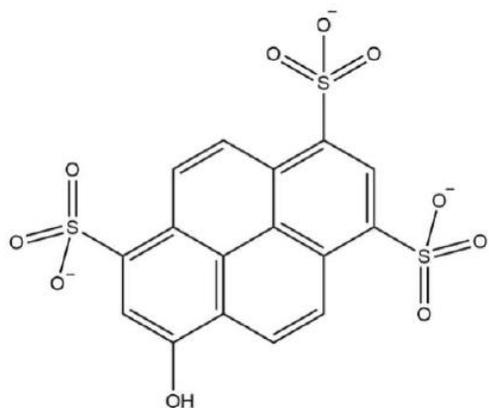
Isosbestischer Punkt

$$\epsilon_{HInd}(\lambda_{iso}) = \epsilon_{Ind^-}(\lambda_{iso})$$



# Indikator n°1: Pyranin

- $A(\lambda) = x_{HInd}A_{HInd}(\lambda) + x_{Ind^-}A_{Ind^-}(\lambda)$
- $x_{HInd} = \frac{[HInd]}{C_{tot}} = \frac{A(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}{A_{HInd}(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}$
- $x_{Ind^-} = \frac{[Ind^-]}{C_{tot}} = \frac{A(\lambda) - A_{HInd}(\lambda)}{A_{Ind^-}(\lambda) - A_{HInd}(\lambda)}$



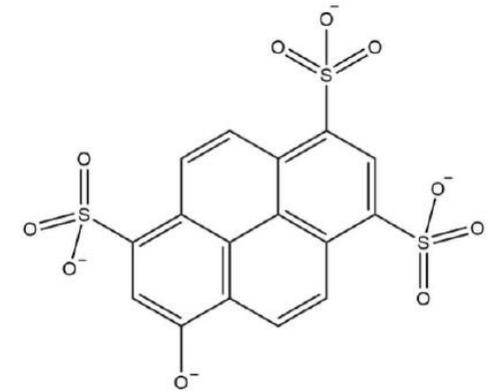
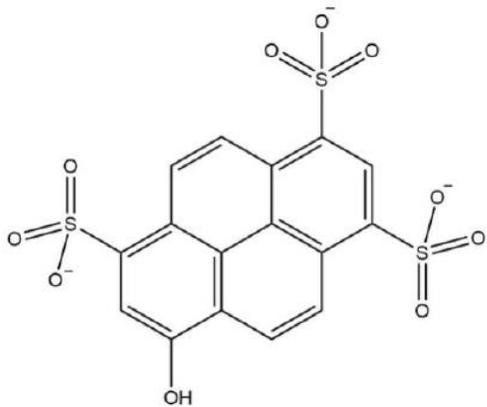
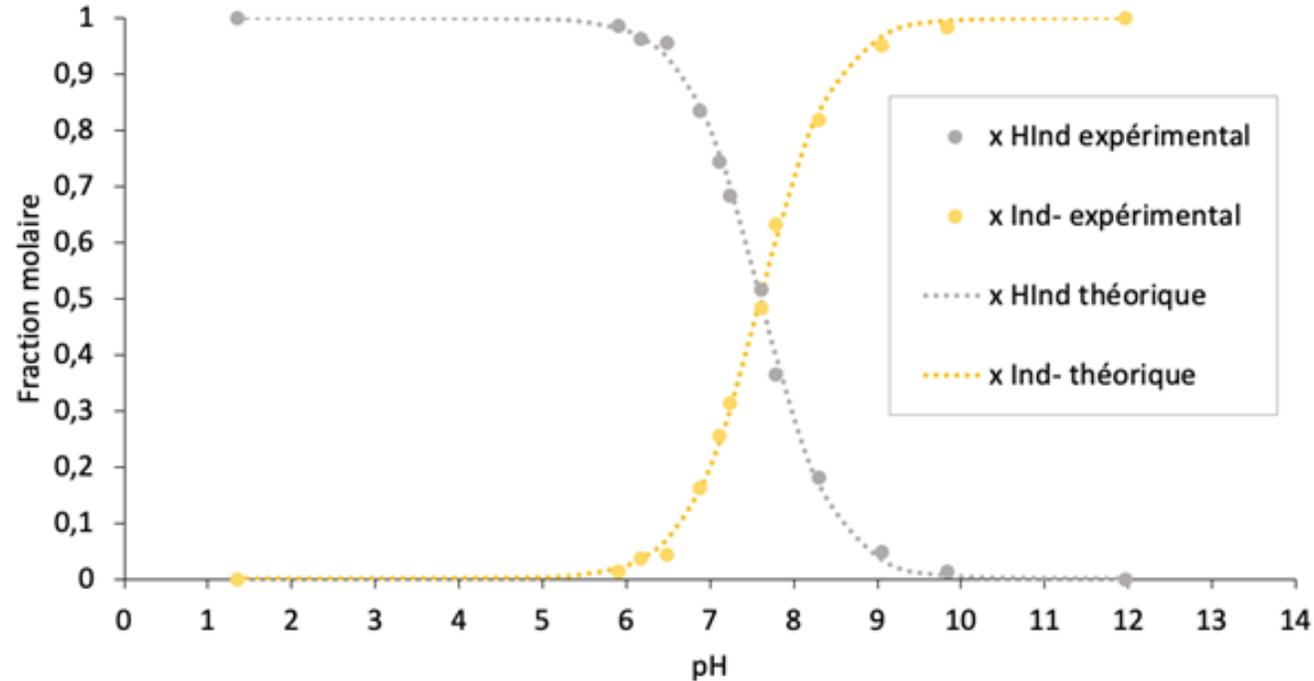
# Indikator n°1: Pyranin

- $A(\lambda) = x_{HInd}A_{HInd}(\lambda) + x_{Ind^-}A_{Ind^-}(\lambda)$

- $x_{HInd} = \frac{[HInd]}{C_{tot}} = \frac{A(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)}{A_{HInd}(\lambda) - A_{Ind^-}(\lambda)} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + K_S}$

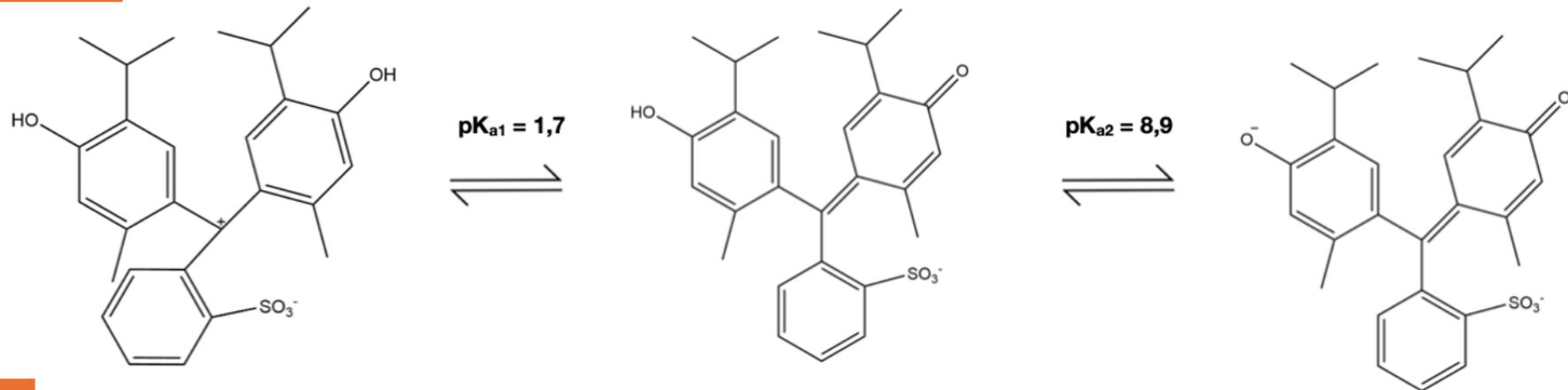
- $x_{Ind^-} = \frac{[Ind^-]}{C_{tot}} = \frac{A(\lambda) - A_{HInd}(\lambda)}{A_{Ind^-}(\lambda) - A_{HInd}(\lambda)} = \frac{K_S}{10^{-pH} + K_S}$

Comparaison des diagrammes de distribution expérimental-théorique de la pyranine Faber-Castell

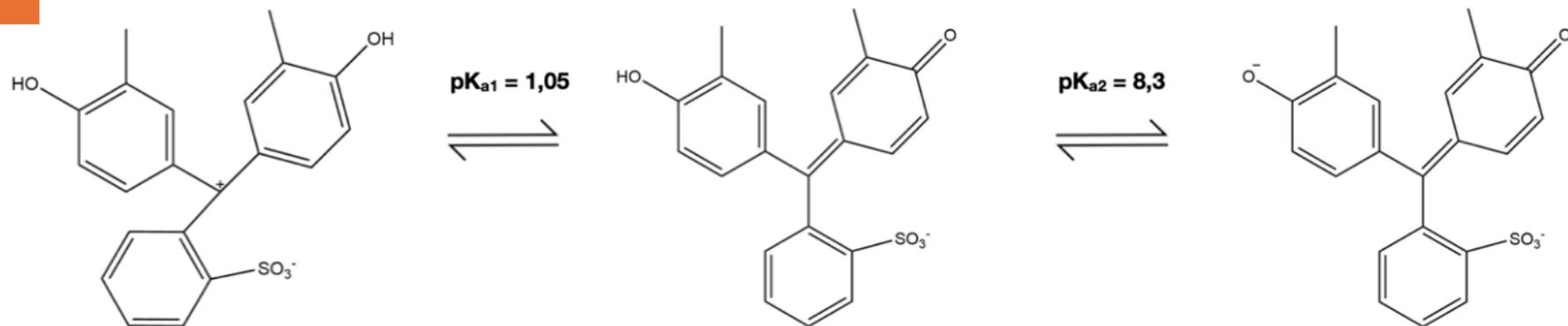


# Indikatoren n°2 und 3

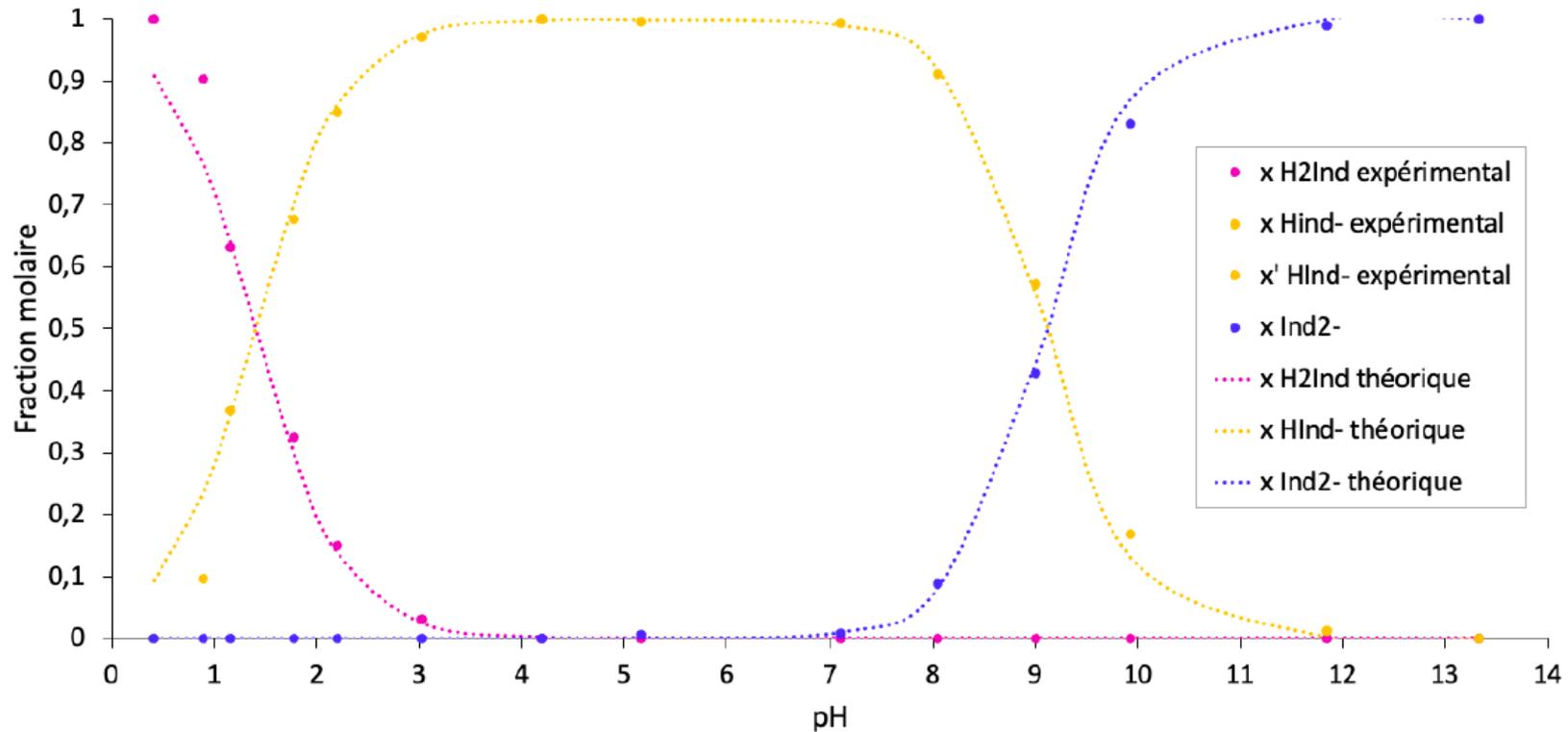
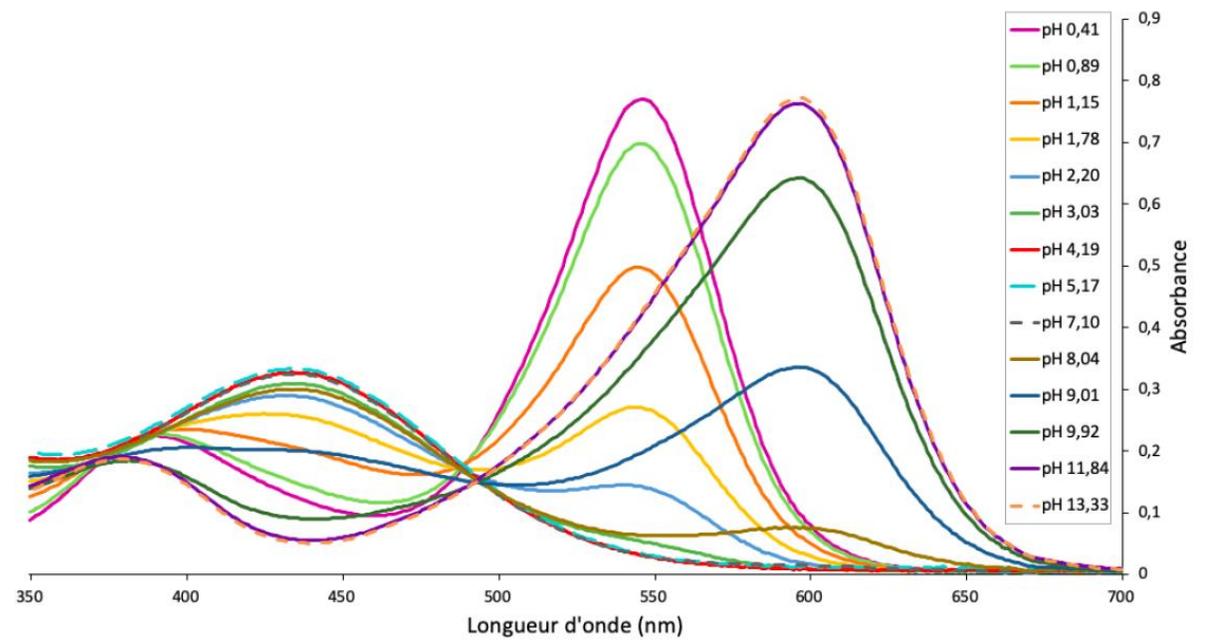
## Thymolblau



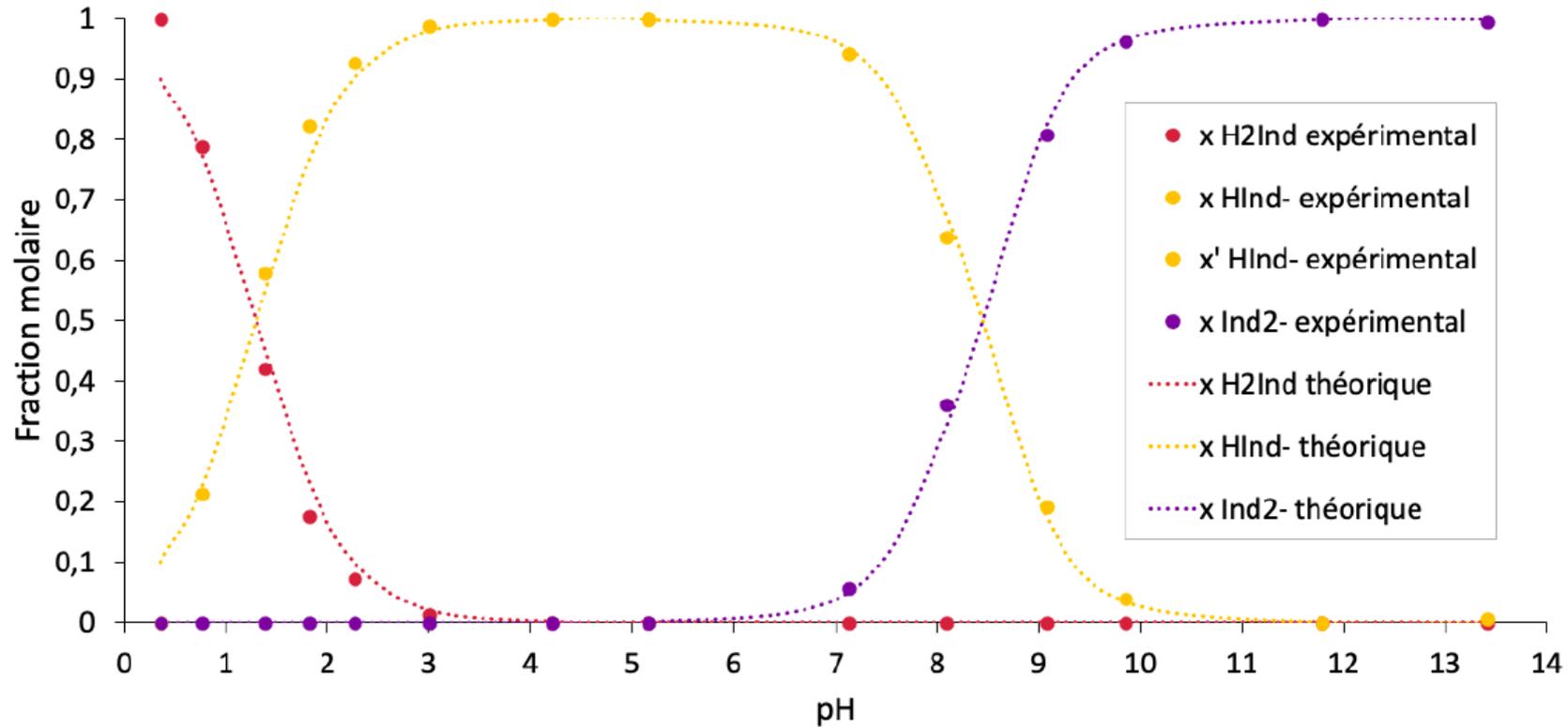
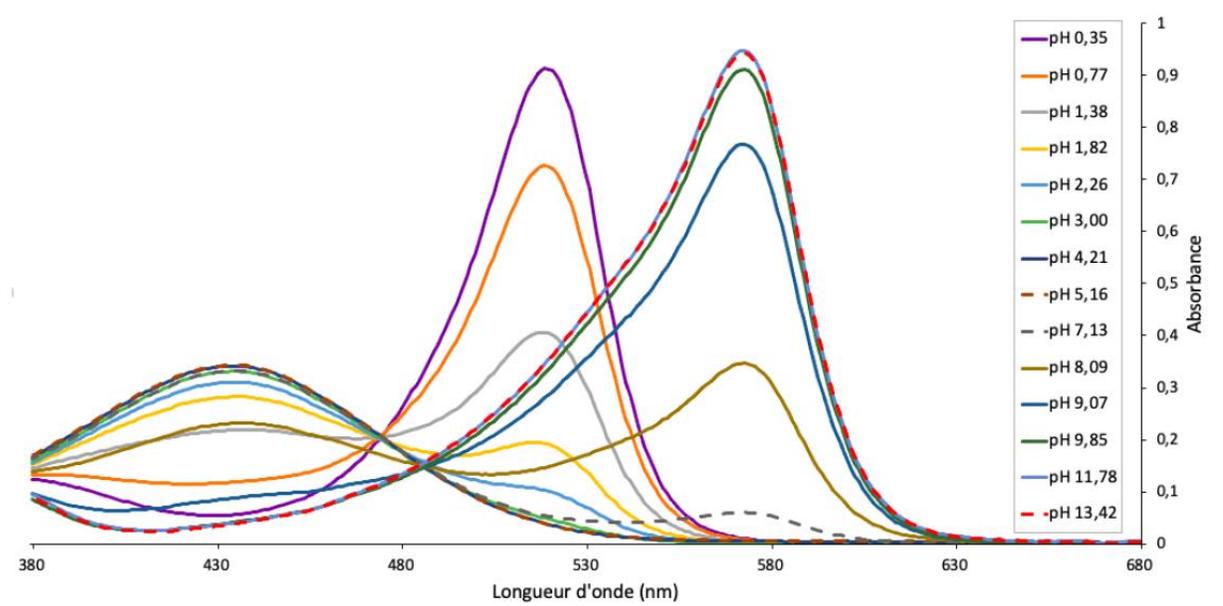
## Kresolrot



# Thymolblau



# Kresolrot



Anwendung mit Schüler\*innen  
in technischen Abteilungen  
(Sekunderbereich II, 12. Jahr)

---

# Theoretische Einführung

## Vorkenntnisse der Schüler\*innen

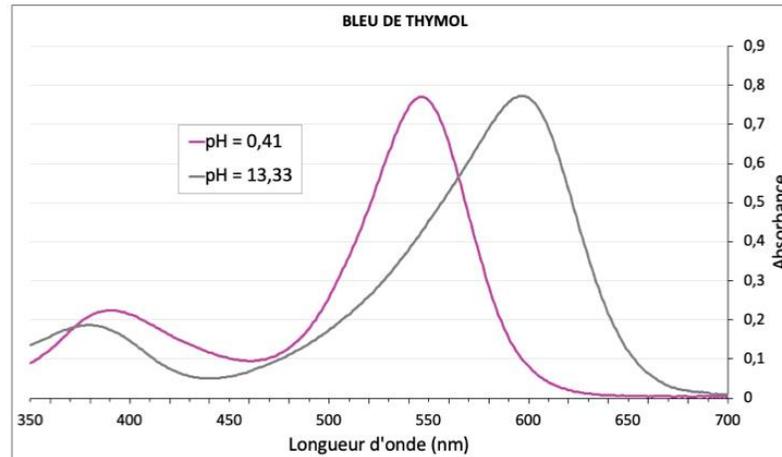
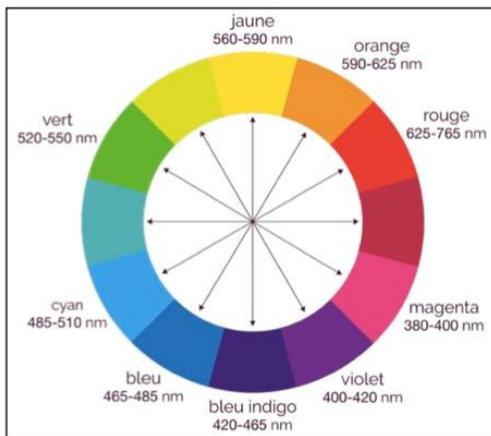
- Theorie des Säure-Base-Gleichgewichte: Protonentransfer,  $K_s$  usw.
- Titration
- Farbindikatoren
- Elementare Einführung in die Absorptionsspektroskopie mit Lambert-Beerscher Gleichung
  - Schule 1 : **X**
  - Schule 2 : **✓**

# Theoretische Einführung

## Spectroscopie UV-visible

Loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$



- Auffrischung der Theorie über Säure-Base-Gleichgewichte
- Einführung in die Protolysediagramme: Beispiele von Essigsäure und Glycin
- Einführung in die Absorptionsspektroskopie bzw. Auffrischung der Kenntnisse
  - Lambert-Beersche Gleichung
  - Beziehung zwischen Absorbanz und Konzentration
  - Lichtabsorption, Komplementärfarben und Wellenlängenbereiche

# Durchführung der Experimente

---

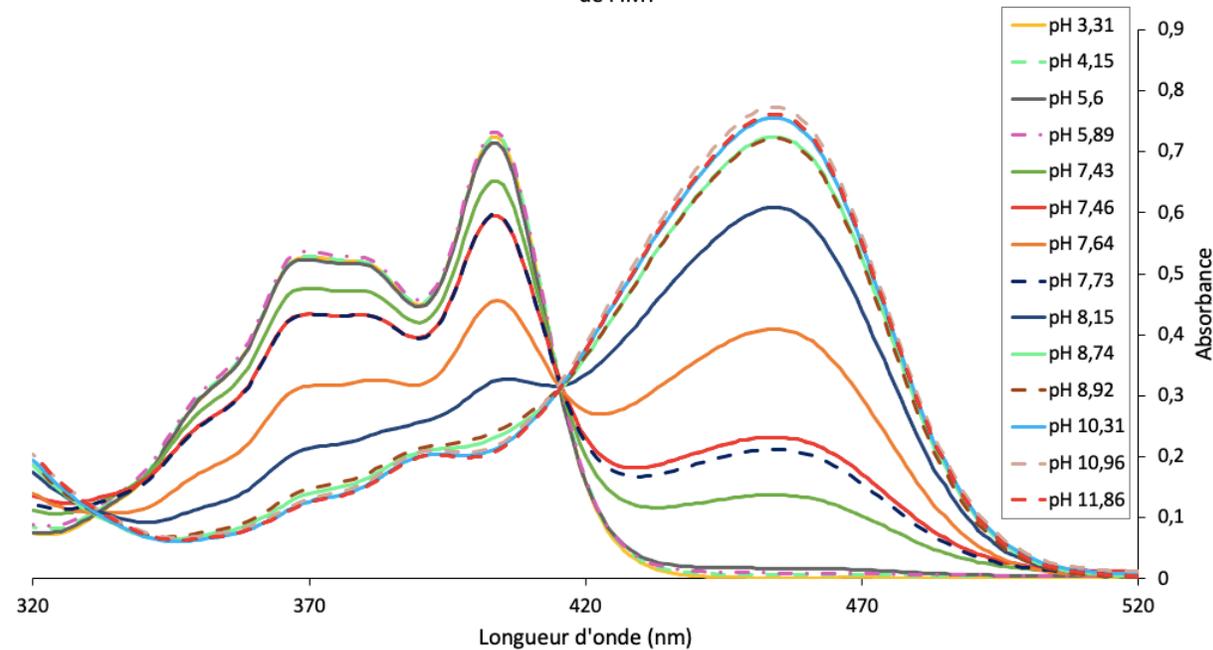


- Was stand für die Schüler\*innen zur Verfügung?
  - Versuchsanleitung
  - Laborheft
  - (Puffer)lösungen im  $pH = 1 - 12$  Bereich
  - Stocklösungen von
    - Pyranin ( $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
    - Methylblau ( $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
    - Kresolrot ( $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
  - Reagenzgläser
  - Pasteur-Pipetten
  - Quarzzellen für Absorptionsspektroskopie
  - pH-Meter (von der jeweiligen Schule)
  - Absorptionsspektrometer (von der Uni)

# Resultate: Absorptionsspektren

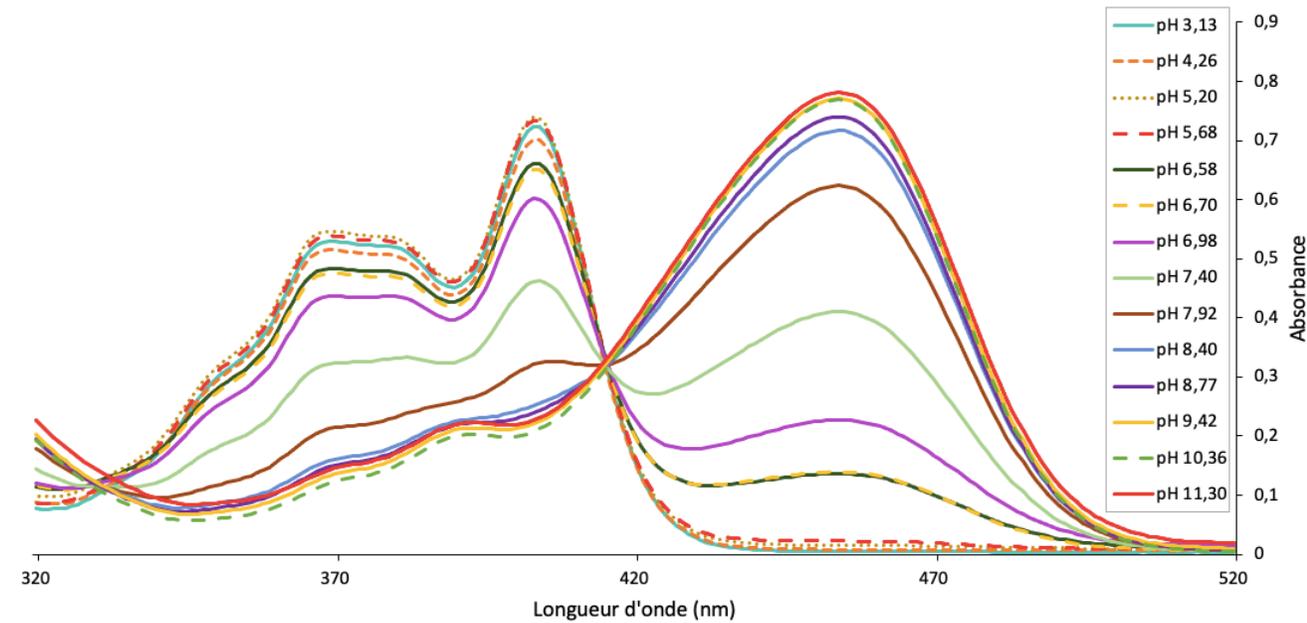
Schule 1

Spectres d'absorbance d'une solution de pyranine Faber-Castell obtenus à différents pH par les élèves de l'IMT



Schule 2

Spectres d'absorbance d'une solution de pyranine Faber-Castell obtenus à différents pH par les élèves de l'IPES



# Resultate: Auswertung der Daten

$$x_{HInd} = \frac{A(\lambda_{HInd}) - A_{Ind^-}(\lambda_{HInd})}{A_{HInd}(\lambda_{HInd}) - A_{Ind^-}(\lambda_{HInd})}$$

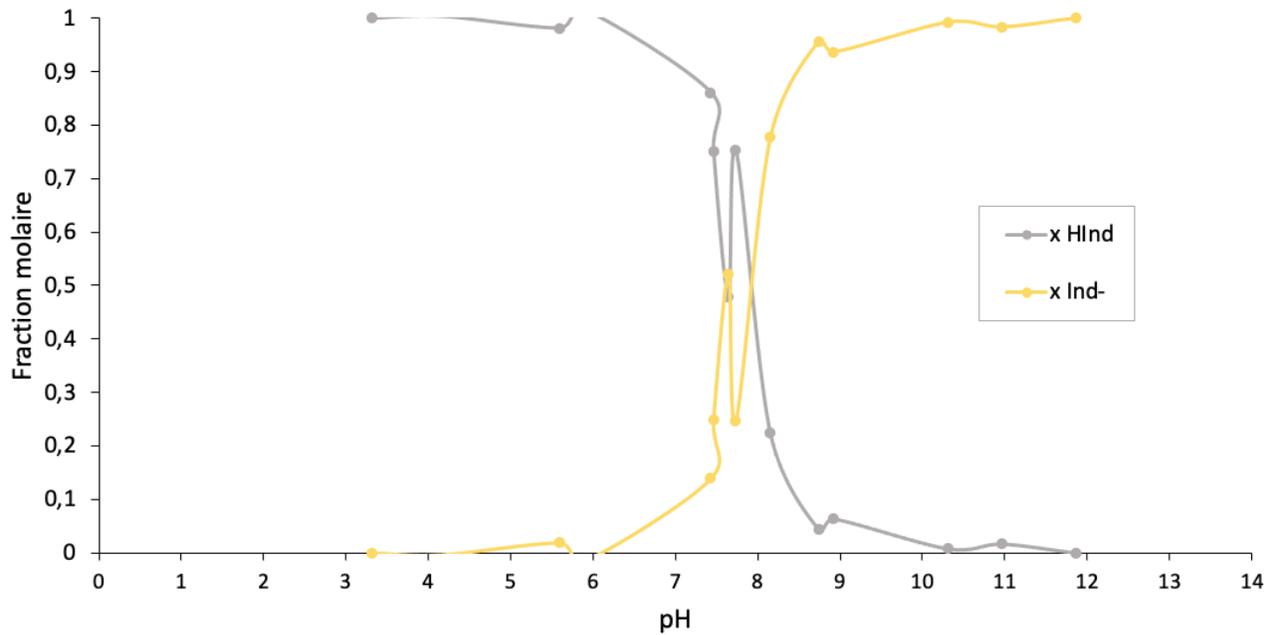
The diagram illustrates the mapping of terms in the equation to spreadsheet columns. The numerator terms,  $A(\lambda_{HInd})$  and  $A_{Ind^-}(\lambda_{HInd})$ , are linked to Spalte 2 and Spalte 3 respectively. The denominator terms,  $A_{HInd}(\lambda_{HInd})$  and  $A_{Ind^-}(\lambda_{HInd})$ , are linked to Spalte 4 and Spalte 3 respectively.

- Jede\*r Schüler\*in bzw. jede Gruppe zweier Schüler\*innen verfügt über einen Laptop.
- Eine detaillierte Beschreibung der schrittweisen Auswertungsprozedur mithilfe der Excel-Software wird bereitgestellt.
  - Annotierte **Grafiken** zeichnen und anzeigen
  - Die **Spalten** der Tabelle mit den pH-Werten und Extinktionen der Mischungen und der reinen Spezies **bei einer bestimmten Wellenlänge** aufbauen
  - Die richtigen **Formeln** in der Excel-Sprache schreiben und anwenden  $\Rightarrow$  die Spalten mit den Stoffmengenanteilen der Säure-Base-Spezies konstruieren

# Resultate: Protolysediagramme

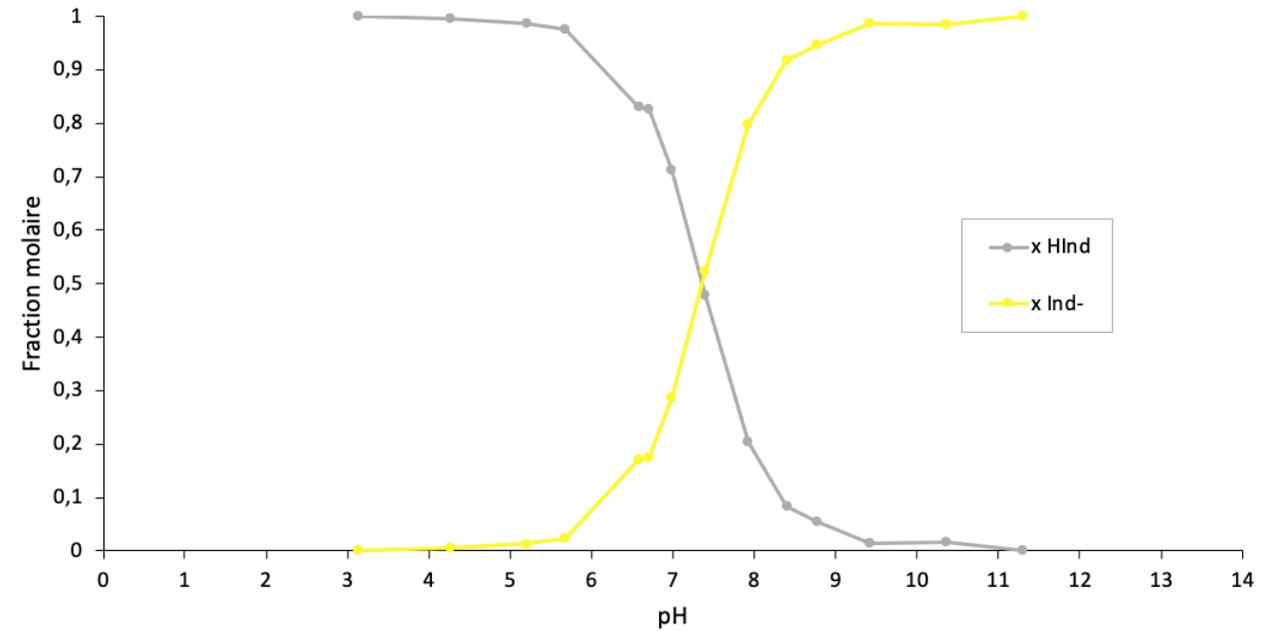
Schule 1

Diagramme de distribution de la pyranine Faber-Castell obtenu par les élèves de l'IMT



Schule 2

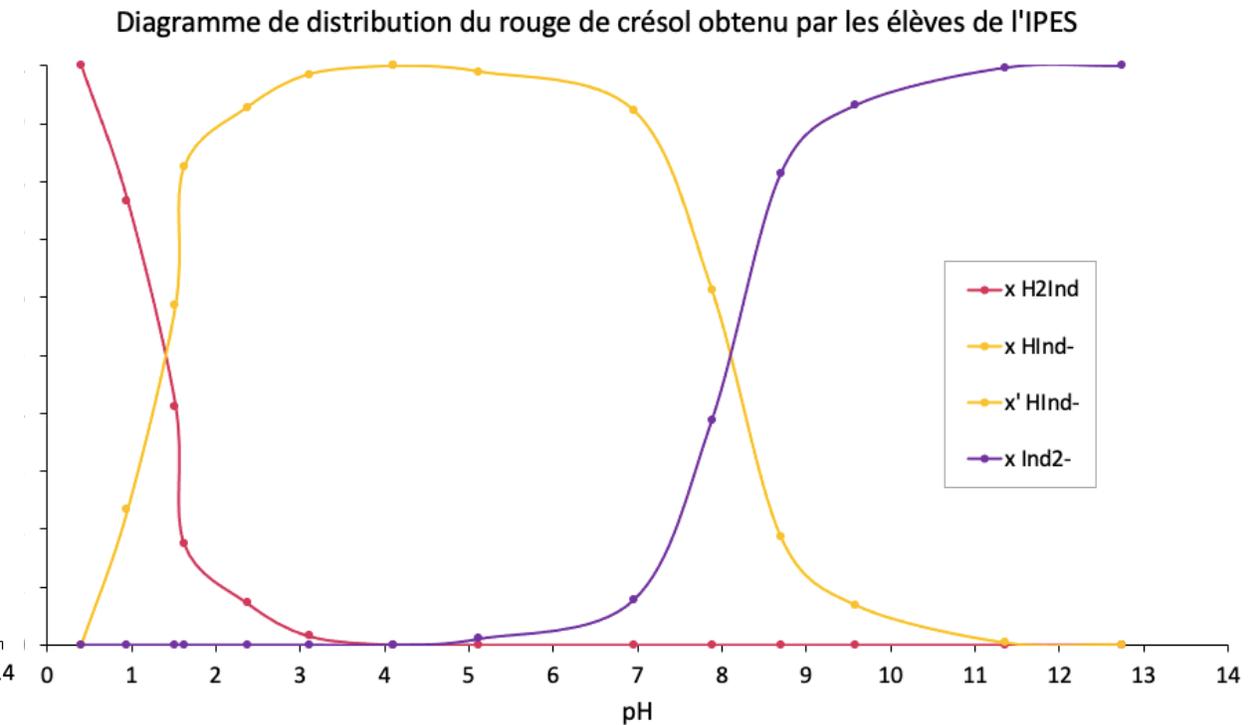
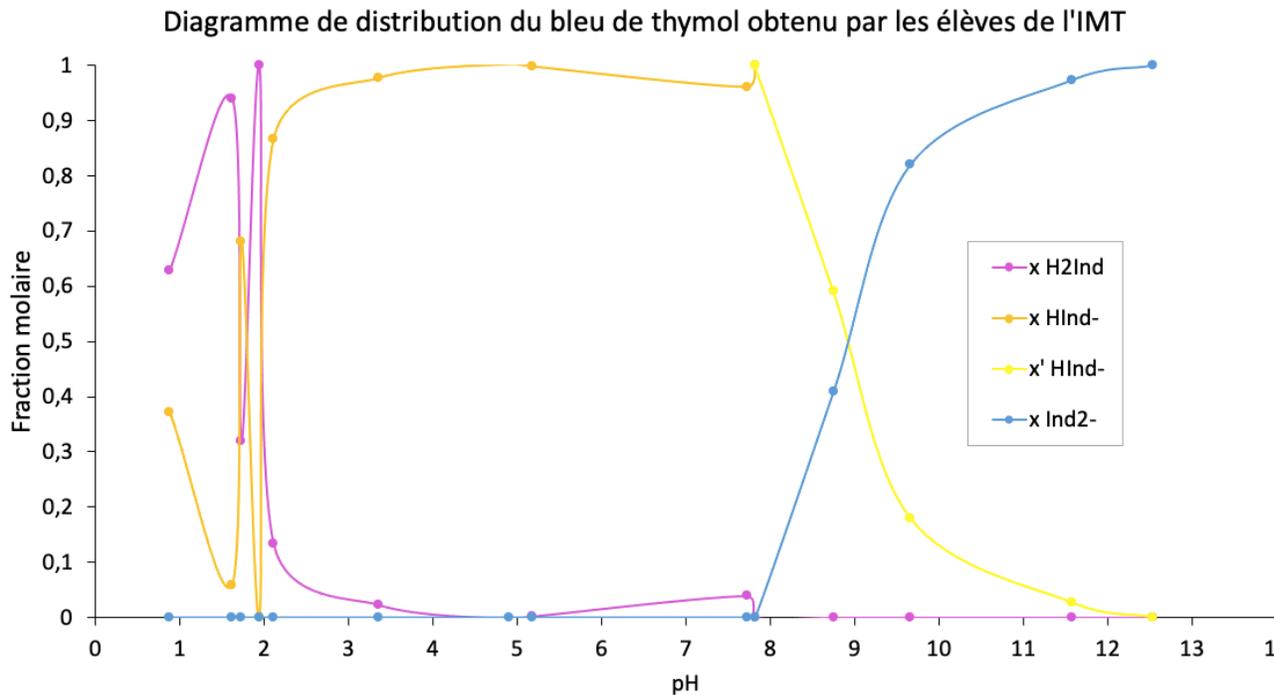
Diagramme de distribution de la pyranine Faber-Castell obtenu par les élèves de l'IPES



# Resultate: Protolysediagramme

Schule 1

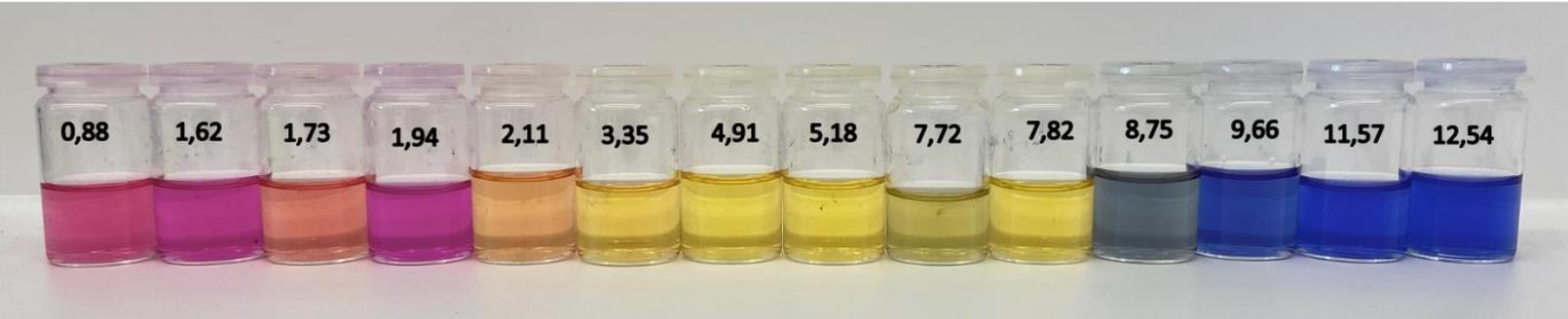
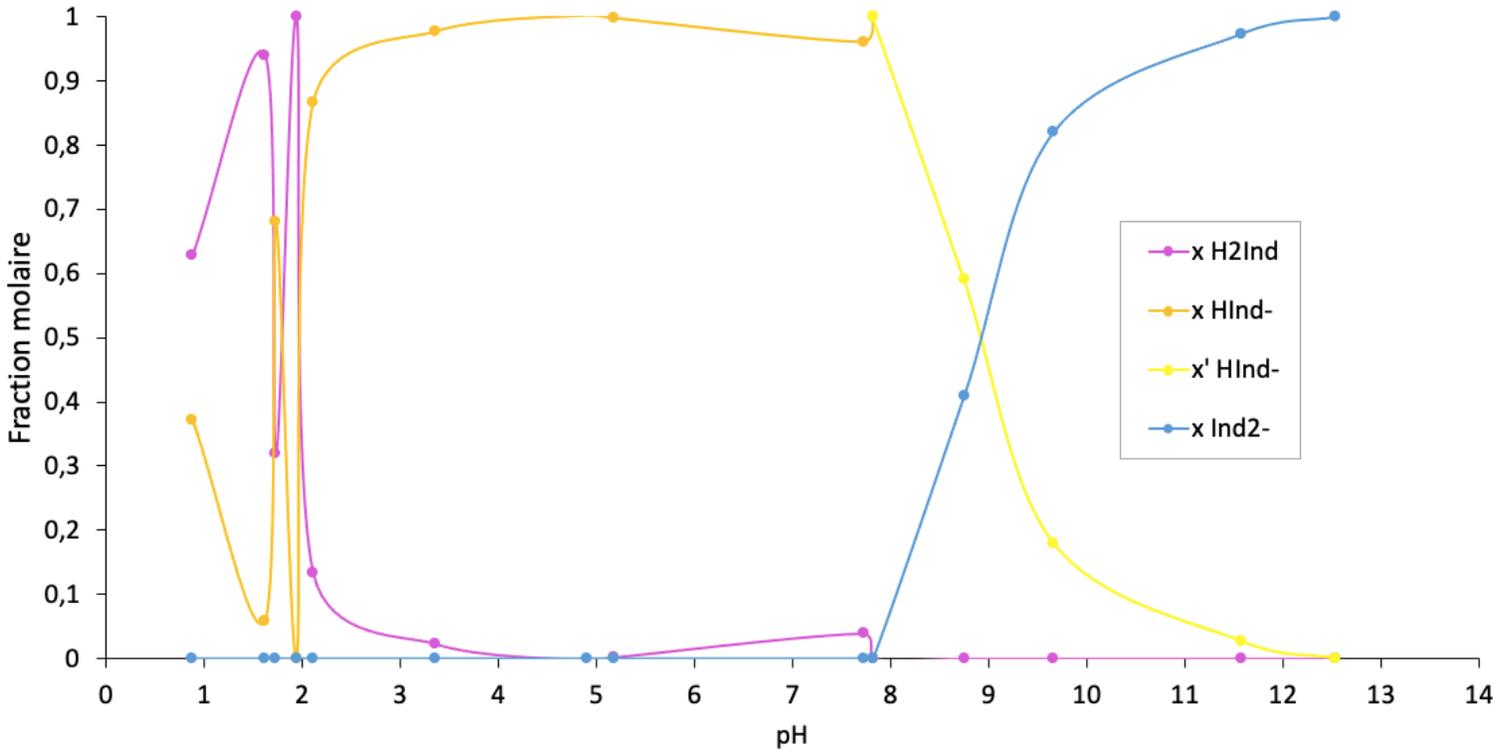
Schule 2



# Schule 1

## Resultate: Protolyse- diagramme

Diagramme de distribution du bleu de thymol obtenu par les élèves de l'IMT

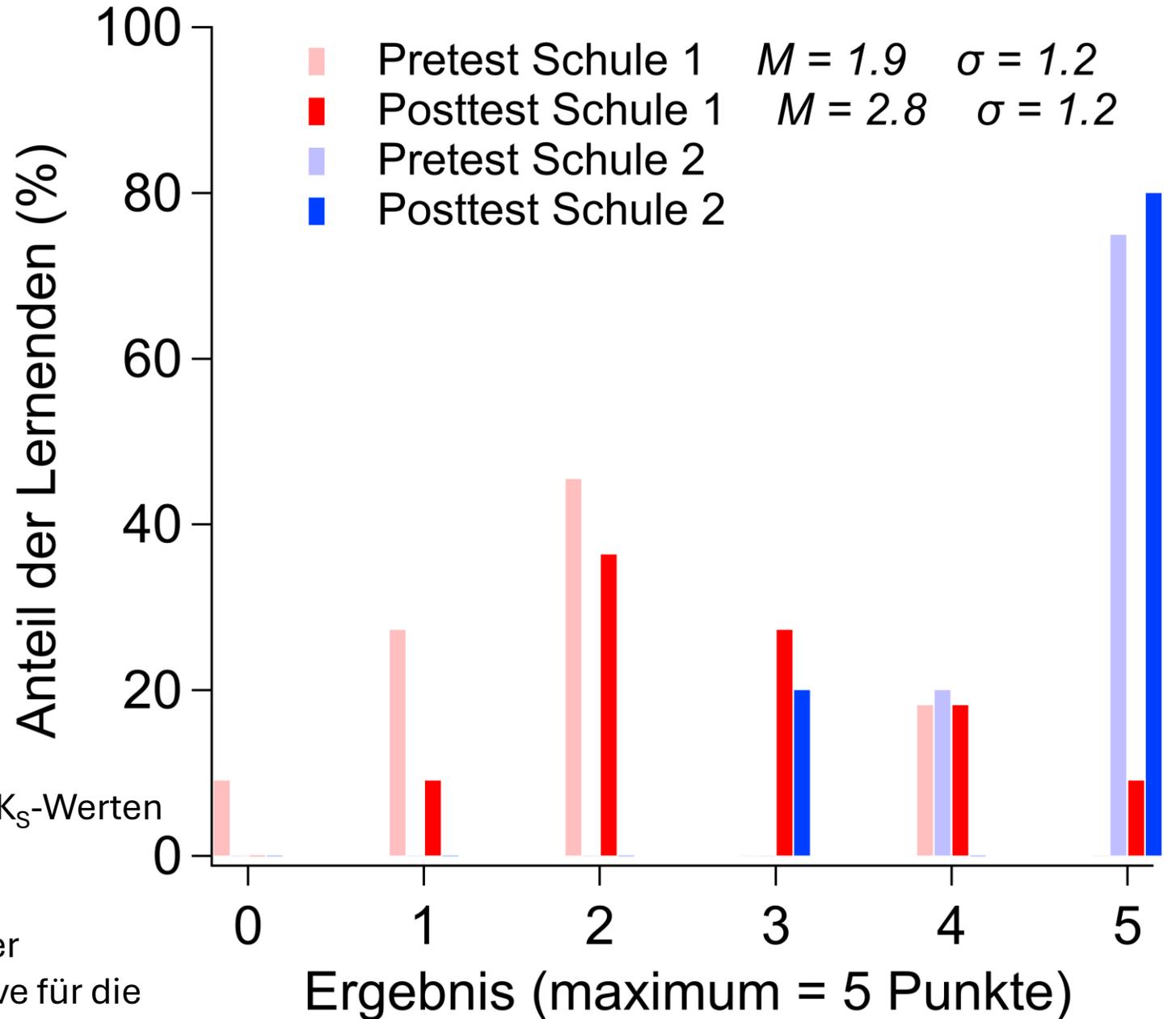


# Pretest – Posttest: Multiple-Choice Fragebogen

---

1. Bestimmt aus dem  $pK_S$ -Wert einer einprotonigen Säure einen oder mehrere pH-Werte, bei denen die basische Form dominiert.
2. Bestimmt aus dem pH-Wert und den 3  $pK_S$ -Werten einer dreiprotonigen Säure die in der Lösung überwiegenden Formen.
3. Ausgehend vom Protolysediagramm einer einprotonigen Säure, identifiziert die Kurve für die Säureform und die Kurve für die basische Form.
4. Leitet aus demselben Diagramm den  $pK_S$ -Wert ab.
5. Bestimmt auf der Grundlage dieses Diagramms den pH-Wert, der genauen Werten der Stoffmengenanteile der verschiedenen Formen entspricht.

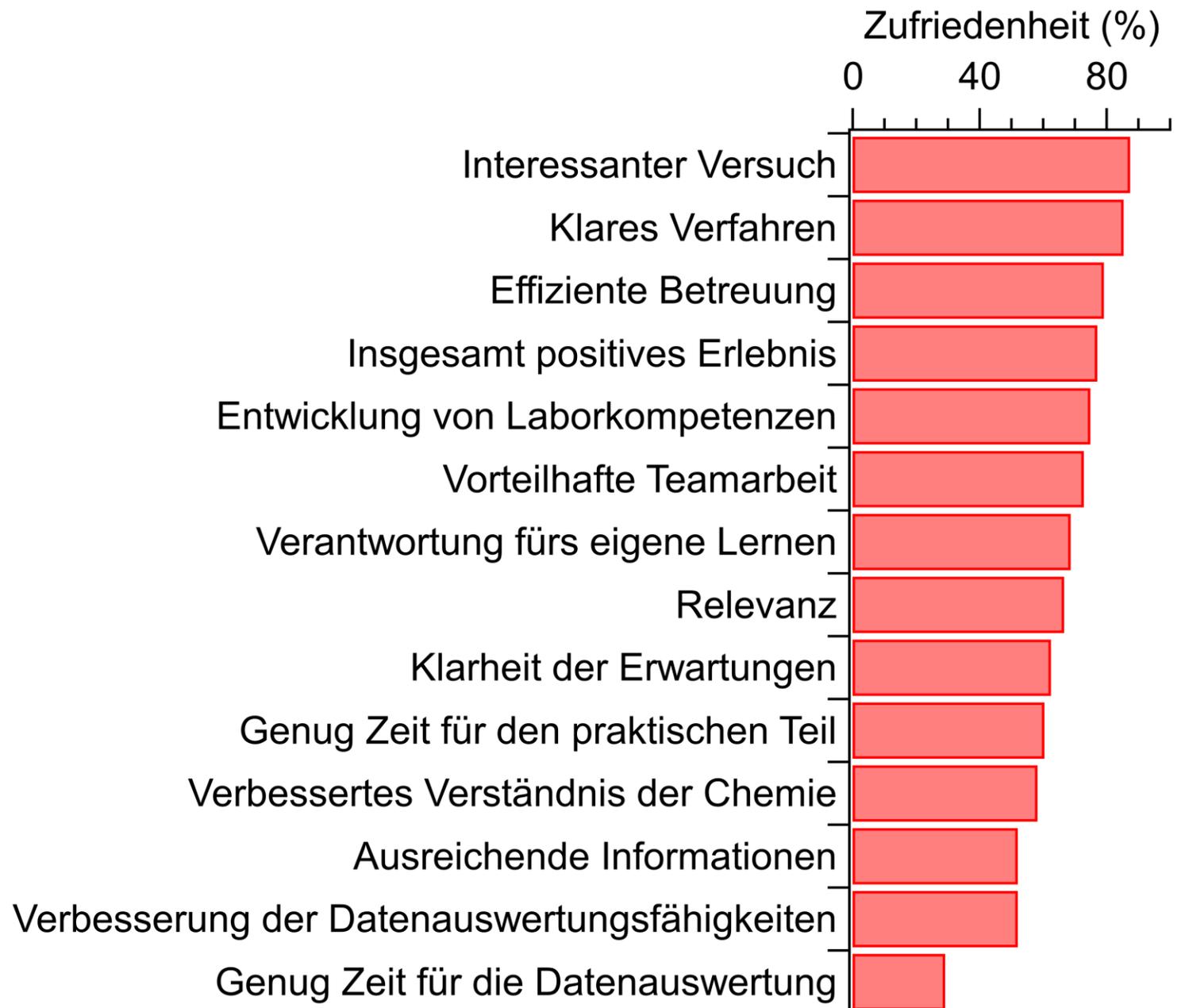
# Pretest – Posttest



- Bestimmt aus dem pH-Wert und den 3  $pK_S$ -Werten einer dreiprotonigen Säure die in Lösung überwiegenden Formen.
- Ausgehend vom Protolysediagramm einer einprotonigen Säure, identifiziert die Kurve für die Säureform und die Kurve für die basische Form.

# Zufriedenheit der Lernenden? Umfrage

---



# Schlussfolgerungen

---

## Positive Feststellungen

- Die Schüler\*innen zeigten Interesse, guten Willen, Spass und Engagement.
- Verbesserung des Verständnisses der Säure-Base-Gleichgewichte
- Erkundung des ganzen Taber's Dreieck
  - Farbenänderungen
  - Stoffmengenanteil von  $H_2A$ ,  $HA^-$  und  $A^{2-}$  als Funktion des pH
  - Gleichungen, Grafiken
- Positive Beurteilung durch die Schüler\*innen

## Verbesserungsperspektiven

- Qualität der pH-Messungen beachten
- Kognitive Überlastung vermeiden
- Datenauswertung: mehr Zeit, Excel-Macros
- Verteilung des Praktikums auf 2 Sitzungen
- Validierung: In mehr Klassen testen => Verbesserung der Statistik!
- Mit Student\*innen im Bachelorstudium testen

Vielen Dank für Ihre/Eure  
Aufmerksamkeit

---