

### 3. Säure-Base-Beziehungen

#### 3.1 Das Ionenprodukt des Wassers

In reinen Wasser sind nicht nur Wassermoleküle vorhanden. Ein kleiner Teil liegt als Ionenform  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  vor. Bei  $25^\circ\text{C}$  sind in einem Liter Wasser  $10^{-7}$  mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $10^{-7}$  mol  $\text{OH}^-$ -Ionen vorhanden. Dieses Protolysegleichgewicht nennt man Autoprotolyse- bzw. Ionenprodukt des Wassers und ist wie folgt mit dem MWG zu beschreiben:

$$\text{MWG: } K_w = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{Reaktion: } \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

Die Konzentration von Wasser in einem Liter sind  $55,56$  mol / l. Da das neutrale Wassermolekül im großen Überschuss vorkommt, kann man es gleich eins setzen, da sich die Konzentration nahezu nicht ändert. Durch die Autoprotolyse des Wassers sind die Hydronium- und Hydroxidionen in der Konzentration von  $10^{-7}$  mol / l vorhanden.

$$\text{MWG: } K_w = \frac{10^{-7} \text{ mol / l} \cdot 10^{-7} \text{ mol / l}}{1} = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

#### 3.2 pH-Wert

Reines Wasser hat also eine Hydroniumionen-Konzentration von  $10^{-7}$  mol / l. Deshalb hat man danach Definiert, was eine neutrale Lösung ist:

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol / l} \xrightarrow{\text{*lg}} \text{pH} = 7$$

Der pH-Wert ist also der negative dekadische Logarithmus der Konzentration der Hydroniumionen. Wenn der pH-Wert sieben ist, spricht man von einer neutralen Lösung. Ist die Konzentration kleiner, z.B.  $10^{-10}$  mol / l (pH 10), so spricht man von einer alkalischen (oder auch basischen) Lösung. Ist die Konzentration höher, z.B.  $10^{-4}$  mol / l (pH 4), so spricht man von einer sauren Lösung.

Der pOH-Wert ist analog zum pH-Wert. Dies ist der negative dekadische Logarithmus der Hydroxidionen-Konzentration.

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol / l} \xrightarrow{\text{*lg}} \text{pOH} = 7$$

Zu beachten ist die Korrelation zwischen Hydroniumionen und Hydroxidionen! Es handelt sich hier um „Gegenspieler“, wenn also viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen vorhanden sind, sind gleichzeitig nur wenige  $\text{OH}^-$ -Ionen vorhanden.

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

Beispiel: Hat man nun einen pH-Wert von 2, so ist der pOH-Wert:

$$2 + \text{pOH} = 14 \rightarrow \underline{\text{pOH} = 12} \rightarrow \begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= 10^{-12} \text{ mol / l} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 10^{-2} \text{ mol / l} \end{aligned}$$

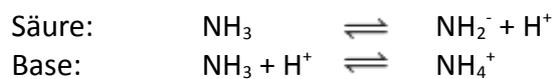
### 3.3 Definition einer Säure (bzw. Base)

Nach Arrhenius (1887):

Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die im Wasser zu  $H^+$ -Ionen und einem Anion dissoziieren. Basen hingegen dissoziieren zu einem  $OH^-$ -Ion und einem Kation. Hier ist dann jedoch die Beschränkung, dass es Säuren und Basen nur im Wasser gibt.

Nach Brønsted bzw. Lowry (1923):

Säuren sind Teilchen, die ein Proton auf einen Reaktionspartner abgeben. Der Reaktionspartner ist die Base. Nach dieser Definition wird nicht ein Stoff als Säure definiert, sondern die Eigenschaft, dass ein Proton abgegeben werden kann, definiert die Säure. So sind nun auch amphotere Stoffe möglich, die sowohl Säure, als auch Base sein können:

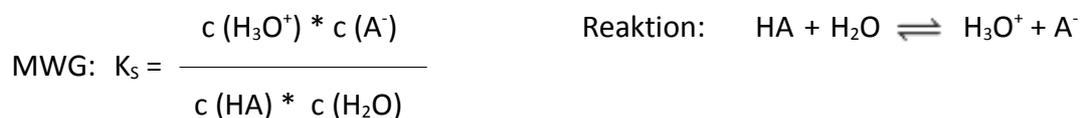


Nach Lewis (1938):

Da auch nach Brønsted die Säure-Base-Reaktionen nur im wässrigen Medium ablaufen können, verfasst Lewis seine Definition allgemeiner. So sind Säuren Teilchen, die ein Elektronenpaar aufnehmen (EP-Akzeptoren) und Basen ein Elektronenpaar abgeben (EP-Donatoren).

### 3.4 Stärke einer Säure (bzw. Base)

Die Stärke einer Säure kann man mit der Säurekonstante ( $K_S$ ) beschreiben, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt:

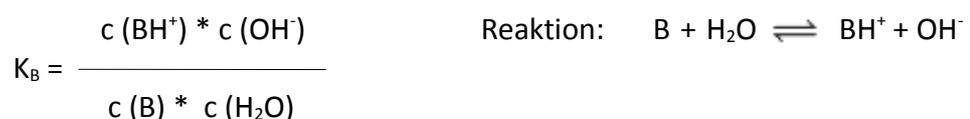


Da Wasser in wässrigen Lösungen im großen Überschuss vorliegt kann man die Konzentration gleich eins setzen.

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Der  $K_S$ -Wert gibt also den Protolysegrad an, je größer der Wert, desto stärker ist die Säure! Die Definition von starken Säuren ist ein Säurekonstante  $>10$ . Analog zum pH-Wert gibt man den negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante ( $pK_S$ -Wert) an, damit man einfachere Zahlen zum rechnen hat.

Analog dazu wird die Basenkonstante wie folgt berechnet:



Auch analog zum pH-Wert gilt:

$$pK_S + pK_B = 14$$

### 3.5 Berechnung des pH-Wertes von starken Säuren (bzw. Basen)

Starke Säuren und Basen protolysieren in wässrigen Lösungen vollständig. So kann man annehmen, dass die  $H^+$ -Konzentration gleich der Ausgangskonzentration der Säure ist.

<u>Beispiele:</u>	<u>0,05 molare Salzsäure:</u>	<u>0,05 molare Natronlauge:</u>
	pH = $-\lg c(H^+)$	pOH = $-\lg c(OH^-)$
	pH = $-\lg c(0,05 \text{ mol/l})$	pOH = $-\lg c(0,05 \text{ mol/l})$
	pH = 1,3	pOH = 1,3 $\rightarrow 14 - 1,3$
		pH = 12,7

### 3.6 Berechnung des pH-Wertes von schwachen Säuren (bzw. Basen)

Im Gegensatz zu starken Säuren dissoziieren schwache Säuren nicht vollständig. Daher kann man den pH-Wert nicht direkt aus der Konzentration der Säure ablesen. Es gilt hier für das MWG:

$$K_S = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

Da die Konzentration der Hydroniumionen ( $H_3O^+$ ) und der deprotonierten Säureteilchen ( $A^-$ ) gleich sind, gilt folgendes für das Dissoziationsgleichgewicht:

$$K_S = \frac{c^2}{c_0 - c}$$

$c_0$  = Ausgangskonzentration von HA  
 $c$  = Konzentration von „A“ und „ $H_3O^+$ “

Bei schwachen Säuren dissoziieren jedoch nur wenige Teilchen, so dass man der Einfachheit halber die Konzentration der „ $c_0$ “ gleich der Konzentration „ $c_0 - c$ “ setzen kann, so dass folgendes gilt:

$$K_S = \frac{c^2}{c_0} ; \quad c = c(H_3O^+) \quad \rightarrow \quad K_S = \frac{c(H_3O^+)^2}{c_0} \quad | \cdot c_0 \cdot \sqrt{\quad}$$

daraus folgt:

$$\begin{aligned} c(H_3O^+) &= \sqrt{K_S \cdot c_0} \quad | \cdot -\lg \quad \rightarrow \quad -\lg(c(H_3O^+)) = -\lg((K_S \cdot c_0)^{0,5}) \\ &\rightarrow \quad \text{pH} = -\lg(K_S)^{0,5} + (-\lg(c_0))^{0,5} \\ &\rightarrow \quad \text{pH} = 0,5 \cdot (-\lg(K_S)) + 0,5 \cdot (-\lg(c_0)) \\ &\rightarrow \quad \text{pH} = 0,5 \cdot (-\lg(K_S) - \lg(c_0)) \\ &\rightarrow \quad \text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_S - \lg(c_0)) \end{aligned}$$

Mit dieser einfach Näherungsformel kann man den PH-Wert einer schwachen Säure (bzw. Base) ausrechnen:

<u>Beispiele:</u>	<u>0,05 molare Essigsäure (<math>\text{p}K_S = 4,75</math>):</u>	<u>0,05 molare Ammoniaklösung (<math>\text{p}K_S = 9,25</math>):</u>
	pH = $0,5 \cdot (4,75 - \lg(0,05))$	pOH = $0,5 \cdot (4,75 - \lg(0,05))$
	pH = 3,03	pOH = 3,03
		pH = 10,97

### 3.7 Protolysegleichgewichte in Salzlösungen

Der pH-Wert einer 0,01 molaren NaCl-Lösung ist genau 7. Wenn man bei einer 0,01 molaren K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung den pH-Wert misst, sieht man, dass er bei 11,2 liegt. Salze haben also einen speziellen pH-Wert.

NaCl-Lösung:

Natronlauge ist eine Starke Base. Das Na<sup>+</sup>-Ion in Lösung ist relativ unreaktiv und reagiert wie eine sehr schwache Säure. Bei der Salzsäure und dem Cl<sup>-</sup>-Ion gilt dies analog.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung:

Auch das K<sup>+</sup>-Ion ist in Lösung unreaktiv. Das Carbonation (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) reagiert mit Wasser zu Hydrogencarbonat und einem Hydroxid-Ion, der pH-Wert steigt also:



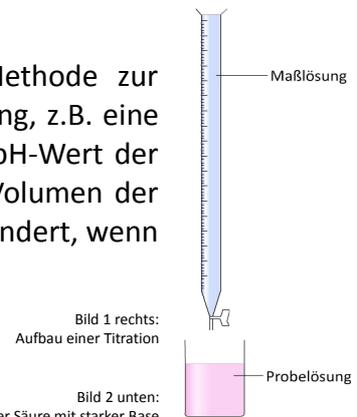
Im Allgemeinen gilt folgendes:

Säure		Base		pH-Wert
Starke Säure	+	Starke Base	→	Neutral
Starke Säure	+	Schwache Base	→	Sauer
Schwache Säure	+	Starke Base	→	basisch
Schwache Säure	+	Schwache Base	→	Neutral oder schwach sauer bzw. schwach basisch

Den pH-Wert von Salzlösungen kann man mit den pK<sub>s</sub>-Werten der Ionen abschätzen.

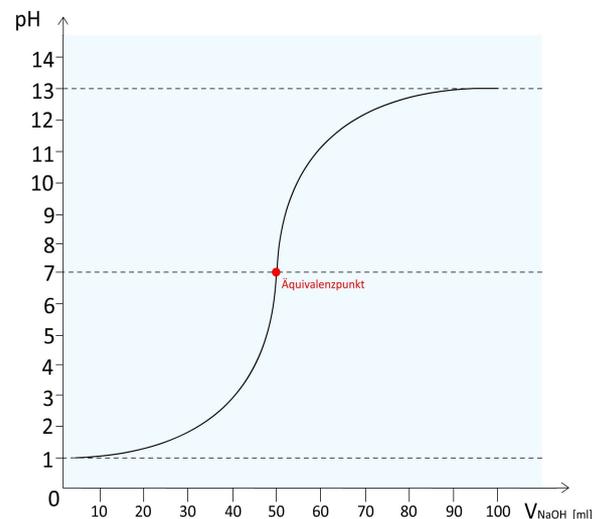
### 3.8 Säure-Base-Titration

Eine Säure-Base-Titration (Aufbau im Bild 1, rechts) ist eine Methode zur quantitativen Analyse von Säuren bzw. Basen. So wird eine Maßlösung, z.B. eine starke Base, in eine Probelösung einer starken Säure getropft. Der pH-Wert der Säure ist sehr niedrig und steigt mit zunehmenden reingetropten Volumen der Base. In der Probelösung befindet sich ein Indikator, der seine Farbe ändert, wenn die Probelösung basisch ist.



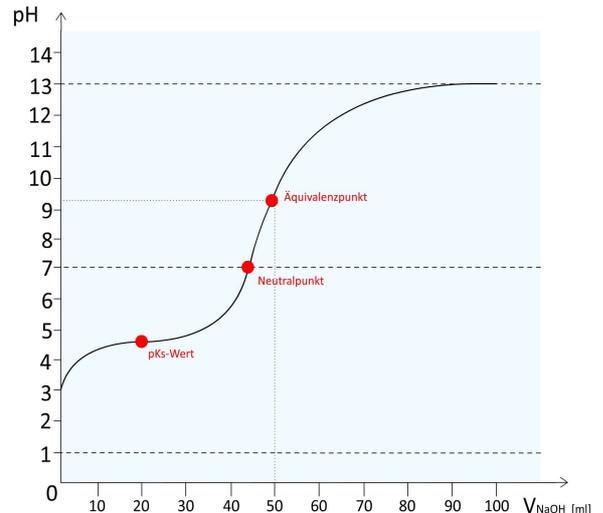
#### Titration einer starken Säure mit einer starken Base:

Wenn man 50 ml 0,1 molare Salzsäure als Probelösung mit einer 0,1 molaren Natronlauge titriert und den pH-Wert gegen dem Volumen der Natronlauge aufträgt, so bekommt man einen Graphen wie im Bild 2. Der pH-Wert einer 0,1 molaren Salzsäurelösung ist eins. Bei Zugabe von Natronlauge steigt der pH-Wert erst langsam an. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt springt der pH-Wert plötzlich hoch. Der Äquivalenzpunkt ist der Punkt, wo man genau soviel Säure- wie Basenteilchen hat. Dementsprechend ist der Äquivalenzpunkt bei dieser Titration gleich dem Neutralpunkt.



Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base:

Wenn man 50 ml 0,1 molare Essigsäurelösung mit 0,1 molarer Natronlauge titriert und den pH-Wert gegen dem Volumen der Natronlauge aufträgt, so bekommt man einen Graphen wie rechts im Bild. Der Äquivalenzpunkt liegt nun im basischen! Wenn man dem Graphen genauer betrachtet, findet man nun noch einen weiteren Wendepunkt. Dieser ist beim pKs-Wert der Säure. In diesem Punkt liegen 50% der Säureteilchen als protonierte und 50% der Säureteilchen als deprotonierte Form vor. In diesem pH-Bereich puffert die schwache Säure also!

**3.9 Puffersysteme**

Chemische Puffer haben die Eigenschaft den pH-Wert stabil zu halten, auch wenn gewisse Mengen an Säuren oder Basen hinzugegeben werden. Als Beispiel ist hier das Blut zu nennen, welches einen pH-Wert von 7,4 hat. Die Enzyme und Bestandteile arbeiten bei diesem pH-Wert optimal, schon geringe pH-Schwankungen führen zur Inaktivität dieser Bestandteile. Daher muss der pH-Wert im Blut stabil gehalten werden.

Pufferlösungen sind also Gemische aus schwachen Säuren und ihren korrespondierende Basen. Dieses Protolysegleichgewicht kann wie folgt beschrieben werden:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Da nun die korrespondierende Base im Überschuss vorhanden ist sind die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{A}^-$  nicht mehr gleich. Nun gilt folgendes:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad | \cdot c(\text{HA}) / c(\text{A}^-)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_S \cdot c(\text{HA}) / c(\text{A}^-) \quad | \cdot -\lg$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg(c(\text{A}^-) / c(\text{HA}))$$

Beispiel: Herstellen eines Puffers

Man hat einen Liter einer 0,1 molare Essigsäurelösung. In diese Lösung löst man 8 g Natriumacetat. Welchen pH-Wert hat die Pufferlösung?

$$\begin{aligned} n_{\text{NaAc}} &= m_{\text{NaAc}} / M_{\text{NaAc}} \\ n_{\text{NaAc}} &= 8 \text{ g} / (82,03 \text{ g/mol}) \\ n_{\text{NaAc}} &= 0,0975 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4,75 + \lg(0,0975 / 0,1) \\ \text{pH} &= 4,739 \end{aligned}$$