

Säure - Base - Theorien

S. Arrhenius (1887)

Säuren sind Stoffe, die in wässriger Lösung $\text{H}^+(\text{aq})$ -Ionen bilden, während **Basen** $\text{OH}^-(\text{aq})$ -Ionen bilden.

H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, aber: NH_3 , CH_3^- , OCH_3^- ?

Neutralisation: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Säure - Base - Theorien

J. Brönsted, T. Lowry (1923)

Säuren sind Stoffe, die Protonen abgeben können (Protonendonatoren).

Basen sind Stoffe, die Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptoren).

H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_3 , CH_3^- , OCH_3^-

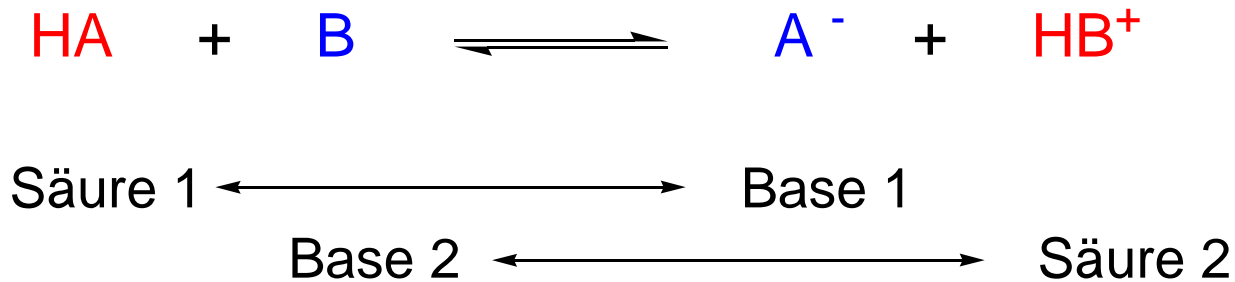
Neutralisation: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Das Konzept von Brönsted und Lowry

Eine Säure ist ein Protonen-Donator.

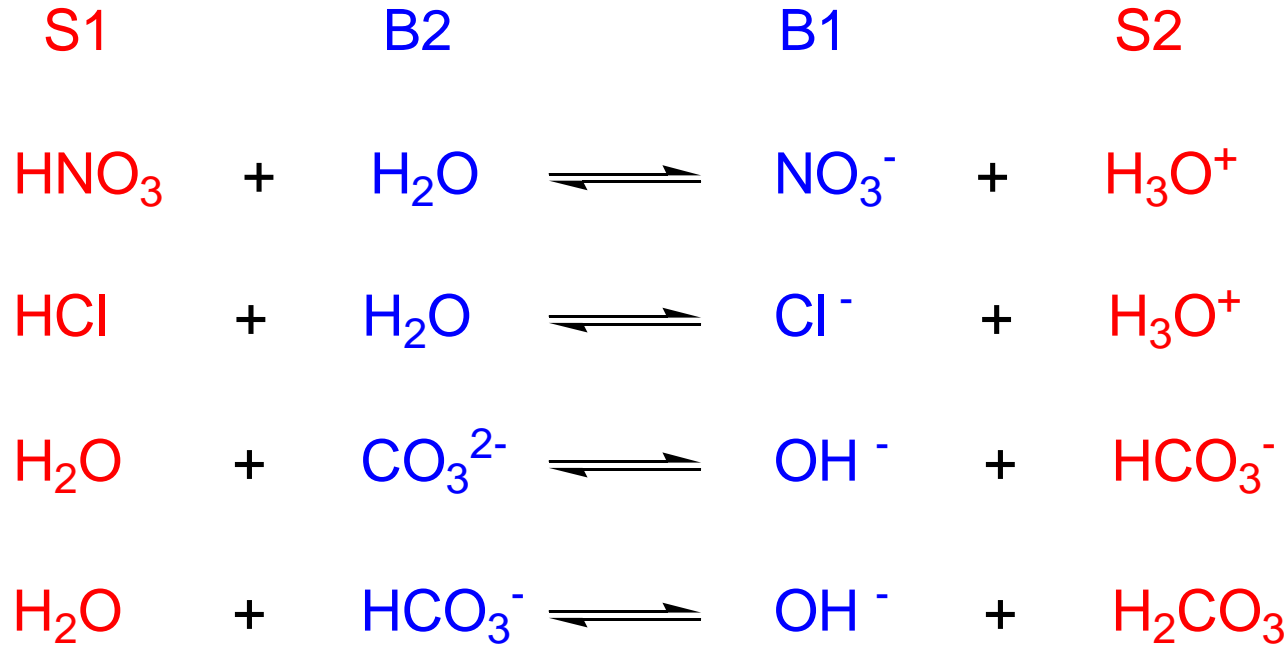
Eine Base ist ein Protonen-Akzeptor.

Eine Säure-Base-Reaktion ist die Protonenübertragung von einer Säure auf eine Base.



Bei einer Säure-Base-Reaktion treten immer zwei *konjugierte Säure-Base-Paare* auf.

Beispiele für Säure-Base-Reaktionen in wässriger Lösung

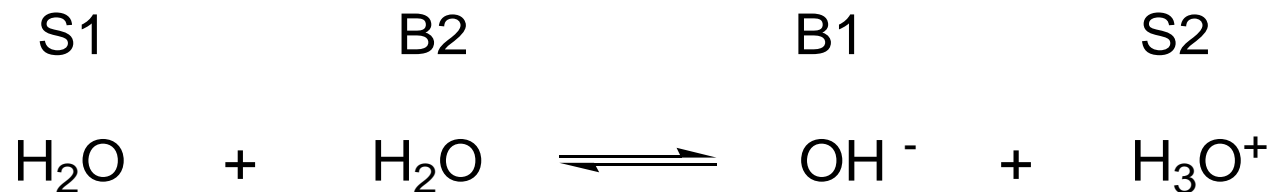


Wasser und Hydrogencarbonat können sowohl als **Säure** als auch als **Base** reagieren. Diese Eigenschaft wird als **Amphoterie** bezeichnet.

Die Autoprotolyse des Wassers

Wasser kann als amphotere Verbindung mit sich selbst eine Säure-Base-Reaktion eingehen, wenn auch in sehr geringem Ausmass.

Die Aktivität des reinen Wassers ist 1.



$$\frac{c^\bullet(\text{OH}^-) \cdot c^\bullet(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^\bullet(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^\bullet(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c^\bullet(\text{OH}^-) \cdot c^\bullet(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \cdot 1} = K_w$$

Für 25°C gilt:

$$K_w = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

K_w ist die Autoprotolysekonstante oder das „Ionenprodukt“ des Wassers.

In reinem Wasser ist die Konzentration von H_3O^+ und OH^- immer gleich.

Daher gilt bei 25°C :

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

und

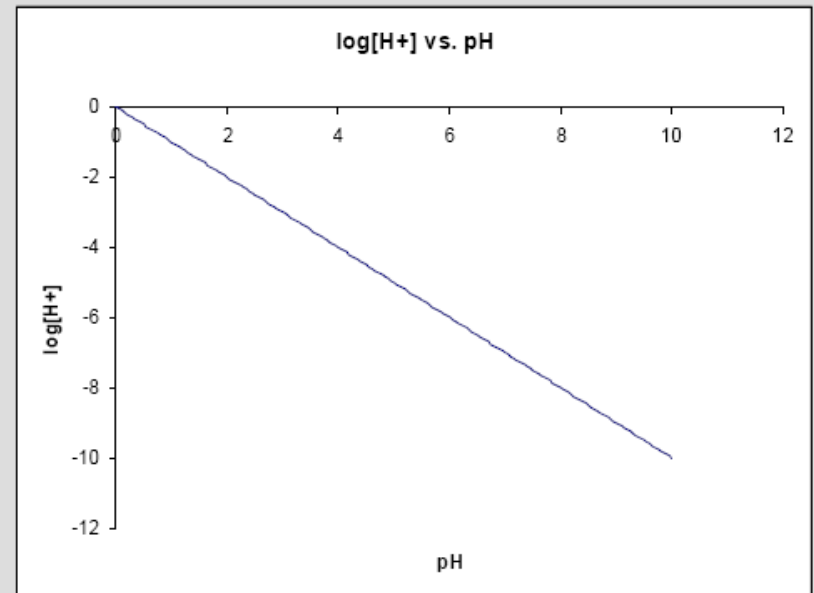
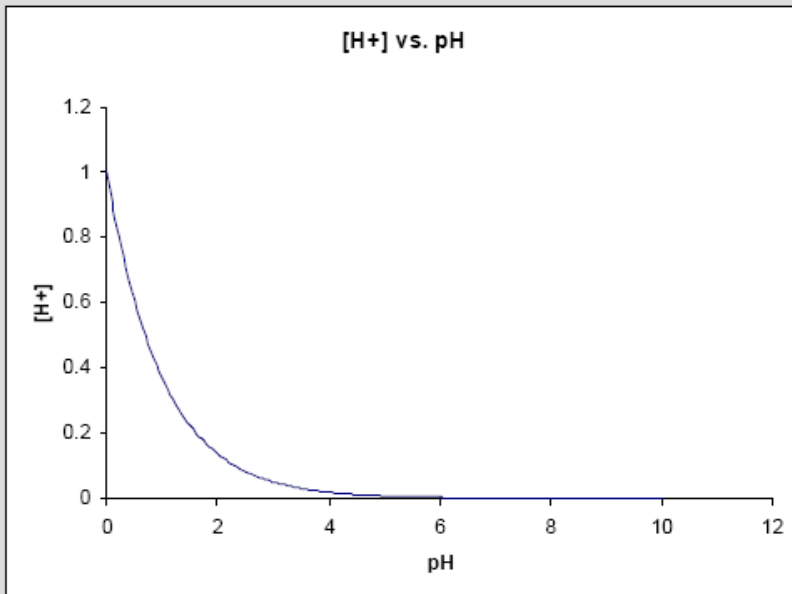
$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$$

Die pH-Skala

$$\text{pH} = -\log_{10} c_{\text{H}^+}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} c_{\text{OH}^-}$$

Halb- und doppelt-logarithmische Darstellung



Reines Wasser besitzt bei 25°C den pH-Wert 7.

pH < 7: saure Lösung

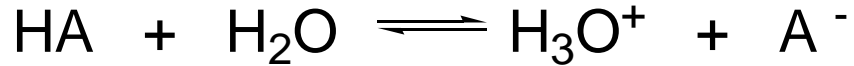
pH > 7: basische oder alkalische Lösung

In wässrigen Lösungen gilt:

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

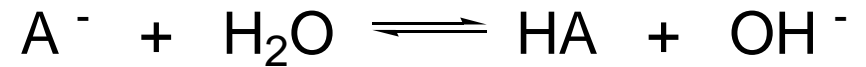
$$K_w = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

Stärke von Säuren und Basen



$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$



$$K_b = \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$$

Eine starke Säure hat einen grossen K_a - Wert (einen kleinen oder negativen pK_a -Wert).

Eine starke Base hat einen grossen K_b - Wert (einen kleinen oder negativen pK_b -Wert).

$$K_a \cdot K_b = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{A}^-}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14}$$

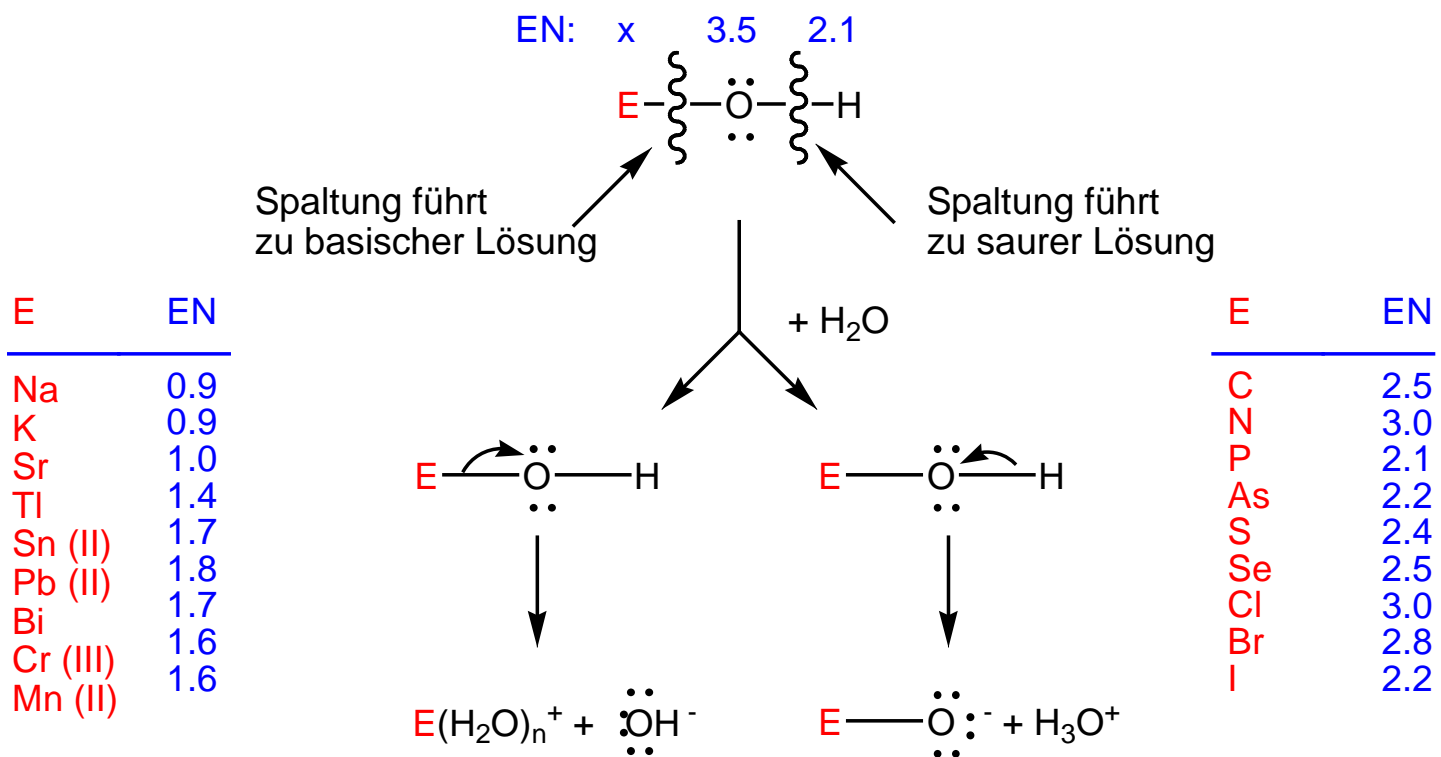
Für korrespondierende Säure-Base-Paare gilt:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Säurestärke von Elementwasserstoff-Verbindungen

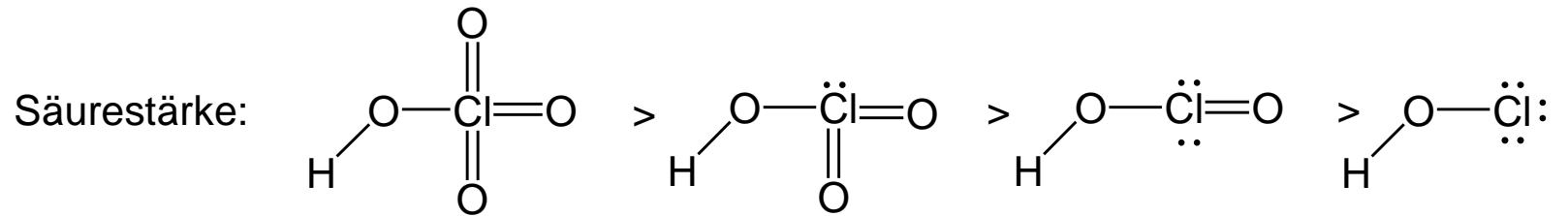
Säurestärke:	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ :\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<	$\text{H}-\ddot{\text{F}}\text{:}$
EN:	2.5		3.0		3.4		4.0
pK _a	ca. 50		33		14.0		3.45
Säurestärke:	$\text{H}-\ddot{\text{I}}\text{:}$	>	$\text{H}-\ddot{\text{Br}}\text{:}$	>	$\text{H}-\ddot{\text{Cl}}\text{:}$	>	$\text{H}-\ddot{\text{F}}\text{:}$
r _x /pm	140		115		100		50
EN:	2.5		2.8		3.1		4.0
pK _a	-11		-9		-7		3.45

Saure und basische Hydroxyverbindungen



Achtung: Die Elektronegativität hängt von der Oxidationsstufe ab!
 z.B. Pb (II) : 1.8 ; Pb (IV) : 2.3

Stärke von Oxosäuren



pK_a

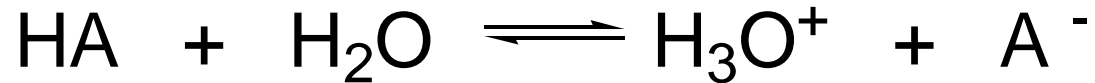
- 10

- 2.7

1.97

7.54

Henderson-Hasselbalch-Gleichung



$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \qquad c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_a \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$-\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$-\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$-\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_a + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

Bedeutung der Hendersen-Hasselbalch-Gleichung

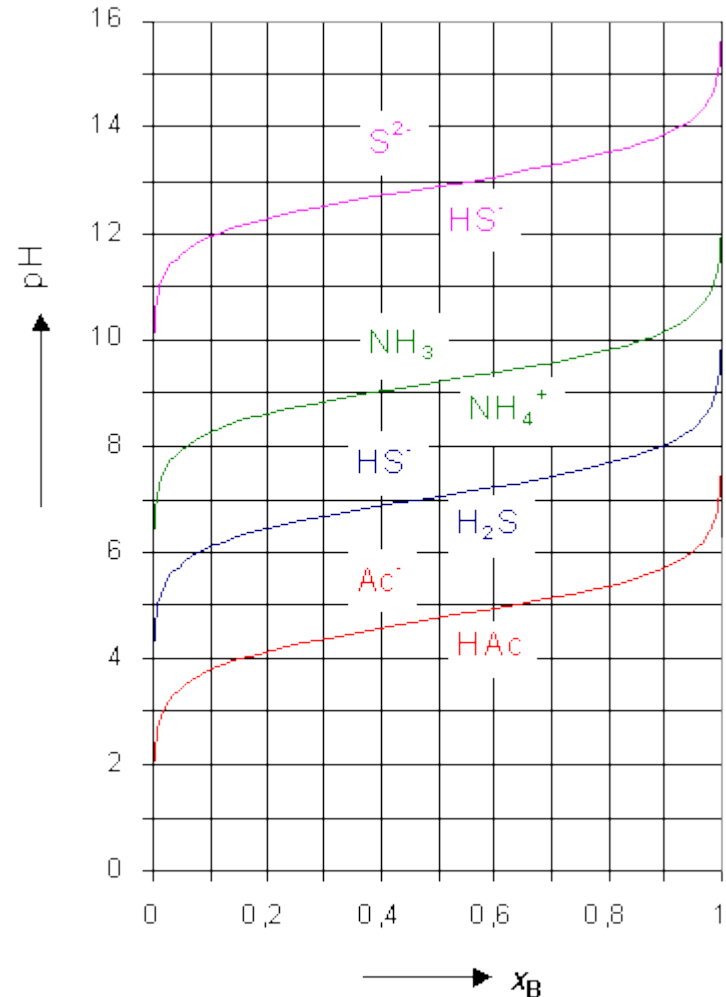
- Bei bekanntem pH-Wert kann man das Konzentrationsverhältnis von Säure HA und konjugierter Base A⁻ berechnen.
- Bei $\text{pH} = \text{pK}_a$ ist $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$.
- Ist $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$, so ist der pH gleich dem pKa der Säure. Dieser pH-Wert ist der Wendepunkt der Pufferkurve.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

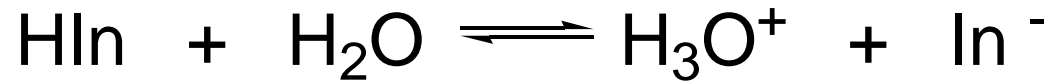
Pufferkurven

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{n_{\text{A}^-}}{n_{\text{HA}}}$$



Indikatorgleichgewichte

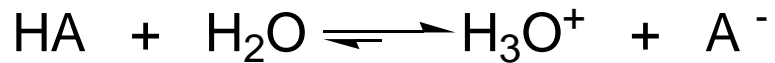


$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{In}^-}}{c_{\text{HIn}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{In}^-}}{c_{\text{HIn}}}$$

Für den Farbumschlagpunkt gilt:

$$c_{\text{HIn}} = c_{\text{In}^-} \quad c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_a \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

Dissoziation sehr starker Säuren und Basen



Konzentration der Säure HA: c_a



Konzentration der Base B: c_b

Im Gleichgewicht gilt:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_a$$

$$c_{\text{OH}^-} = c_b$$

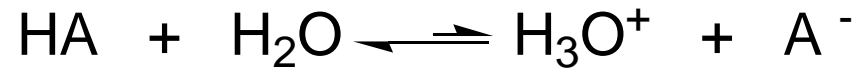
$$\text{pH} = -\log c_a$$

$$\text{pOH} = -\log c_b$$

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

$$\text{pH} = 14 + \log c_b$$

Dissoziation einer schwachen Säure HA



Konzentration der Säure HA: c_0

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{A}^-} = X$$

$$c_{\text{HA}} = c_0 - X$$

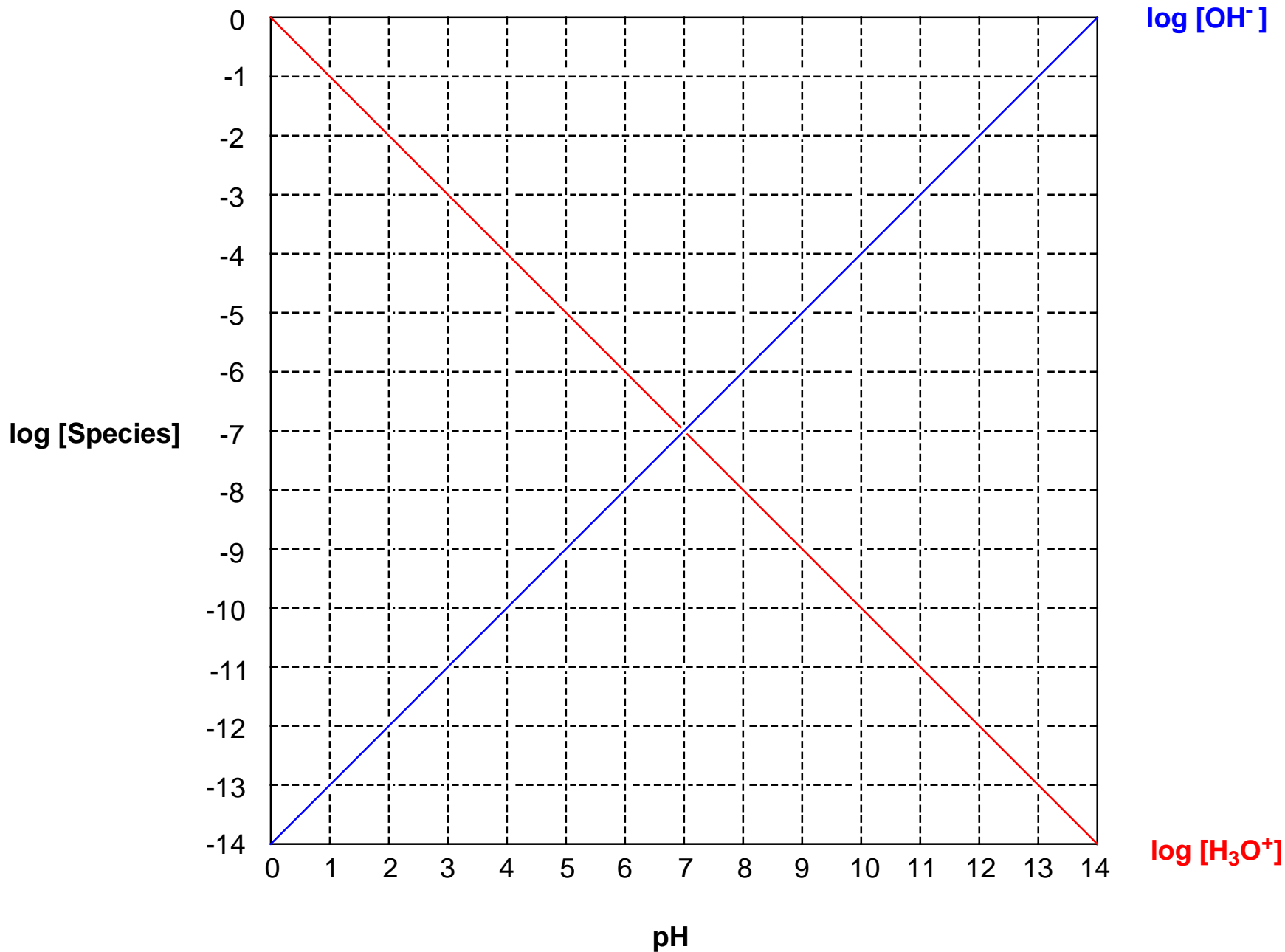
$$K_a = \frac{X^2}{c_0 - X}$$

$$x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_0 = 0$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x = -\frac{1}{2}K_a + \sqrt{\frac{1}{4}K_a^2 + K_a \cdot c_0}$$

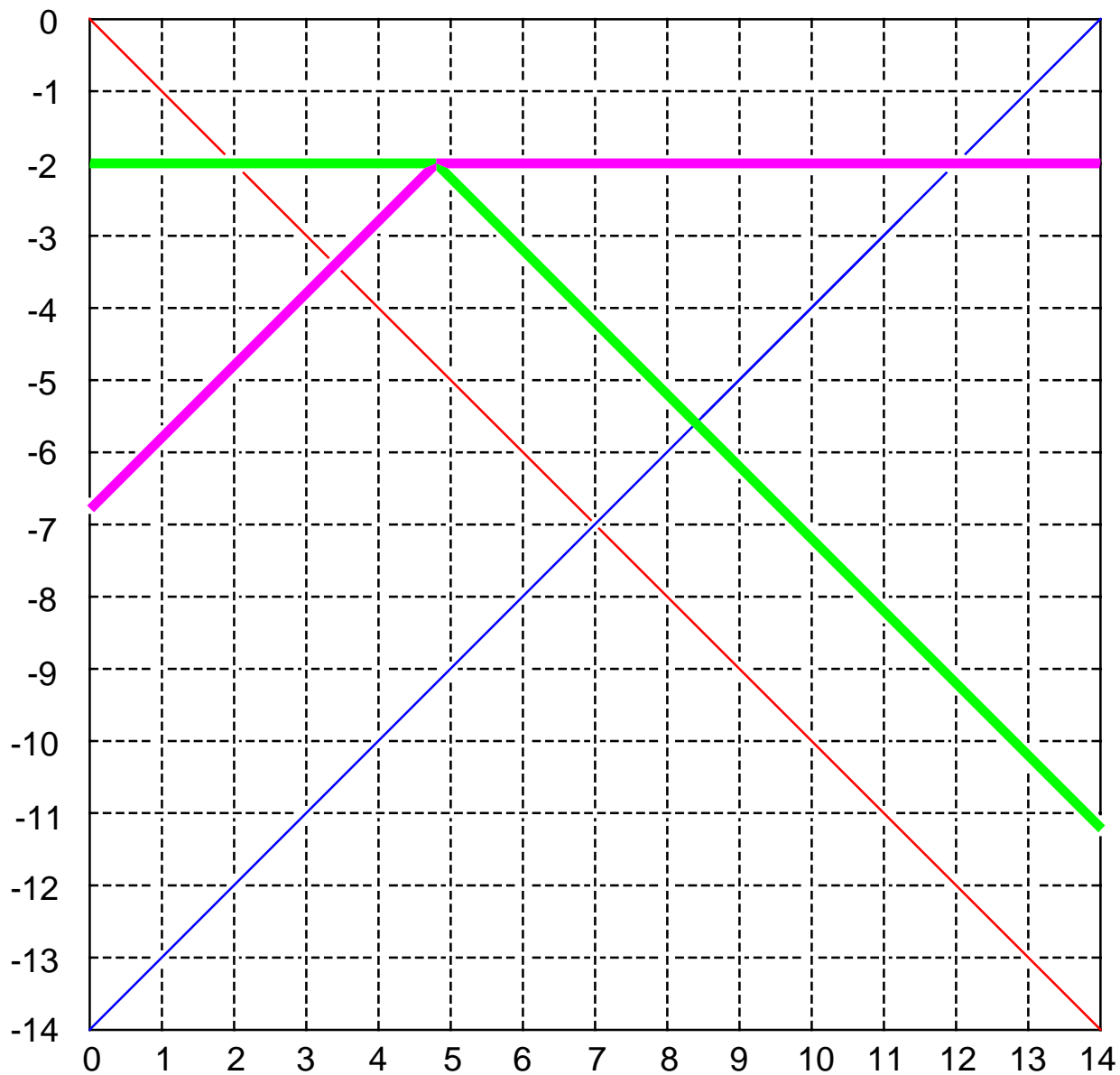
$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x \approx \sqrt{K_a \cdot c_0}$$

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c_0)$$



HAc, 0.01 mol/l
 pK_a : 4.75

log [Species]



$\log [OH^-]$

$\log [Ac^-]$

$\log [HAc]$

$\log [H_3O^+]$

pH

H_2CO_3 , 0.01 mol/l
 pK_{a1} : 6.3
 pK_{a2} : 10.3

log [Species]



log [OH⁻]

log [CO₃²⁻]

log [HCO₃⁻]

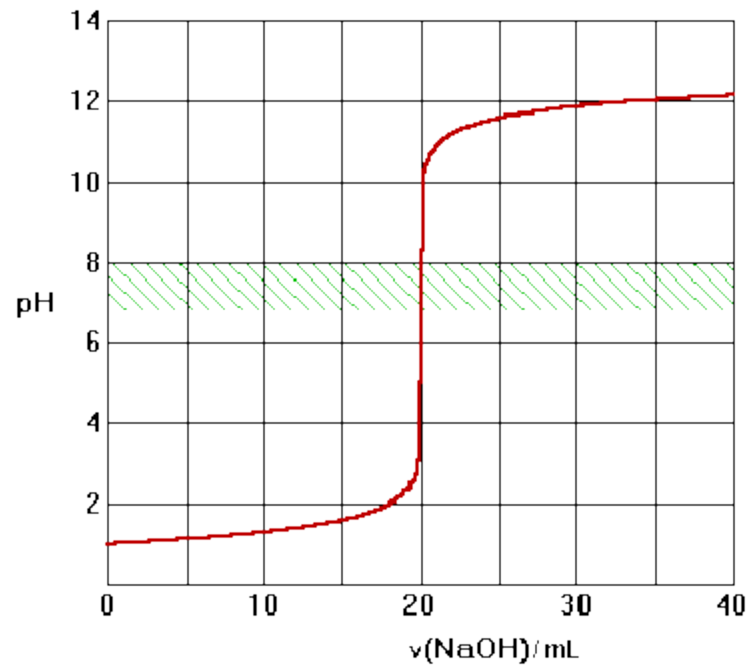
log [H₂CO₃]

log [H₃O⁺]

pH

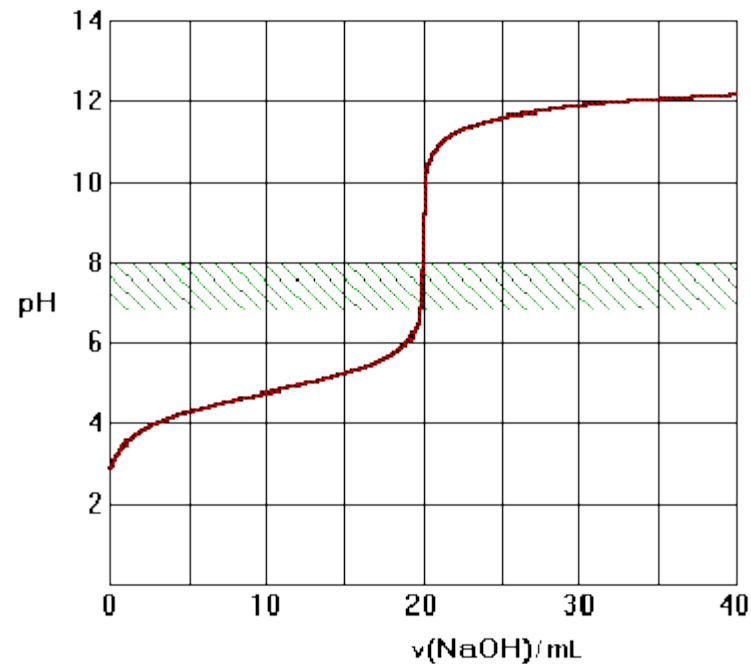
Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Titration von 20 ml Salzsäure ($c = 0.1 \text{ M}$) mit Natronlauge ($c = 0.1 \text{ M}$)



Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

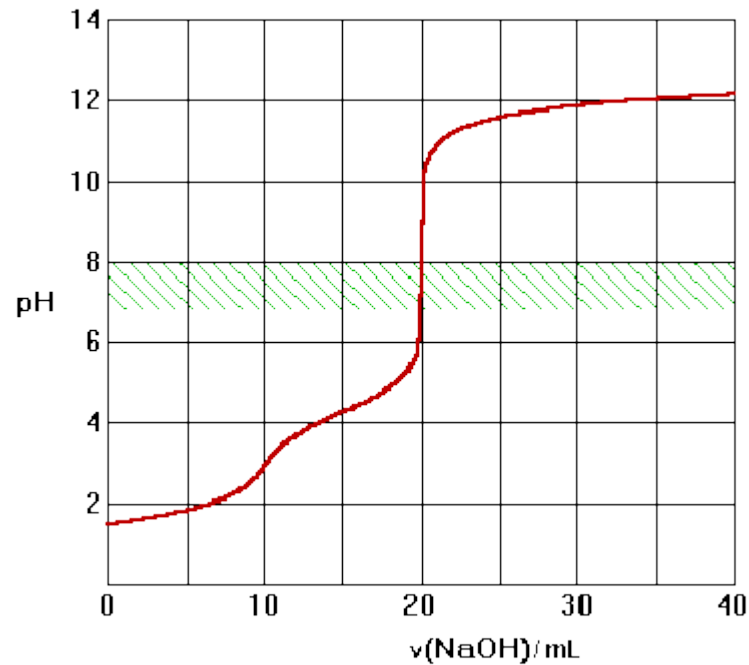
Titration von 20 ml Essigsäure ($c = 0.1 \text{ M}$) mit Natronlauge ($c = 0.1 \text{ M}$)



Mehrstufige Titrationskurven

Titration von 20 ml Oxalsäure ($c = 0.05 \text{ M}$) mit Natronlauge ($c = 0.1 \text{ M}$)

Oxalsäure: $\text{pK}_{a1} = 1.23$; $\text{pK}_{a2} = 4.19$

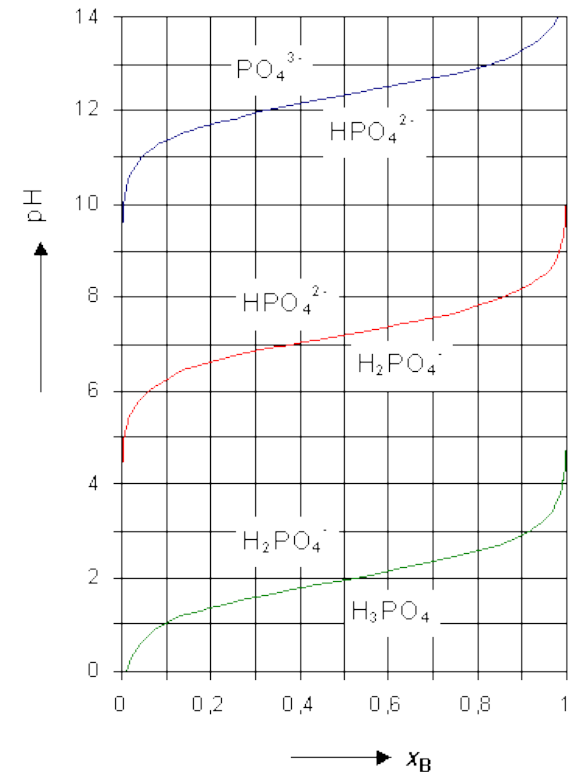
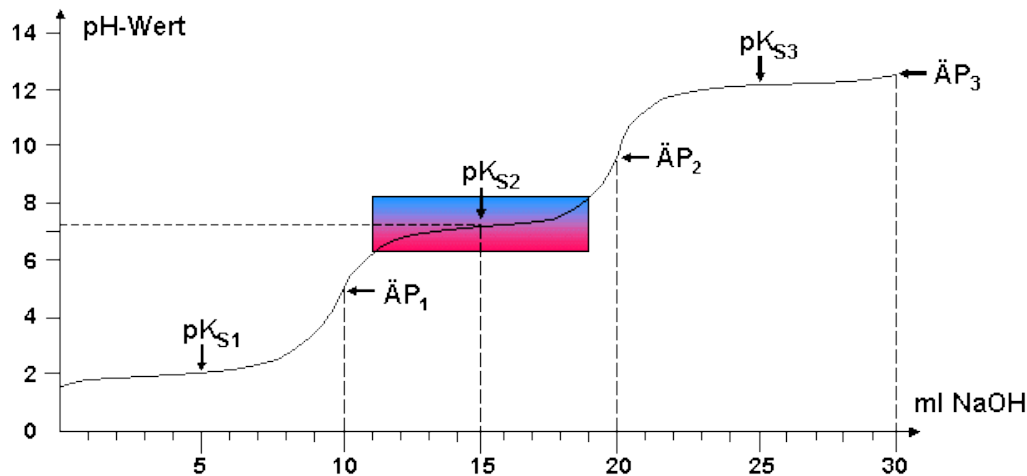


Titration curve and Buffer curves of Phosphoric acid

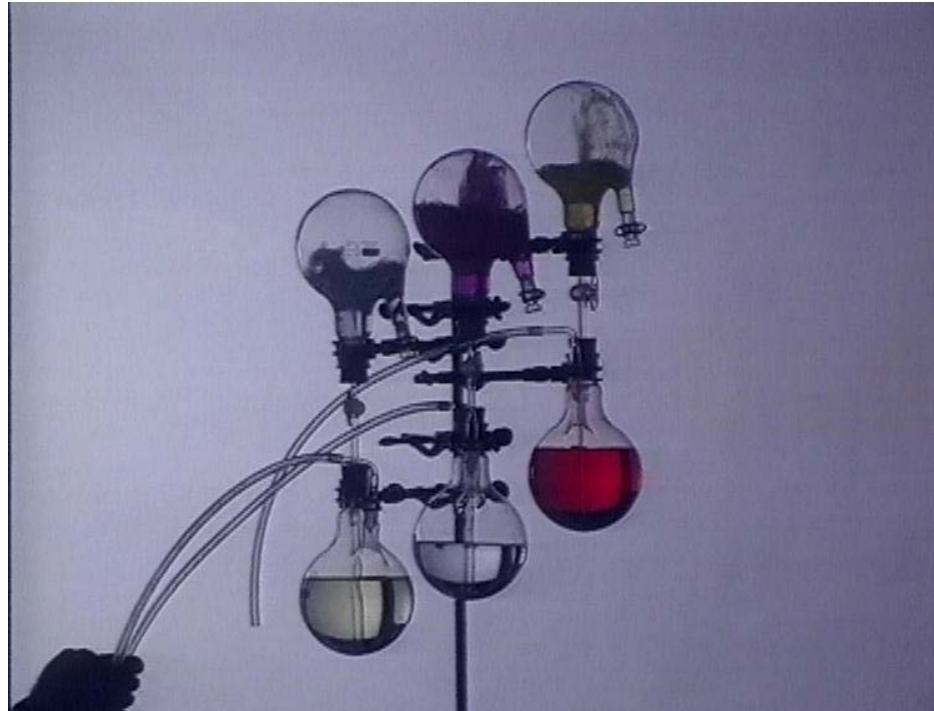
Titration of 10 ml H_3PO_4 ($c = 0.1 \text{ M}$)
with Sodium hydroxide ($c = 0.1 \text{ M}$)

Phosphoric acid: $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.12$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.21$
 $\text{pK}_{\text{a}3} = 12.67$

Buffer curves of
Phosphate

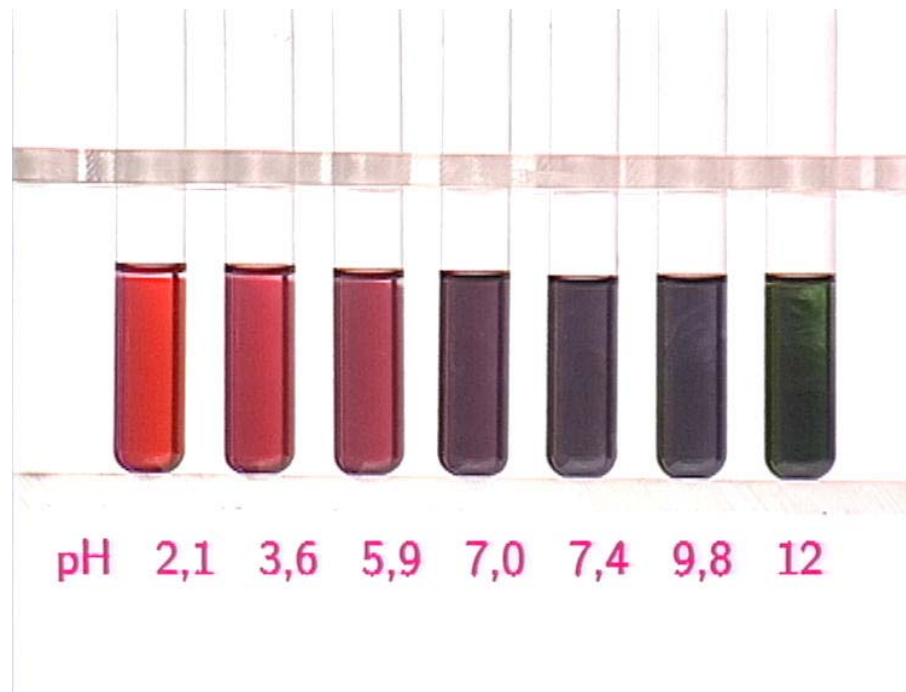


Ammoniak-Springbrunnen



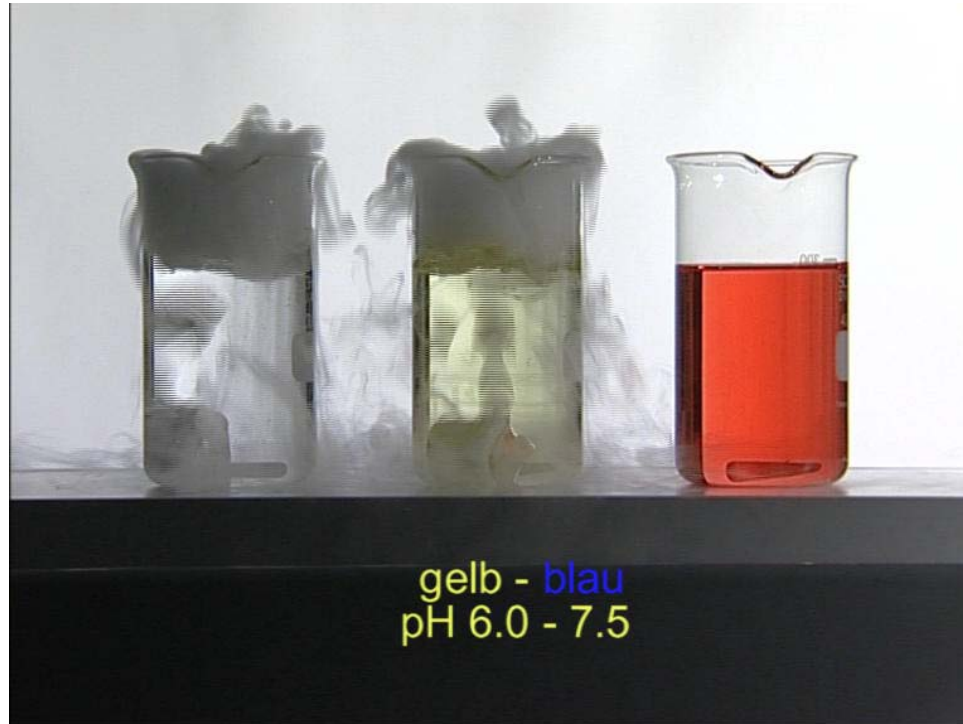
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=51>

Rotkohlsaft als pH-Indikator



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=158>

Säure-Base-Reaktion von CO_2 mit Natronlauge



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=30>