

# 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.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , aber:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$  ?

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).

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$

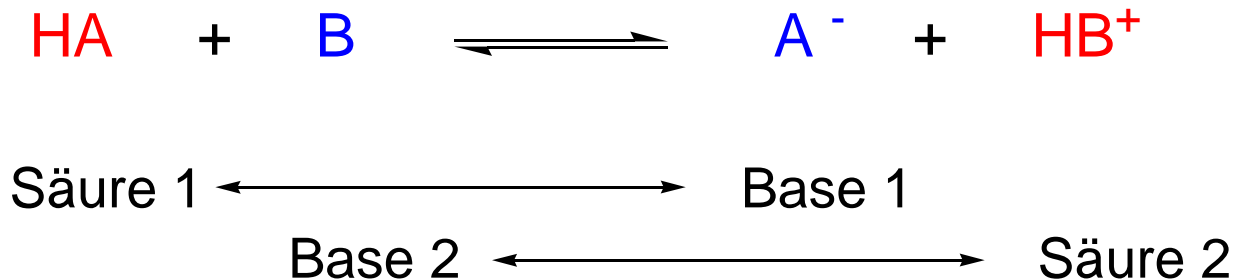
Neutralisation:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

# Das Konzept von Brönsted und Lowry

Eine Säure ist ein Protonen-Donator.

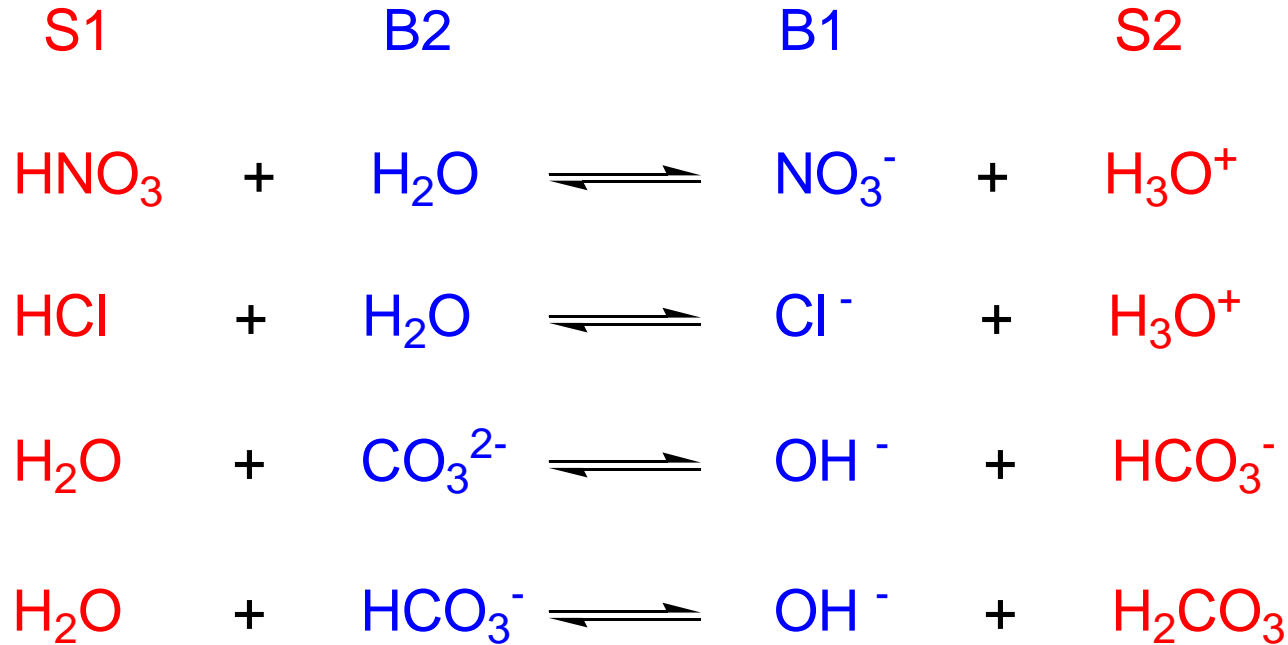
Eine Base ist ein Protonen-Akzeptor.

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

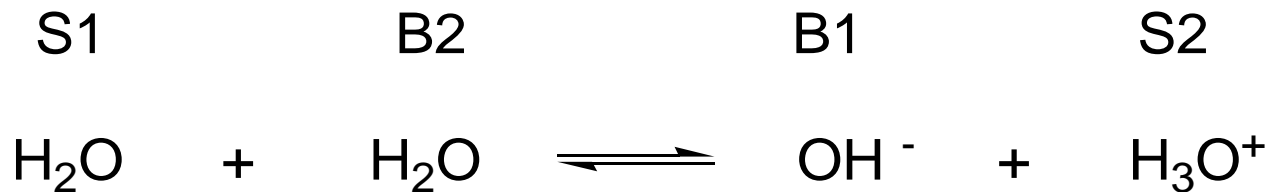


Wasser und Hydrogencarbonat können sowohl als **Säure** als auch als **Base** reagieren. Diese Eigenschaft wird als **Amphoterie** bezeichnet.

# 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  immer gleich.

Daher gilt bei  $25^\circ\text{C}$ :

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

und

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

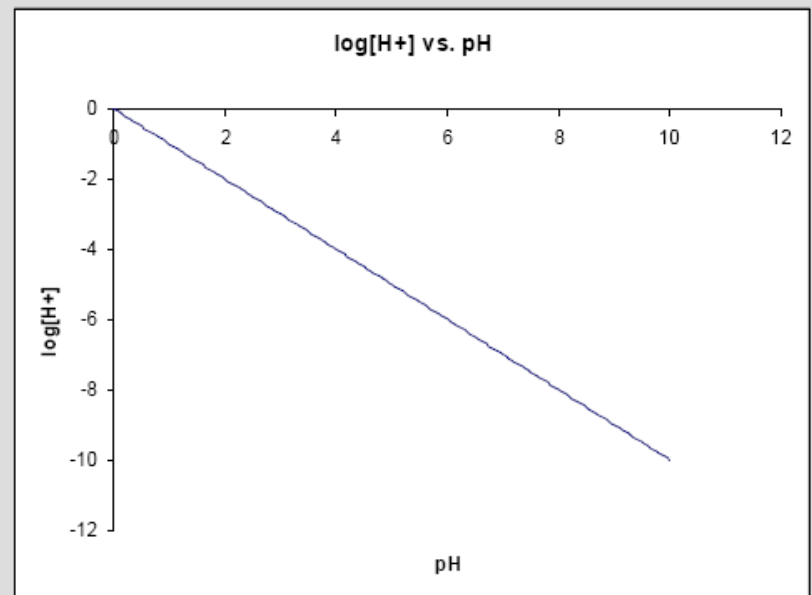
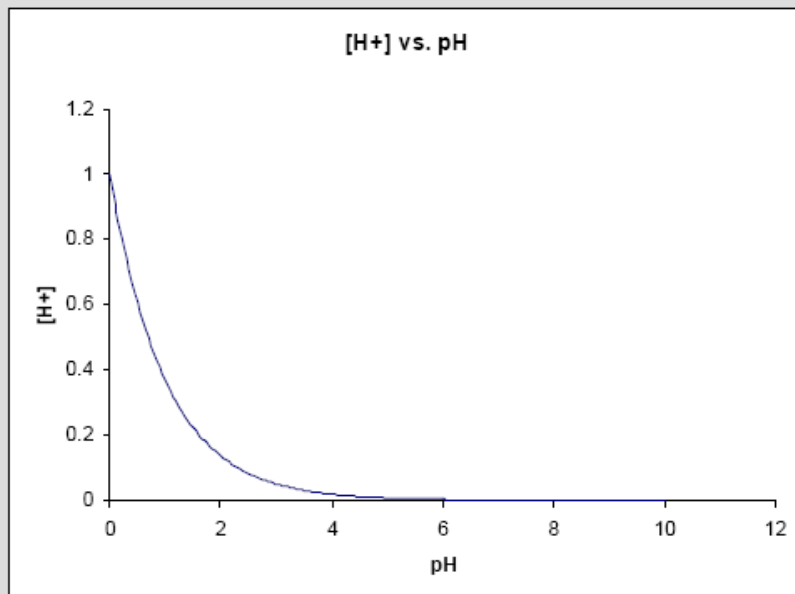
# Die pH-Skala

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

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



# Halb- und doppelt-logarithmische Darstellung



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

pH < 7: saure Lösung

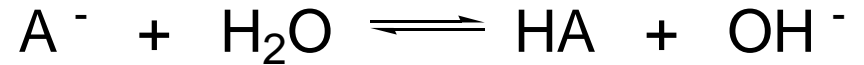
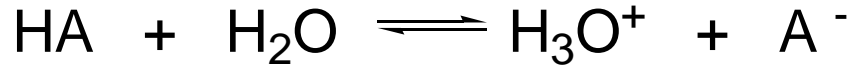
pH > 7: basische oder alkalische Lösung

In wässrigen Lösungen gilt:

$$\text{p}K_{\text{w}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

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

# Stärke von Säuren und Basen



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

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

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

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

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).

$$K_a \cdot K_b = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$$

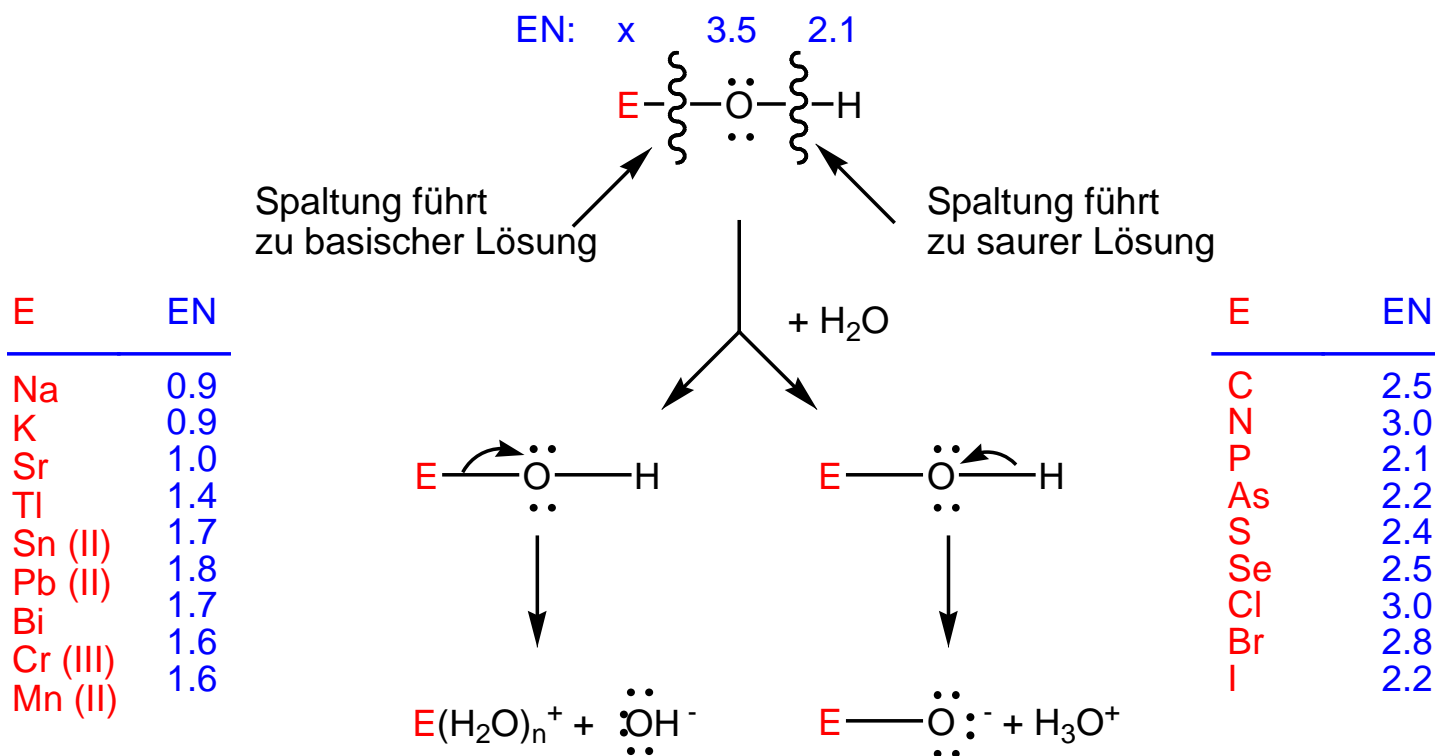
Für korrespondierende Säure-Base-Paare gilt:

$$pK_a + pK_b = 14$$

# Säurestärke von Elementwasserstoff-Verbindungen

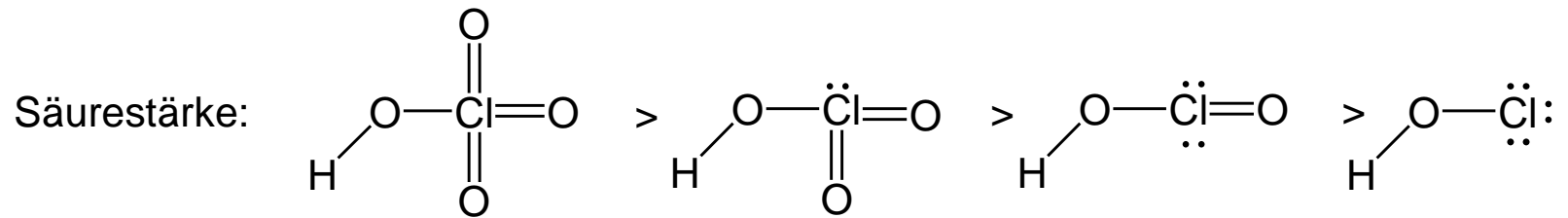
Säurestärke:	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	<	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ :\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	<	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	<	$\text{H}-\ddot{\text{F}}:$
EN: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

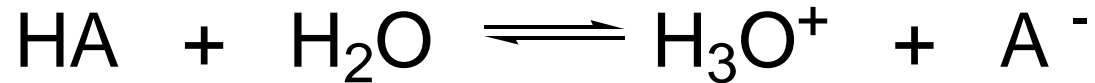
- 10

- 2.7

1.97

7.54

## Henderson-Hasselbalch-Gleichung



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

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



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

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

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

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

# Bedeutung der Hendersen-Hasselbalch-Gleichung

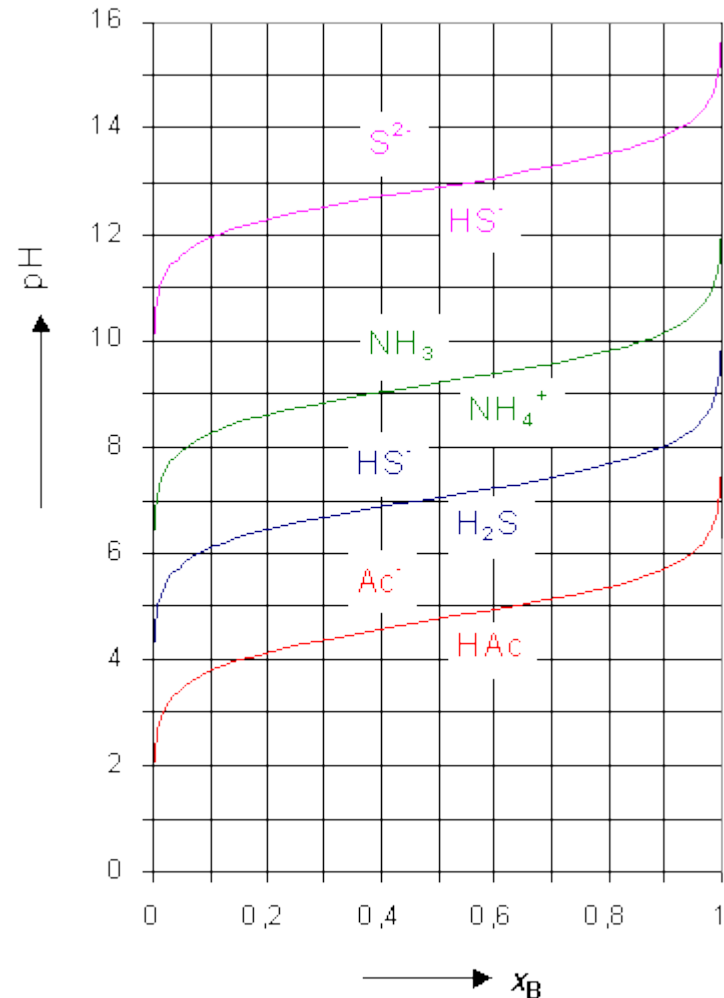
- Bei bekanntem pH-Wert kann man das Konzentrationsverhältnis von Säure HA und konjugierter Base A<sup>-</sup> berechnen.
- Bei  $\text{pH} = \text{pK}_a$  ist  $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$ .
- Ist  $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$ , so ist der pH gleich dem pKa der Säure. Dieser pH-Wert ist der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

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

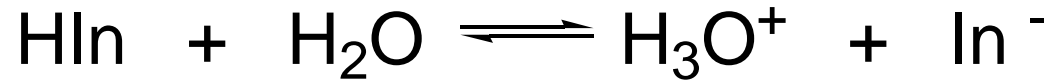
# Pufferkurven

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

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



## Indikatorgleichgewichte



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

Für den Farbumschlagpunkt gilt:

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

# Dissoziation sehr starker Säuren und Basen



Konzentration der Säure HA:  $c_a$



Konzentration der Base B:  $c_b$

Im Gleichgewicht gilt:

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

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

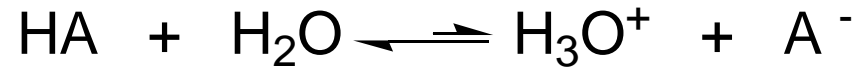
$$\text{pH} = -\log c_a^\bullet$$

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

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

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

## Dissoziation einer schwachen Säure HA



Konzentration der Säure HA:  $c_0$

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

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

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

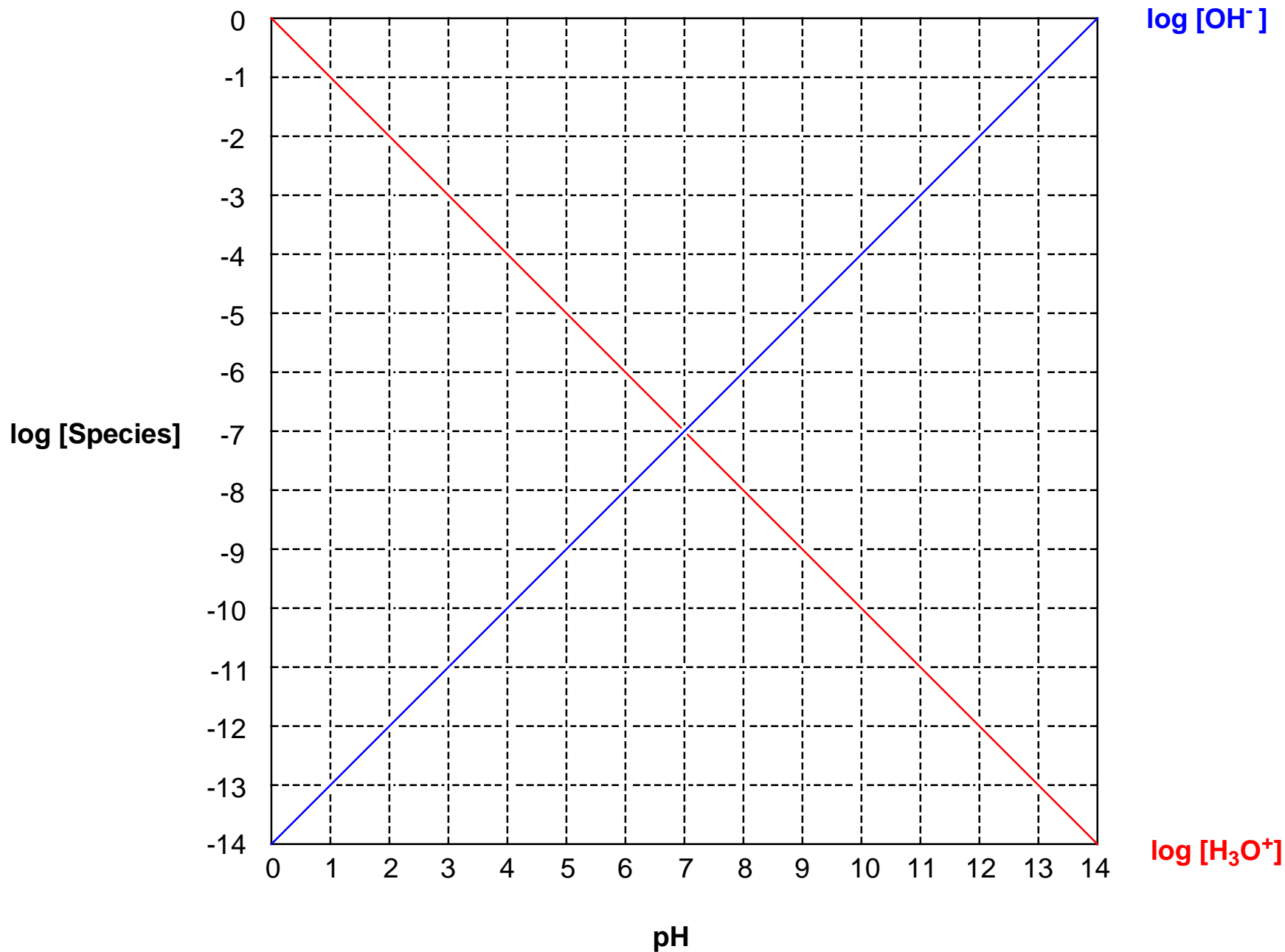
$$K_a = \frac{X^2}{c_0 - X}$$

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

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

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

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





HAc, 0.01 mol/l  
 $pK_a$ : 4.75

log [Species]



log [OH<sup>-</sup>]

log [Ac<sup>-</sup>]

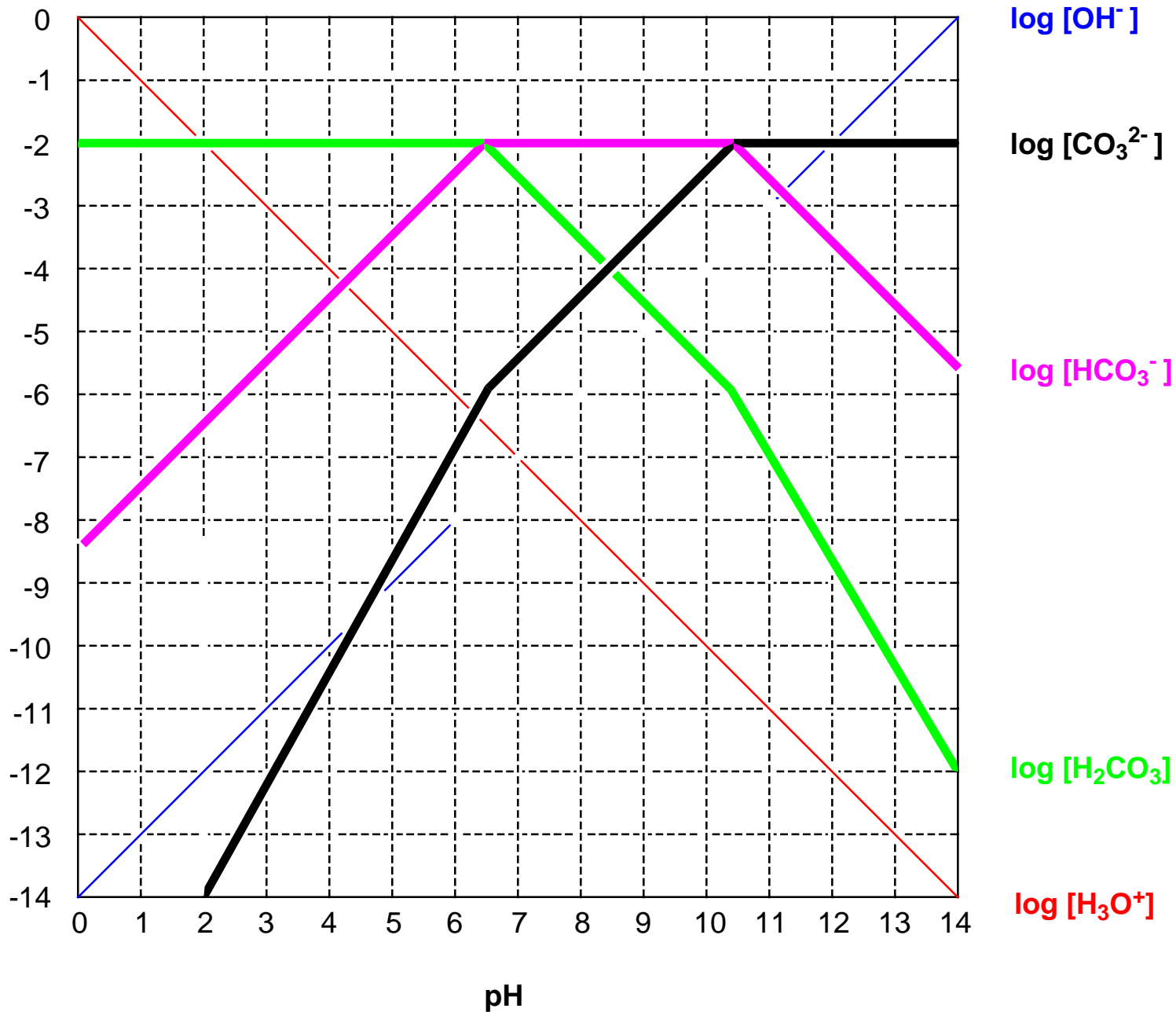
log [HAc]

log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]

pH

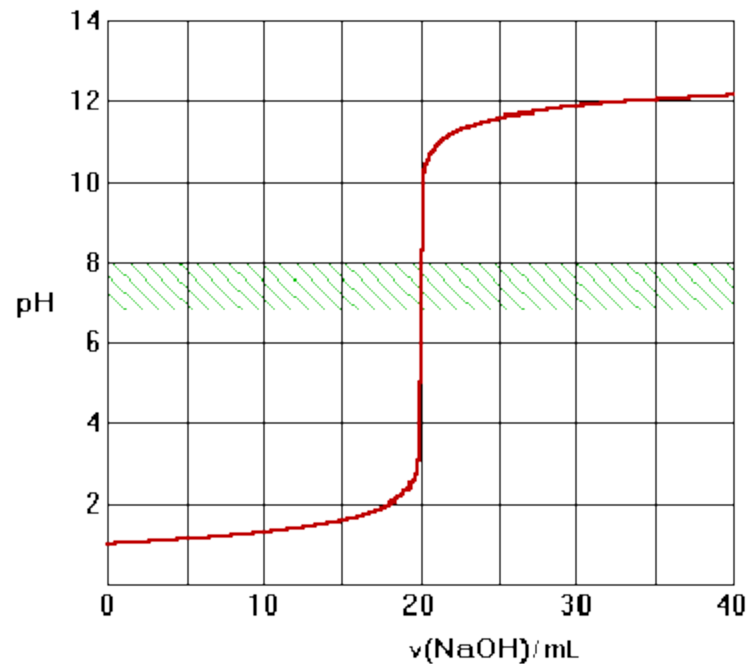
$\text{H}_2\text{CO}_3$ , 0.01 mol/l  
 $\text{pK}_{\text{a}1}$ : 6.3  
 $\text{pK}_{\text{a}2}$ : 10.3

log [Species]



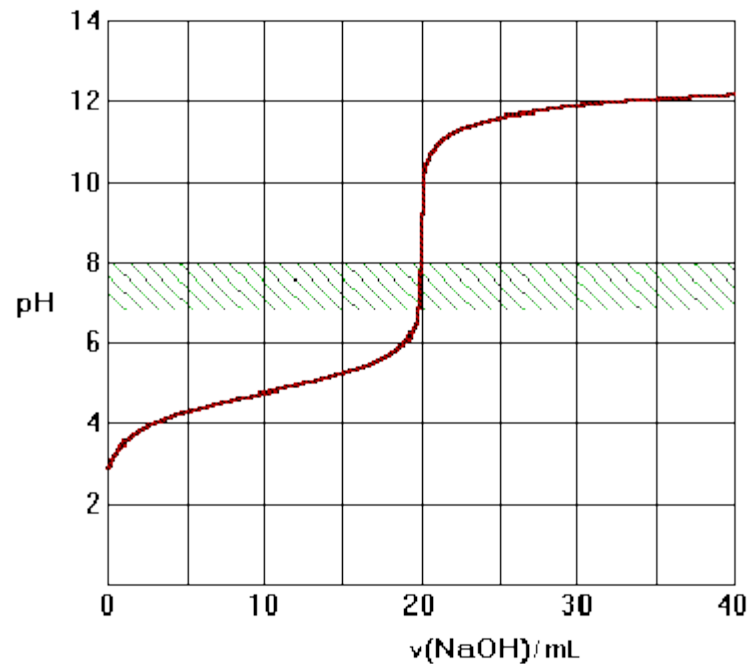
# Titration einer starken Säure mit einer starken Base

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

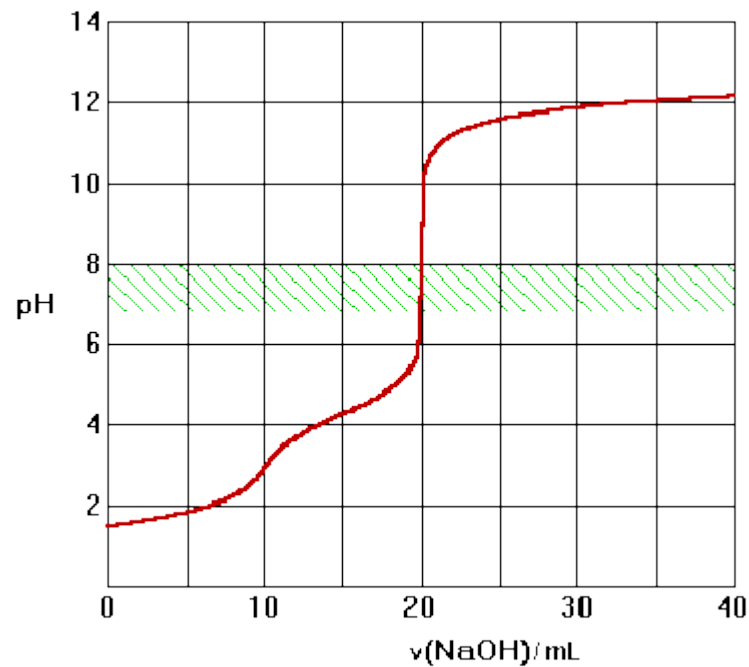
Titration von 20 ml Essigsäure ( $c = 0.1 \text{ M}$ ) mit Natronlauge ( $c = 0.1 \text{ M}$ )



# Mehrstufige Titrationskurven

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

Oxalsäure:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.23$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.19$

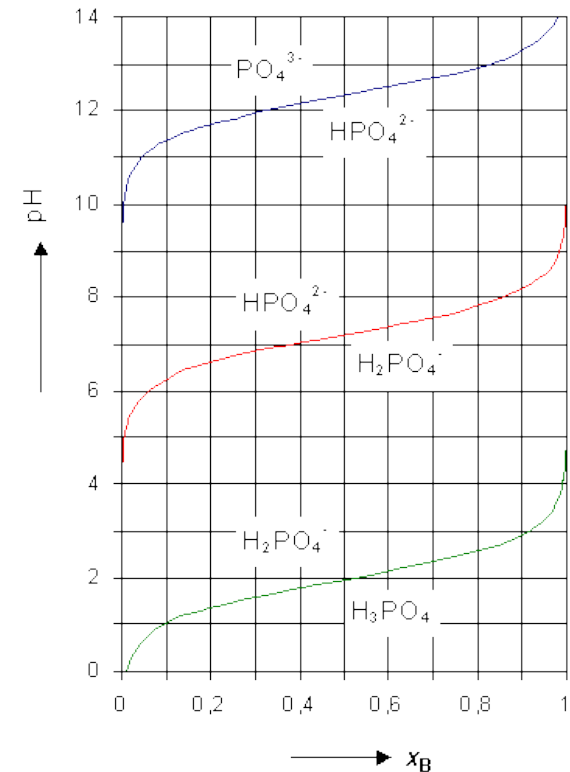
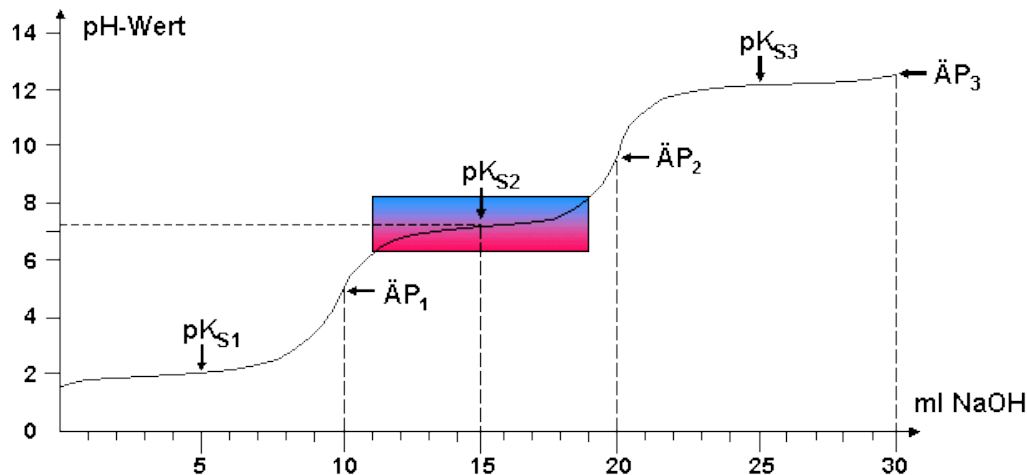


# Titration curve and Buffer curves of Phosphoric acid

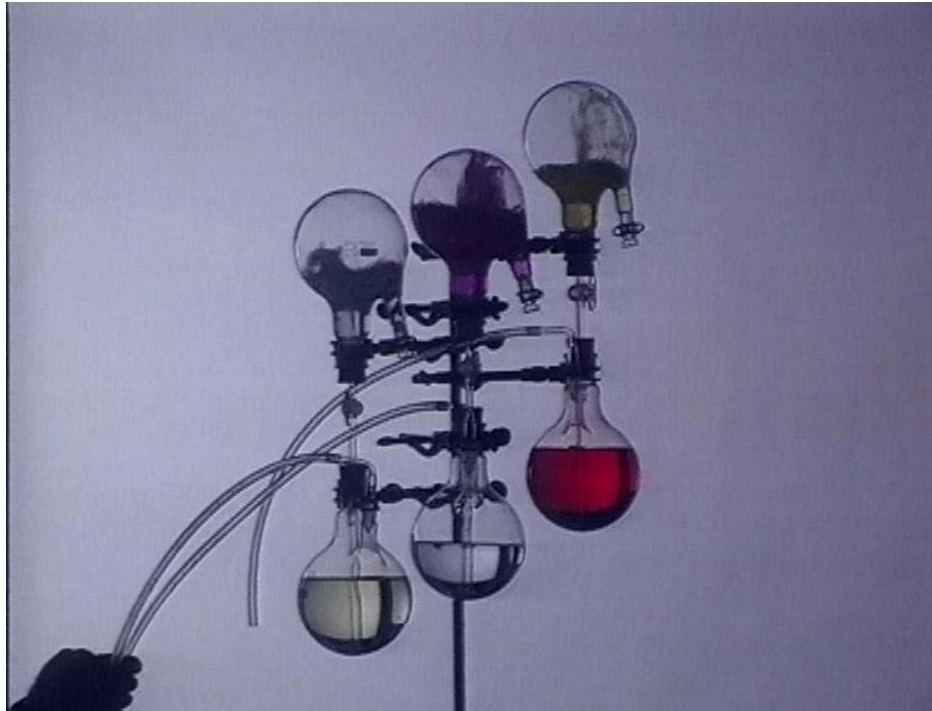
Titration of 10 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $c = 0.1 \text{ M}$ )  
with Sodium hydroxide ( $c = 0.1 \text{ M}$ )

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 the  
Phosphate

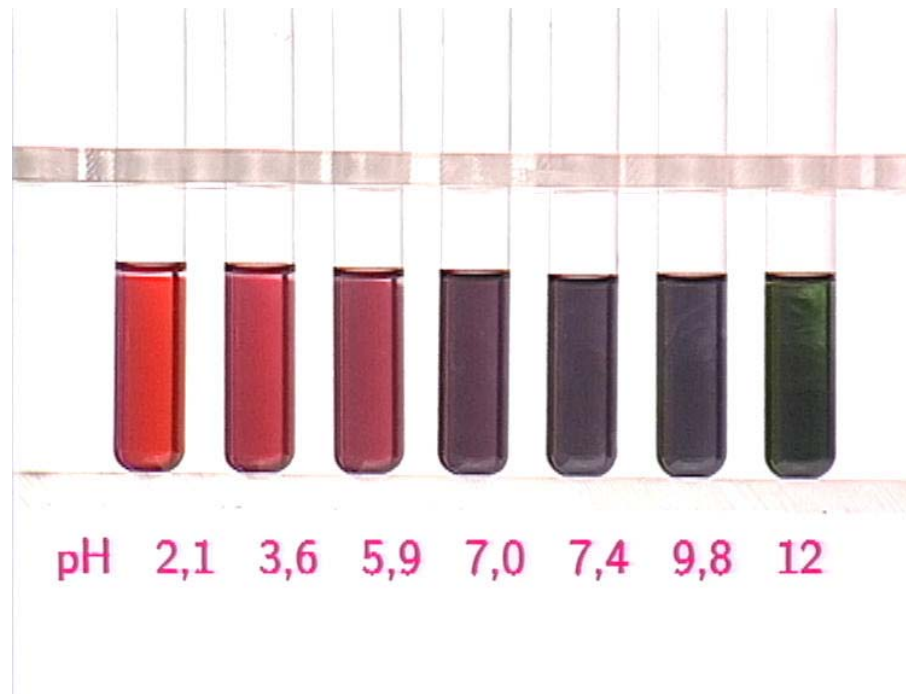


# Ammoniak-Springbrunnen



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

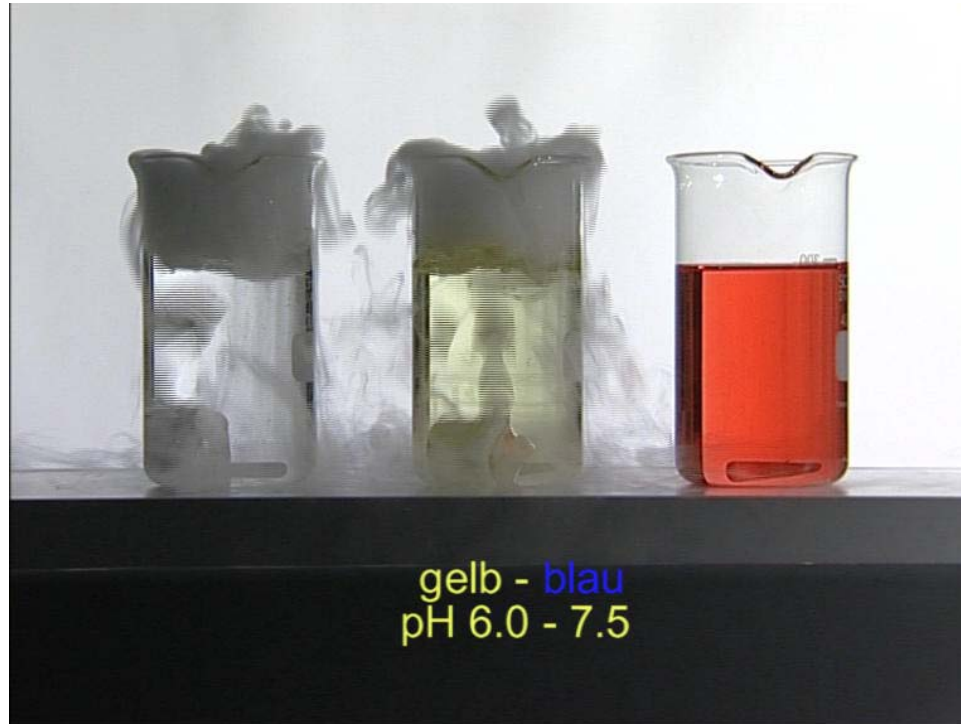
# Rotkohlsaft als pH-Indikator



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



# Säure-Base-Reaktion von $\text{CO}_2$ mit Natronlauge



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