

SÄURE UND BASEN

Säure und Basen nach Brønsted

Definition

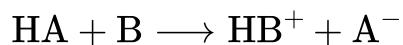
Teilchen, die bei Reaktionen Protonen (H^+ -Ionen) abgeben nennt man Säuren. Säuren sind Protonendonatoren. Teilchen die bei Reaktionen Protonen aufnehmen nennt man Basen. Basen sind Protonenakzeptoren.

Säure - Base - Reaktionen

Eine chemische Reaktionen bei der ein Proton von einer Säure auf eine Base übertragen wird bezeichnet man als Säure-Base-Reaktion oder Protolyse (Protonenübertragungsreaktion)

Korrespondierende Säure-Base-Paare

Eine Säure HA wird in einer Säure-Base-Reaktion zur Base A^- , die Base B wird dabei zur Säure HB^+ . HA/A^- und HB^+/B bilden jeweils ein korrespondierendes Säure-Base-Paar.



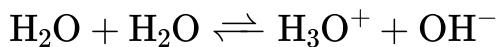
Ampholyte

Ampholyte sind Teilchen, die je nach Reaktionspartner entweder als Brønsted-Säure oder als Brønsted-Base reagieren können.

Autoprotolyse des Wassers

Den Protonenübergang zwischen zwei Wassermolekülen bezeichnet man als Autoprotolyse des Wassers. Es entstehen Oxoniumionen und Hydroxidionen.

Reaktionsgleichung



$$K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_W = \overbrace{K}^{konstant} \cdot \overbrace{c^2(\text{H}_2\text{O})}^{konstant} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Ionenprodukt des Wassers

Das Produkt $K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ bezeichnet man als Ionenprodukt des Wassers. Der Wert von K_W ist abhängig von der Temperatur. Bei 25°C hat das Ionenprodukt einen Wert von $K_W = 1,00 \cdot 10^{14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$

Im reinen Wasser bei 25°C betragen die Ionenkonzentrationen

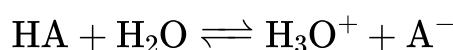
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Wässrige Lösungen von Säuren und Basen

Auch in verdünnten wässrigen Lösungen gilt noch die Beziehung für das Ionenprodukt

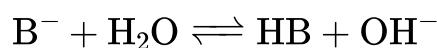
$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

1. Säuren reagieren mit Wasser unter Bildung von Oxoniumionen



Nimmt $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ durch Zugabe einer Säure zu, so wird $c(\text{OH}^-)$ kleiner bis das Produkt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ wieder einen Wert von $10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$ erreicht (bei 25°C) Jetzt ist $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ größer als $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(\text{OH}^-)$ kleiner als $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

2. Basen reagieren mit Wasser unter Bildung von Hydroxidionen



Nimmt $c(\text{OH}^-)$ durch Zugabe einer Base zu, so wird $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kleiner bis das Produkt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ wieder einen Wert von $10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$ erreicht (bei 25°C) Jetzt ist $c(\text{OH}^-)$ größer als $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kleiner als $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Jede wässrige Lösung enthält sowohl Oxoniumionen als auch Hydroxidionen, nur in wechselnden Verhältnissen.

1. neutrale Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-)$
2. saure Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-)$
3. alkalische Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+) < c(\text{OH}^-)$

In jedem Fall gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

pH - Wert

Definition

Der pH-Wert ist ein Maß für die Stoffmengenkonzentration an Oxoniumionen in einer wässrigen Lösung.

$$\text{pH} = -\log [c(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

oder

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

pOH - Wert

Bemerkung

In alkalischen Lösungen wird oft der pOH-Wert benutzt:

$$p\text{OH} = -\log [c(\text{OH}^-)]$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-p\text{OH}}$$

Zusammenhang zwischen pH und pOH

Der Zusammenhang zwischen pH und pOH kann aus dem Ionenprodukt des Wassers hergeleitet werden:

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

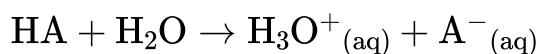
Bei 25°C :

$$pK_W = -\log(K_W) = -\log(10^{-14}) = 14$$

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

Starke Säure

Starke Säuren sind in wässriger Lösung (fast) vollständig dissoziiert.

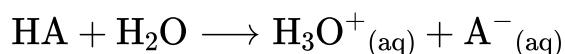


Für einprotonige Säuren:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \simeq c_0(\text{HA}) \text{ und } c(\text{HA}) \simeq 0$$

Schwache Säure

Schwache Säuren sind in wässriger Lösung nur unvollständig dissoziiert. Die Dissoziation ist eine Gleichgewichtsreaktion.



Für einprotonige Säuren:

$$c(\text{HA}) \simeq c_0(\text{HA}) \text{ und } c(\text{H}_3\text{O}^+) \ll c_0(\text{HA})$$

(Sehr) starke einprotonige Säure

$$pK_S < 0$$

Das Gleichgewicht liegt stark auf der rechten Seite: die Protolyse verläuft (fast) vollständig. $c(\text{H}_3\text{O}^+) \simeq c_0(\text{HA})$.

Daraus folgt

$$pH = -\log [c(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

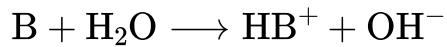
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \simeq c_0(\text{HA})$$

pH-Wert einer Lösung einer starken Säure

$$pH = -\log [c_0(\text{HA})]$$

(Sehr) starke einprotonige Base

$$pK_B < 0$$



Das Gleichgewicht liegt stark auf der rechten Seite: die Protolyse verläuft (fast) vollständig. $c(\text{OH}^-) \simeq c_0(\text{B})$.

Daraus folgt

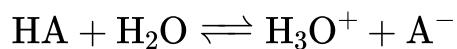
$$pOH = -\log[c_0(\text{B})]$$

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

$$pH = 14 + \log[c_0(\text{B})]$$

Schwache einprotonige Säure

$$(pK_S > 0)$$



Die Dissoziation ist eine Gleichgewichtsreaktion:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (1)$$

Hypothesen

- Das Gleichgewicht ist stark nach links verschoben; Die Konzentrationsänderung der Säure durch die Protolyse ist vernachlässigbar klein.

$$c(\text{HA}) \simeq c_0(\text{HA}) \quad (2)$$

- Die Oxonium-Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers können vernachlässigt werden

$$c(\text{A}^-) \simeq c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3)$$

$$(2), (3) \rightarrow (1)$$

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \overbrace{c(\text{A}^-)}^{\simeq c(\text{H}_3\text{O}^+)} }{\underbrace{c(\text{HA})}_{\simeq c_0(\text{HA})}} \\ &\Leftrightarrow K_S \simeq \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA})} \\ &\Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HA})} \\ &\Leftrightarrow \text{pH} = -\log \left\{ [K_S \cdot c_0(\text{HA})]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ &\Leftrightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log [K_S \cdot c_0(\text{HA})] \\ &\Leftrightarrow \text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_S) - \frac{1}{2} \log[c_0(\text{HA})] \\ &\Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \{ pK_S - \log [c_0(\text{HA})] \} \end{aligned}$$

pH - Wert einer Lösung einer schwachen Säure

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [pK_S - \log (c_0(\text{HA}))]$$

Schwache einprotonige Base

Nach gleichen Überlegungen wie bei der vorherigen Herleitung:

$$p\text{OH} = \frac{1}{2}[pK_B - \log(c_0(B))]$$

oder:

$$p\text{H} = 14 - \frac{1}{2}[pK_B - \log(c_0(B))]$$

Säure und Base Reaktionen in wässrigen Salzlösungen

- Teilchen, die fast keinen oder wenigen Einfluss auf den Charakter einer Lösung haben sind zum Beispiel:
 - die Kationen von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen:
 $\text{Na}^+; \text{K}^+; \text{Ca}^{2+}; \dots$
 - die Anionen von starken und einprotonigen Säuren:
 $\text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{I}^-; \text{NO}_3^-; \text{ClO}_4^-; \text{SO}_4^-$
- Der Charakter der Lösung wird durch das Teilchen mit dem kleineren pK -Wert bestimmt.
- Bei Ampholyten bestimmt die Funktion mit dem niedrigen pK -Wert den Charakter des Teilchens.

Pufferlösungen

Pufferlösungen sind Lösungen deren $p\text{H}$ -Wert sich bei Zugabe einer Säure oder Base nur sehr wenig verändert.

Pufferlösungen enthalten sowohl eine schwache Säure als auch eine schwache Base. Häufig verwendet man korrespondierende Säure-Base-Paare HA/A^- .

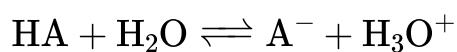
Die schwache Säure im Gemisch dient zum Abfangen von Hydroxidionen, die

schwache Base dient zum Auffangen von Oxoniumionen.

Werden der Pufferlösung Oxoniumionen oder Hydroxidionen zugegeben, so sammeln sich diese nicht in der Lösung an (was einer starke Veränderung des pH-Werts bewirken würde), sondern sie werden durch Gleichgewichtsverschiebung der Protolysereaktion der schwachen Säure/Base zum größten Teil aufgebraucht.

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Protolysereaktion der schwachen Säure HA mit Wasser:



Die Säurekonstante der schwachen Säure beträgt:

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

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) &= K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \\ \Leftrightarrow -\log(c(\text{H}_3\text{O}^+)) &= -\log \left(K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \right) \\ \Leftrightarrow \text{pH} &= -\log(K_S) \cdot -\log \left(\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \right) \\ &= pK_S - \log \left(\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \right) \\ &= pK_S + \log \left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right) \end{aligned}$$

$\text{pH} < pK_S$	$c(\text{HA}) > c(\text{A}^-)$	In der Lösung liegt überwiegend die korrespondierende Säure HA
--------------------	--------------------------------	--

		vor.
$pH = pK_S$	$c(HA) = c(A^-)$	Der Stoff liegt jeweils zur Hälfte in Form der Säure und der korrespondierenden Base vor.
$pH > pK_S$	$c(HA) < c(A^-)$	In der Lösung liegt überwiegend die korrespondierende Base A^- vor.

Henderson-Hasselbalch-Gleichung mit Soffmengen

$$pH = pK_S + \log \left(\frac{c(A^-)}{c(HA)} \right)$$

mit $c = \frac{n}{V_{Lösung}}$

$$\begin{aligned} &= pK_S + \log \left(\frac{\frac{n(A^-)}{V_{Lösung}}}{\frac{n(HA)}{V_{Lösung}}} \right) \\ &= pK_S + \log \left(\frac{n(A^-)}{n(HA)} \right) \end{aligned}$$

Säure-Base-Titration

Wortschatz

1. Titration oder auch Maßanalyse

Verfahren zum Ermitteln der Konzentration einer Lösung unbekannter Konzentration.

2. Probelösung

Lösung deren Konzentration man ermitteln möchte.

3. Maßlösung

Lösung bekannter Konzentration.

4. Äquivalenzpunkt

im Äquivalenzpunkt haben die Säure und die Base im stöchiometrischen Verhältnis miteinander reagiert. Das Reaktionsgemisch muss am Äquivalenzpunkt nicht zwingend neutral sein.

5. Berechnungen

Aus dem Volumen an Maßlösung am Äquivalenzpunkt kann die Anfangskonzentration der Probelösung berechnet werden.

6. Titrationskurve

Grafische Darstellung des pH-Werts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen an Maßlösungen

7. Neutralpunkt

Am Neutralpunkt ist das Reaktionsgemisch neutral; der pH-Wert beträgt 7.

Äquivalenzpunkt

Der Wendepunkt der Titrationskurve gibt den Äquivalenzpunkt der Titration an. Am Wendepunkt ändert der Graph sein Krümmungsverhalten, geht also zum Beispiel von einer Rechts-in eine Links-kurve über.

Der Wendepunkt liegt in der Mitte des pH-Sprungs. Er kann über die 3-Geraden-Methode oder über die Tangentenmethode grafisch ermittelt werden.

Je nach Art der Probelösung oder Maßlösung kann die Lösung am Äquivalenzpunkt sauer, neutral oder alkalisch sein.

Halbäquivalenzpunkt

Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base kann am Halbäquivalenzpunkt der pK_S -Wert der Säure ermittelt werden:

Am Halbäquivalenzpunkt haben genau die Hälfte aller Säuremoleküle, die zu Anfang in der Lösung waren, reagiert. Bei dieser Reaktion wurden sie in die korrespondierende Base umgewandelt.

$$n(\text{HA}) = n(\text{A}^-)$$

weil: $\text{pH} = pK_S + \underbrace{\log\left(\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}\right)}_{\rightarrow 0}$

$$\text{pH} = pK_S$$

Am Halbäquivalenzpunkt folgt also:

$$\text{pH} = pK_S$$

$$c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$$

Schlussfolgerung

- Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base ist der pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt gleich dem pK_S der Säure.
- Bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure ist der pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt gleich dem pK_S der korrespondierenden Säure.