

Grundlagen der Chemie

Säuren und Basen (2)

Prof. Annie Powell

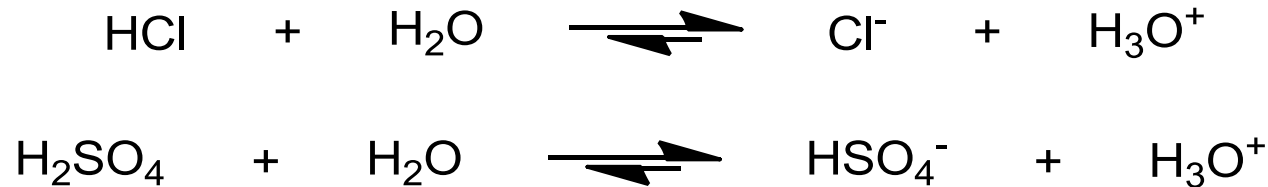
Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



pH-Wert von Säuren in Wasser

1. Starke Säuren

- Das Protolysegleichgewicht einer starken Säure ($pK_S < 0$) wie HCl oder H_2SO_4 liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite:



- Praktisch alle Säuremoleküle protonieren H_2O zu H_3O^+ .
- Pro HCl- bzw. H_2SO_4 - Molekül entsteht ein H_3O^+ -Ion.
- Die H_3O^+ -Konzentration ist daher gleich der Gesamtkonzentration **C** der Säure.

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Für den pH-Wert gilt:

$$pH = -\log_{10} C$$

- z.B. der pH-Wert einer HCl-Lösung der Konzentration 0,1 mol l⁻¹ beträgt:

$$pH = -\log_{10} 0,1 = 1$$

- und für eine HClO₄-Lösung der Konzentration 0,5 mol l⁻¹:

$$pH = -\log_{10} 0,5 = 0,3$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

2. Schwache Säuren

- Für eine schwache Säure ($pK_S > 0$) liegt das Protolysegleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. z.B. für Essigsäure ($pK_S = 4,76$):



- Hier wird die Abkürzung HAc für CH_3COOH geschrieben.

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

- Als Folge des Protolysegleichgewichts liegen gleiche molare Mengen H_3O^+ und Ac^- vor:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Nach Einsetzung ergibt sich:

$$K_s = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[HAc]} = 1,8 * 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Die Konzentration an unprotolysierter Säure entspricht ungefähr der Gesamtkonzentration **C** der Säure. Also, wegen der kleinen Protolysekonstante gilt:

$$[HAc] = C$$

- Diese Vereinfachung führt zu keinem nennenswerten Fehler für Säure mit $pK_s > 3$

$$[H_3O^+]^2 = [HAc] * K_s = C * K_s$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{C * K_s}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_s - \log_{10} C)$$

pH-Wert von Säuren in Wasser

- Der pH-Wert einer Essigsäurelösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10} C) = \frac{1}{2} * (4,74 - (-1)) = 2,87$$

- Der pH-Wert der Essigsäurelösung ist größer als der einer gleichkonzentrierten Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung ($pH = 1$). Der um etwa 2 pH-Einheiten größere Wert bei der Essigsäure bedeutet eine H_3O^+ -Ionenkonzentration, die etwa das 10^{-2} -fache, also 1/100 von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bei den starken Säuren beträgt. Die Essigsäure ist bei einer Gesamtkonzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ nur zu etwa 1 % deprotoniert.
- Mit wachsender Verdünnung steigt der Protolysegrad einer schwachen Säure, um bei unendlicher Verdünnung den Wert für starke Säuren zu erreichen.

pH-Wert von Säuren in Wasser

- vgl die pH-Werte von Säuren der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$:

- Starke Säuren:
$$pH = -\log_{10} C = -\log_{10} 10^{-3} = 3$$

- Essigsäure:
$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10} C) = \frac{1}{2} * (4,74 - (-3)) = 3,9$$

- Bei dieser größeren Verdünnung von $1/1000 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt der Unterschied der pH-Werte nur noch ≈ 1 Einheit, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ beträgt nun bei Essigsäure $\approx 1/10$, entsprechend einer Protolyse von $\approx 10 \%$ der Essigsäuremoleküle.

- Bei dieser größeren Verdünnung von $1/1000 \text{ mol l}^{-1}$ beträgt der Unterschied der pH-Werte nur noch ≈ 1 Einheit, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ beträgt nun bei Essigsäure $\approx 1/10$, entsprechend einer Protolyse von $\approx 10 \%$ der Essigsäuremoleküle.

Mehrprotonige Säuren

- Mehrprotonige Säuren enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoff-Atom pro Molekül, z.B. Schwefelsäure H_2SO_4 und Phosphorsäure H_3PO_4 . Sie dissoziieren schrittweise, jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante mit K_{S1} , K_{S2} , ..., K_{SN} bezeichnet mit der Abfolge der Zahlenwerte: $K_{S1} > K_{S2} > \dots > K_{SN}$
- Das erste Proton wird am leichtesten abgegeben, die Abtrennung des zweiten Protons von dem negativ geladenen Ion geht weniger leicht und noch schwieriger wird die Abtrennung von weiteren Protonen von mehrfach geladenen Ionen.

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Hydroxiden wie NaOH, KOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoziieren in Wasser vollständig gemäß:



- Eine NaOH-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ enthält daher $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ OH}^-$ -Ionen. Mit $pOH = -\log_{10}[\text{OH}^-]$ und $pH + pOH = 14$ ergibt sich:

$$pOH = -\log_{10} 0,1 = 1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$$

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Analog für eine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung der Konzentration $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ wegen der Bildung von 2 OH^- -Ionen aus einer Formeleinheit:

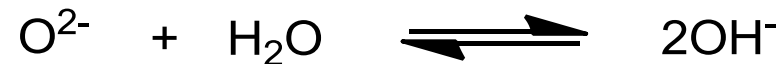
$$[\text{OH}^-] = 0,002 \text{ mol l}^{-1}$$

$$pOH = -\log_{10} 0,002 = 2,7$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,7 = 11,3$$

pH-Wert von Hydroxiden und Oxiden in Wasser

- Bei der Auflösung von Oxiden in Wasser findet die folgende Protolyse statt:



- z.B. das “Löschen” (Umsetzen mit Wasser) von gebranntem Kalk:



- Beim Auflösen von 0,001 mol CaO in 1 l Wasser ergibt sich also eine Lösung mit dem gleichen pH-Wert wie bei der Ca(OH)₂-Lösung.

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

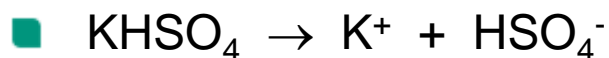
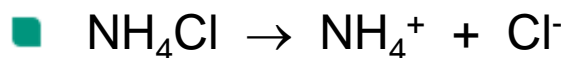
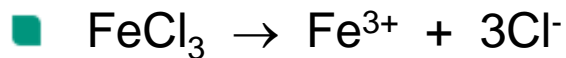
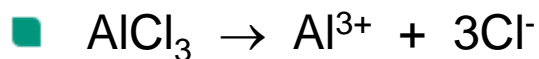
- In einer wässrigen Lösung von NaOH liegen $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ - und OH^- -Ionen vor. Hydratisierte Kationen – vor allem Kationen mit einem Metall höherer Ladung – können aber auch als Protonendonatoren wirken, wenn sie mit Wasser als Base Protolysegleichgewichte der Art



bilden. Der pH-Wert wird hierdurch erniedrigt.

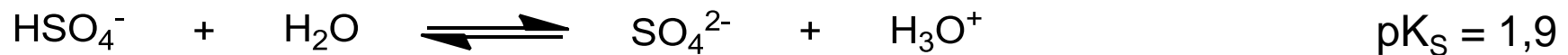
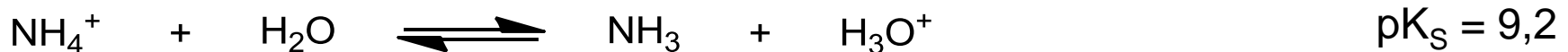
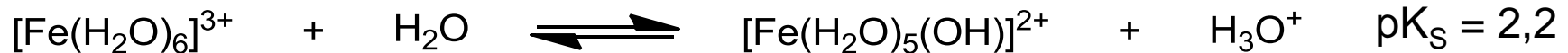
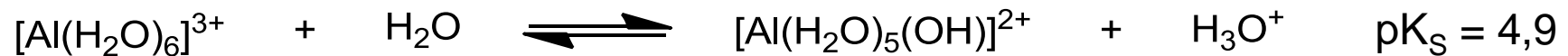
1. Salze mit schwach sauer reagierendem Kation oder Anion

■ Salze wie AlCl_3 , FeCl_3 , NH_4Cl oder KHSO_4 dissoziieren in Wasser:



Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Hydratisierte K^+ - und Cl^- -Ionen sind so schwach sauer bzw. basisch, dass deren Protolyse den pH-Wert der Lösung praktisch nicht beeinflusst. Die übrigen Ionen sind in hydratisierter Form schwache Brønsted-Säuren, die entsprechend ihrem pK_S -Wert Wasser zu H_3O^+ protonieren können:



Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Der pH-Wert der Lösungen errechnet sich auf die gleiche Weise wie bei schwachen Säuren:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \log_{10}C)$$

- Für Lösungen der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich:

- AlCl_3 $pH = \frac{1}{2}(4,9 - (-1)) = 3,0$

- FeCl_3 $pH = \frac{1}{2}(2,2 - (-1)) = 1,6$

- NH_4Cl $pH = \frac{1}{2}(9,2 - (-1)) = 5,1$

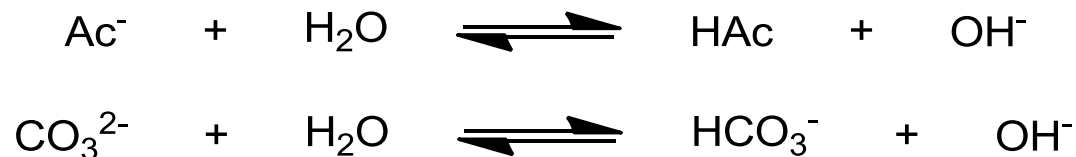
- KHSO_4 $pH = \frac{1}{2}(1,9 - (-1)) = 1,5$

- Die Werte für FeCl_3 und KHSO_4 sind mit einem größeren Fehler behaftet, da die pK_S -Werte schon so klein sind, dass die Näherung „schwache Säure“ nicht voll zulässig ist.

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

2. Salze mit schwach basisch reagierendem Anion

- Lösungen von Salzen wie Natriumacetat, NaAc, oder Natriumcarbonat (Soda), Na_2CO_3 , weisen pH-Werte im basischen Bereich auf. Die folgenden Protolyse-Gleichgewichte sind dabei wichtig:



- Hier können wir eine Basekonstante, analog der Säurekonstante, definieren:

Acetat:

$$K_B = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

Carbonat:

$$K_B = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Analog gilt weiter:

$$pK_B = -\log_{10} K_B$$

- pK_B –Werte sind selten tabelliert, da sie aus dem pK_S -Wert der konjugierten Säure leicht errechnet werden können. Für ein konjugiertes Säure-Base-Paar HA/A^- gilt:

$$K_{S, HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_{B, A} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

- Multipliziert ergibt:

$$K_{S, HA} * K_{B, A} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} * \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

- Also:

$$pK_S + pK_B = 14$$

- z.B. der pK_B -Wert für Acetat:

$$pK_{B,Ac} = 14 - pK_{S,HAc} = 14 - 4,74 = 9,26$$

- Der weitere Formalismus entspricht dem Vorgehen bei schwachen Säuren, wobei für schwache Base $pK_B > 0$, für starke $pK_B < 0$.

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \log_{10} C)$$

Protonenübertragungen beim Lösen von Salzen

z.B. pH-Wert einer Soda-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol l}^{-1}$.

$$pK_{B, CO_3} = 14 - pK_{S, HCO_3} = 14 - 10,4 = 3,6$$

- Das Carbonat-Ion ist mit diesem Wert eine schwache Base:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10} C) = \frac{1}{2}(3,6 - (-1)) = 2,3$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,3 = 11,7$$

3. Neutralbasen

- Die für Anionbasen entwickelten Formeln gelten auch für Neutralbasen wie Ammoniak, NH_3 .

z.B. Berechnung des pH-Wertes einer wässrigen $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ Ammoniak-Lösung:

$$pK_{B, \text{NH}_3} = 14 - pK_{S, \text{NH}_4} = 14 - 9,2 = 4,8$$

- Dementsprechend ist Ammoniak eine schwache Base, es gilt:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log_{10} C) = \frac{1}{2}(4,8 - (-2)) = 3,4$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,4 = 10,6$$

Pufferlösungen und Indikatoren

- Pufferlösungen sind Gemische aus einer schwachen Säure und der konjugierten schwachen Base, HA/A⁻. Beispiele:

Puffergemisch	HA	A ⁻
HAc + NaAc	HAc	Ac ⁻
NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺ + NH ₃	HNH ₃ ⁺	NH ₃ ⁰⁻
H ₂ CO ₃ + HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻

- Puffergemische dienen dazu, den pH-Wert einer Lösung weitgehend konstant zu halten, auch wenn Säure oder Base zugefügt wird oder wenn diese im Verlauf einer chemischen Reaktion entsteht.

Pufferlösungen und Indikatoren

- Bei einem Puffergemisch werden hinzukommende H_3O^+ -Ionen die schwache Base protonieren:



- und hinzukommende OH^- -Ionen die schwache Säure deprotonieren:



- Sowohl H_3O^+ - als auch OH^- -Ionen werden vom Puffergemisch gebunden.
- Der pH-Bereich, in dem ein Puffer wirksam ist, ergibt sich aus dem K_s -Wert der Säure:

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_s * [HA]}{[A^-]} \quad pH = pK_s - \log_{10} \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Pufferlösungen und Indikatoren

- Die größte Pufferwirkung zeigt ein 1:1-Gemisch aus Säure und konjugierter Base.
- Wegen $[HA] = [A^-]$
gilt für den pH-Wert:

$$\begin{aligned} pH &= pK_S - \log_{10} \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_S - \log_{10} 1 \\ &= pK_S - 0 \end{aligned}$$

Also $pH = pK_S$.

Pufferlösungen und Indikatoren

- Wird das Verhältnis $[HA]/[A^-]$ durch Zufügung von H_3O^+ oder OH^- verändert, so ist die Änderung des pH-Wertes klein, solange der Puffer nicht erschöpft ist. In der Praxis ist der Bereich von $pK_S - 1$ bis $pK_S + 1$ der nutzbare Pufferbereich. So puffern die oben genannten Puffersysteme wirksam im Bereich von ± 1 um die folgenden pH-Werte (= pK_S -Werte der Säuren):

HAc + NaAc	4,7
$NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	7,1
$NH_4^+ + NH_3$	9,2
$H_2CO_3 + HCO_3^-$	6,5

- Der pH-Wert eines Puffergemischs ist **nicht** von der Gesamtkonzentration der Komponenten abhängig, sondern nur vom **Verhältnis** der Konzentrationen.
- Die Gesamtkonzentration bestimmt aber die **Pufferkapazität**.

Pufferkapazität - Beispiele

- Zu
- a) 1 l reinem Wasser,
 - b) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils 0,011 mol l⁻¹ HAc und NaAc
- und
- c) 1 l HAc/NaAc-Puffer mit jeweils 0,11 mol l⁻¹ HAc und NaAc

wird jeweils 1 ml konzentrierte Salzsäure (**C** = 10 mol l⁻¹) gegeben. Dies entspricht einer zugebenen Menge von 0,01 mol HCl. Wie ändern sich die pH-Werte?

- Das Protolyse-Gleichgewicht liegt praktisch auf der rechten Seite:



- Nach der HCl-Zugabe wird die Essigsäuremenge um 0,01 mol erhöht und die Acetat-Menge um 0,01 mol erniedrigt.

Pufferkapazität - Beispiele

	$\text{pH}_{\text{vorher}}$	$\text{pH}_{\text{nachher}}$	ΔpH
a)	7	$-\log_{10}C = 2,0$	5
b)	4,7	$4,7 - \log_{10}(0,021/0,001) = 3,4$	1,3
c)	4,7	$4,7 - \log_{10}(0,12/0,10) = 4,6$	0,1

Indikatoren

- Indikatoren sind Farbstoffe, die in einem charakteristischen pH-Bereich, dem ***Umschlagsbereich***, ihre Farbe verändern.

Indikator	Umschlagsbereich	Farbe im Sauren	Farbe im Basischen
Lackmus	5,0 – 8,0	rot	blau
Methylrot	4,4 – 6,2	rot	gelb
Phenolphthalein	8,2 – 10,0	farblos	violett

- Indikatoren sind farbige schwache Säuren oder Basen, deren konjugierte Formen eine andere Farbe aufweisen.



Indikatoren

- Am Umschlagspunkt liegt ein 1:1-Gemisch der beiden Formen $HInd$ und Ind^- vor. Die Puffergleichung ergibt die Beziehung zwischen dem pH-Wert des Umschlagspunktes und dem pK_S -Wert der sauren Form des Indikators:

$$pH_{Ump} = pK_{S, HInd} - \log_{10} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Für $[HInd] = [Ind^-]$ gilt:

$$pH = pK_S$$

- Wie auch bei Puffern gilt, daß in einem Bereich von ± 1 um den Umschlagspunkt das Verhältnis $[HInd] / [Ind^-]$ zwischen 10 und 0,1 variiert. So ist für den Umschlagsbereich meist ein pH-Bereich von ≈ 2 angegeben.
- Geschickt gewählte Mischungen von Indikatoren dienen als Universalindikatoren zur pH-Bestimmung bei unbekanntem wässrigen Lösungen.

Lewis-Säuren und -Basen, Komplexverbindungen

- Viele Brønsted-Basen können nicht nur eine Bindung zu H^+ aufbauen, wobei die konjugierte Säure entsteht, sondern auch zu anderen positiv geladenen Ionen; die chemische Bindung erfolgt dabei durch ein freies Elektronenpaar aus der Valenzschale der Base (dative oder koordinative Bindung). Verbindungen, die so zustande gekommen sind, nennt man Komplexverbindungen
- Das Lewis-Säure-Base-Konzept ist ein Versuch, die Gemeinsamkeiten zwischen Komplexbildungsreaktion und Brønsted-Säure-Base-Reaktionen hervorzuheben. Danach ist eine Lewis-Base ein Molekül oder Ion mit einem freien Elektronenpaar in der Valenzschale. Eine Lewis-Säure ist ein Teilchen mit einer Elektronenpaarlücke und kann so eine dative Bindung einer Base annehmen.
- Alle Brønsted-Basen sind auch Lewis-Basen, der wesentliche Unterschied tritt bei der Säuredefinition auf: H^+ ist ebenso wie Metallionen eine Lewis-Säure, nach Brønsted aber nur das von einer Säure abgegebene Teilchen.

Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

- Das auf Wasser bezogene Säure-Base-Konzept von Arrhenius kann auf andere Lösungsmittel erweitert werden. Hier ist die Säure eine Substanz, die in der Lösung das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet. Eine Base bildet das charakteristische Anion des Lösungsmittels. Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base, der Neutralisation, entsteht das Lösungsmittel als eines der Reaktionsprodukte.

Beispiele:



Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

Lösungsmittel	saures Ion	basisches Ion	typische Säure	typische Base
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	HCl	NaOH
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂
H ₂ NOH	H ₃ NOH ⁺	HNOH ⁻	[H ₃ NOH]Cl	K[HNOH]
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	HCl	CH ₃ COONa
SO ₂	SO ²⁺	SO ₃ ²⁻	SOCl ₂	Cs ₂ SO ₃
N ₂ O ₄	NO ⁺	NO ₃ ⁻	NOCl	AgNO ₃
COCl ₂	COCl ⁺	Cl ⁻	[COCl]AlCl ₄	CaCl ₂