

Säuren und Basen

- historisch sehr früh bekannte Eigenschaften:

Säuren: – saurer Geschmack

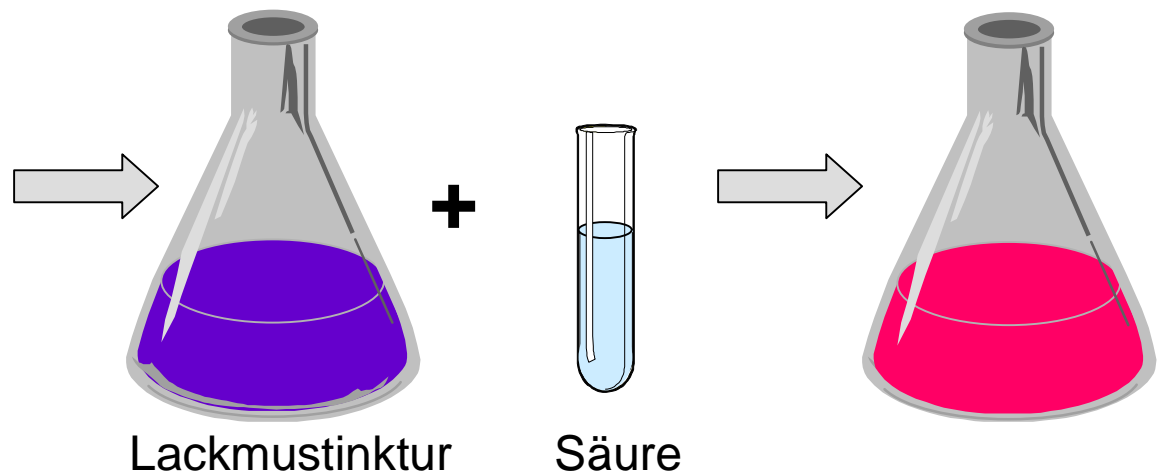
– lösen unedle Metalle (Zn, Fe)

– reagieren mit Kalkstein (CaCO_3)

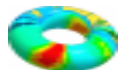
Säuren und Basen: – neutralisieren sich gegenseitig
– verfärben bestimmte pflanzliche Farbstoffe
z.B. Lackmus:



Flechten

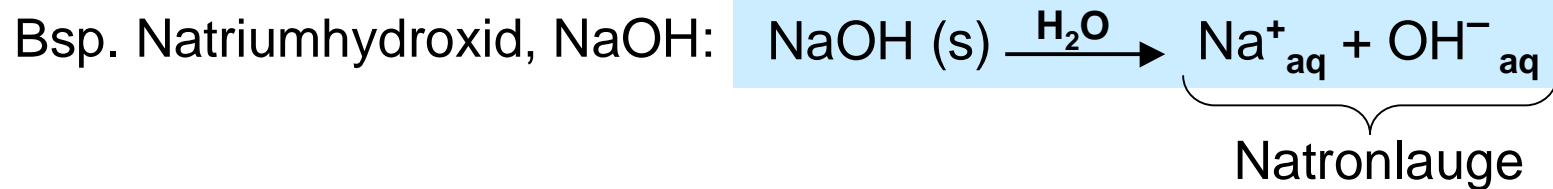
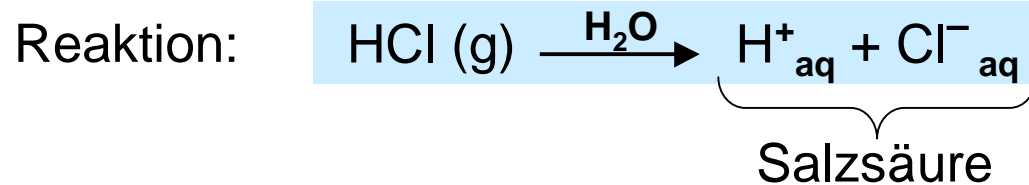


- Säure/Base-Gleichgewicht sehr wichtig für Organismus



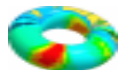
Säuren und Basen: Beispiele

- Bsp. Chlorwasserstoff, HCl:
- als reine Flüssigkeit keine Leitfähigkeit
 - in wässriger Lösung leitfähig, d.h. HCl im Wasser dissoziiert.



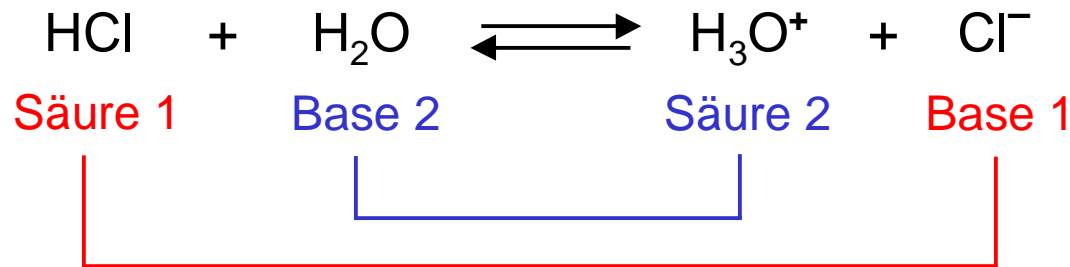
1. Klassifikationsversuch: "Säuren dissoziieren zu H^+ , Basen zu OH^- "

aber auch NH_3 reagiert basisch!



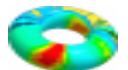
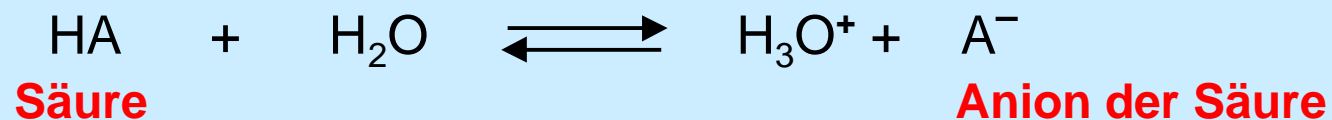
Konjugierte Säure/Base-Paare I

- Protonenübertragungsreaktionen sind reversibel \rightleftharpoons Gleichgewichte
- Beispiel Salzsäure:
Bei Rückreaktion wird das Chlorid-Ion zum **Protonenakzeptor** (Base) und das Hydronium-Ion zum **Protonendonator** (Säure)



- Cl^- : konjugierte Base der Säure HCl
 H_3O^+ : konjugierte Säure der Base H_2O

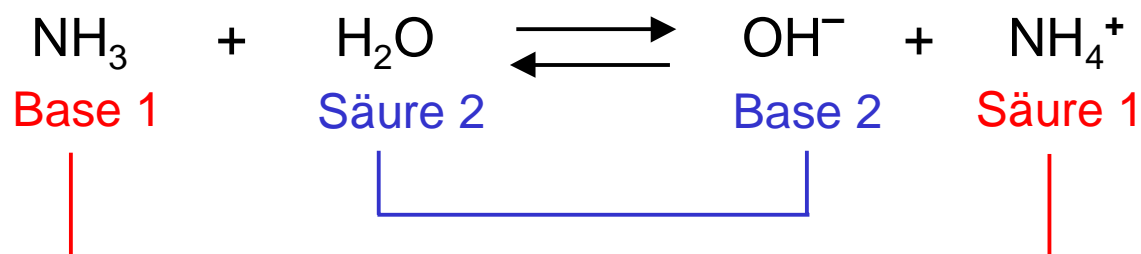
allgemeine Schreibweise des Dissoziationsgleichgewichtes für Säuren:



Konjugierte Säure/Base-Paare II

- Beispiel Ammoniak:

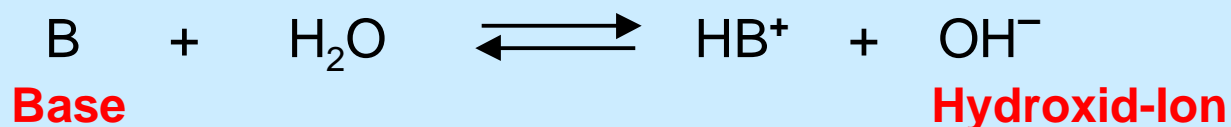
Bei Rückreaktion wird das Ammonium-Ion zum **Protonendonator** (Säure) und das Hydroxid-Ion zum **Protonenakzeptor** (Base)



NH_4^+ : konjugierte Säure
der Base NH_3

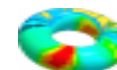
OH^- : konjugierte Base
der Säure H_2O

allgemeine Schreibweise des Dissoziationsgleichgewichtes für Basen:



- in Gegenwart von Säuren reagiert H_2O als Base
in Gegenwart von Basen reagiert H_2O als Säure

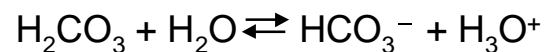
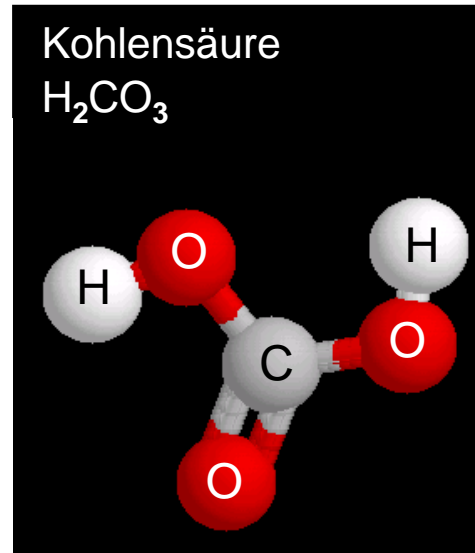
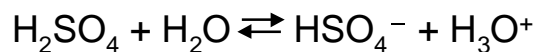
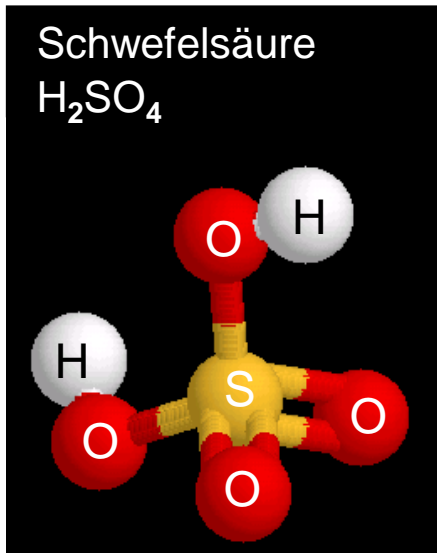
Fazit: Wasser kann je nach Reaktionspartner Säure oder Base sein
 \Rightarrow Ampholyt



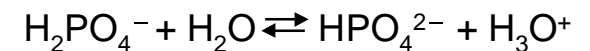
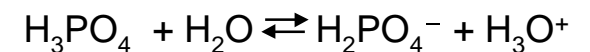
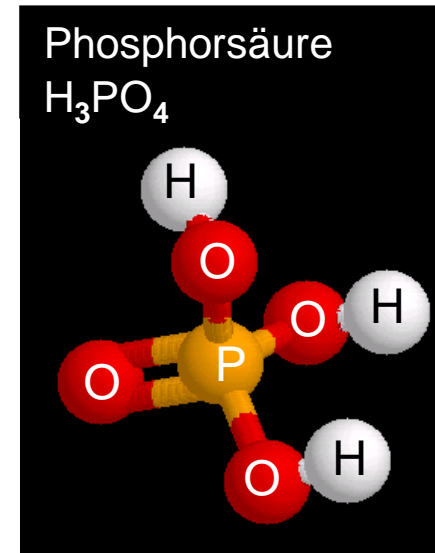
Mehrprotonige Säuren

können mehr als 1 Proton abgeben \implies mehrere Dissoziationsstufen

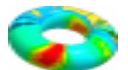
zweiprotonig:



dreiprotonig:



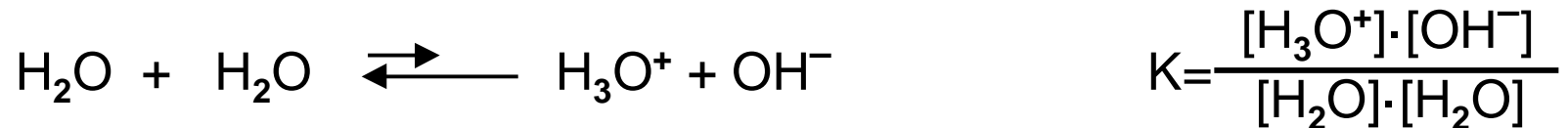
Ampholyte: H_2O , HSO_4^- , HS^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Aminosäuren



Eigendissoziation von H₂O

auch reines H₂O weist eine (geringe) Leitfähigkeit auf.

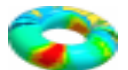
Grund: Eigendissoziation des Wassers



Wasser im Überschuss vorhanden ([H₂O] ≈ konstant), d.h.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 \quad (\text{bei } 22 \text{ }^\circ\text{C})$$

K_W : Ionenprodukt des Wassers



Rechnen mit K_W

- Ionenprodukt K_W in verdünnter Lösung stets gültig
- ist $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bekannt, lässt sich $[\text{OH}^-]$ berechnen (und umgekehrt):

z.B. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ mol/l}$

bekannt (z.B. aus Messung):

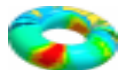
$$[\text{OH}^-] = K_W / [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-5} \text{ mol/l}} = 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Konzentration der Hydronium-Ionen bzw. der Hydroxid-Ionen ist ein Mass für **Acidität** bzw. **Basizität** der Lösung:

neutrale Lösung: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}$

saure Lösung: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

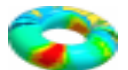
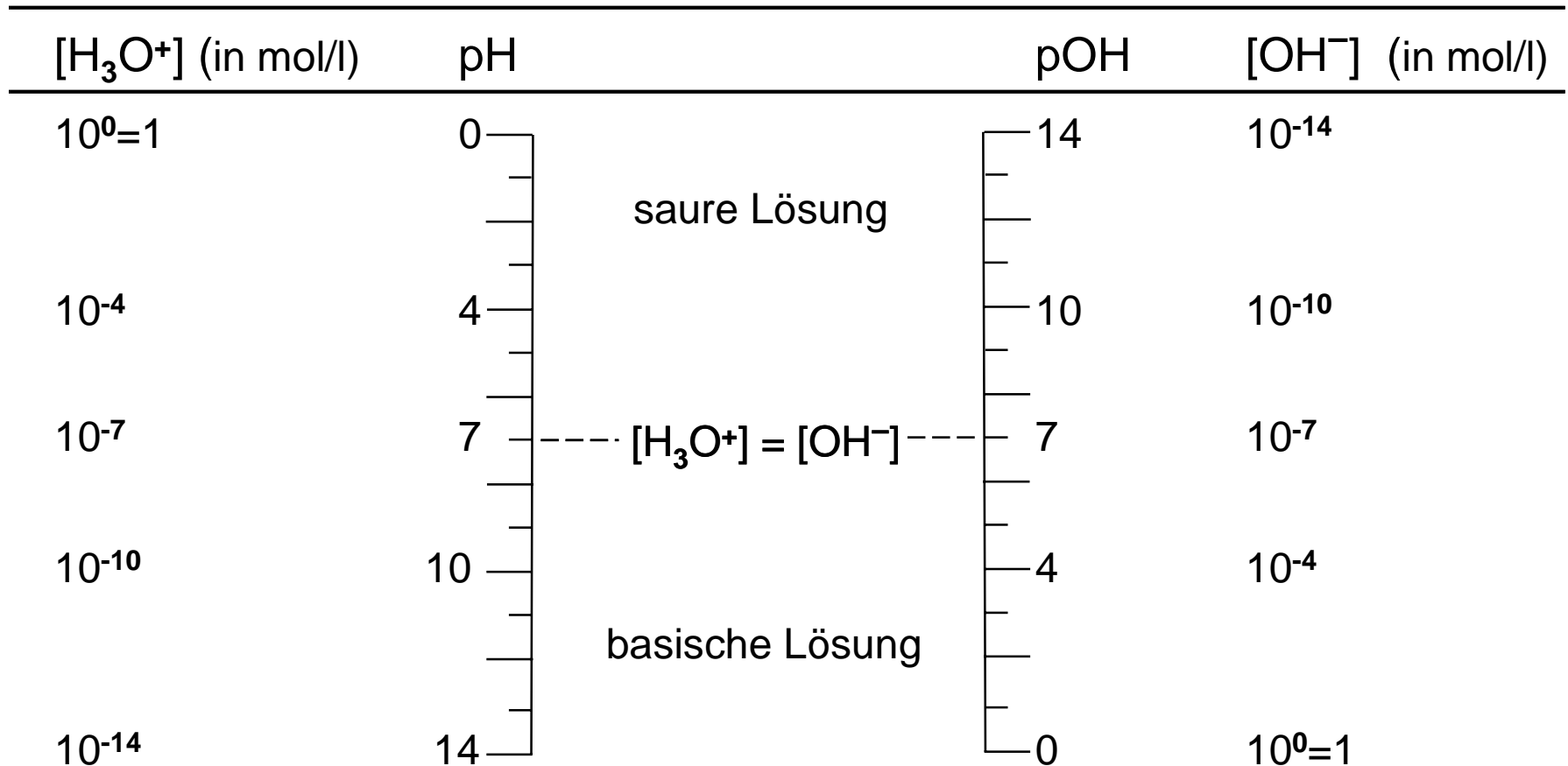
basische Lösung: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$



pH-Wert

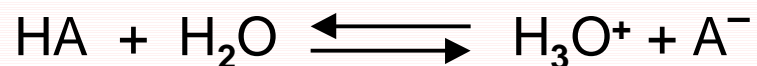
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{analog: pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$



Stärke von Säuren und Basen

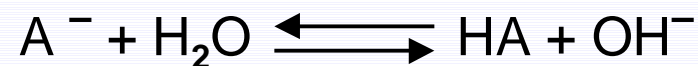
Mass für Vollständigkeit der Protonenübertragung auf Wasser.
nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:



$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{S}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_{S} als negativer Logarithmus:

$$\text{p}K_{\text{S}} = -^{10}\log K_{\text{S}}$$



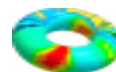
$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{B}} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

K_{B} als negativer Logarithmus:

$$\text{p}K_{\text{B}} = -^{10}\log K_{\text{B}}$$

$\text{p}K_{\text{S}}$ einer Säure **HA** und $\text{p}K_{\text{B}}$ der konjugierten Base **A⁻** hängen zusammen:

$$\text{p}K_{\text{S}} + \text{p}K_{\text{B}} = 14$$



Säurestärke

Als Lösungseigenschaft:

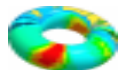
Die Stärke einer sauren Lösung wird durch den pH-Wert angegeben:

$$\text{pH} = -^{10}\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Als Stoffeigenschaft:

Die Stärke einer bestimmten Säure wird durch ihren pK_s -Wert angegeben:

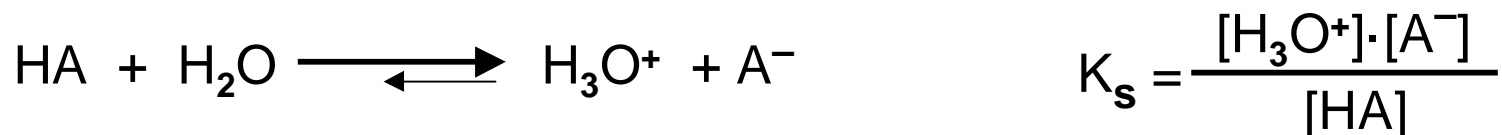
$$\text{pK}_s = -^{10}\log K_s$$
$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Berechnung von pH-Werten I

Es gilt per definitionem: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

pH-Wert der Lösung einer starker Säure ($\text{pK}_s < 0$):



HA vollständig dissoziiert zu H_3O^+ und $\text{A}^- \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}]_0$
[HA]₀: Konzentration der Säure, die vorgelegt wurde (also zur Zeit t = 0 der Reaktion vorlag)

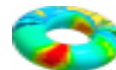
$$\text{pH} = -\log [\text{HA}]_0$$

starke Base ($\text{pK}_s > 14$)

analog:

$$\text{pOH} = -\log [\text{A}^-]_0$$

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



Berechnung von pH-Werten II

Es gilt per definitionem: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

pH-Wert schwacher Säuren: HA nur teilweise dissoziiert zu H_3O^+ und A^-



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot x}{([\text{HA}]_0 - x)}$$

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

$[\text{HA}]_0$: Konzentration der Säure, die vorgelegt wurde (also zur Zeit $t = 0$ der Reaktion vorlag)

$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - x$ weil für jedes entstandene H_3O^+ ein HA verschwindet

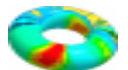
bei schwachen Säuren ist $[\text{HA}]_0 \gg x$

$$\implies K_s = \frac{x^2}{[\text{HA}]_0} \xrightarrow[\text{logarithmieren}]{\text{umformen,}}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_s - \log [\text{HA}]_0)$$

schwache Base
analog:

$$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{p}K_b - \log [\text{B}]_0)$$



Messung von pH-Werten

Mischung	pH-Wert
0.1 M HCl	1
Magensaft	0,9 - 1,8
Essig	2,4 - 3,4
Kaffee	5,0 - 5,1
Blut	7,35 - 7,45
Gallensaft	7,6 - 8,6
Seifenlauge	8 - 10
0.1 M NaOH	13

Messung:

- Elektrode (pH-Meter)
- Indikatorpapier



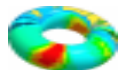
Indikatoren: schwache organische Säuren oder Basen



$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{Ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

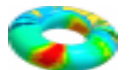
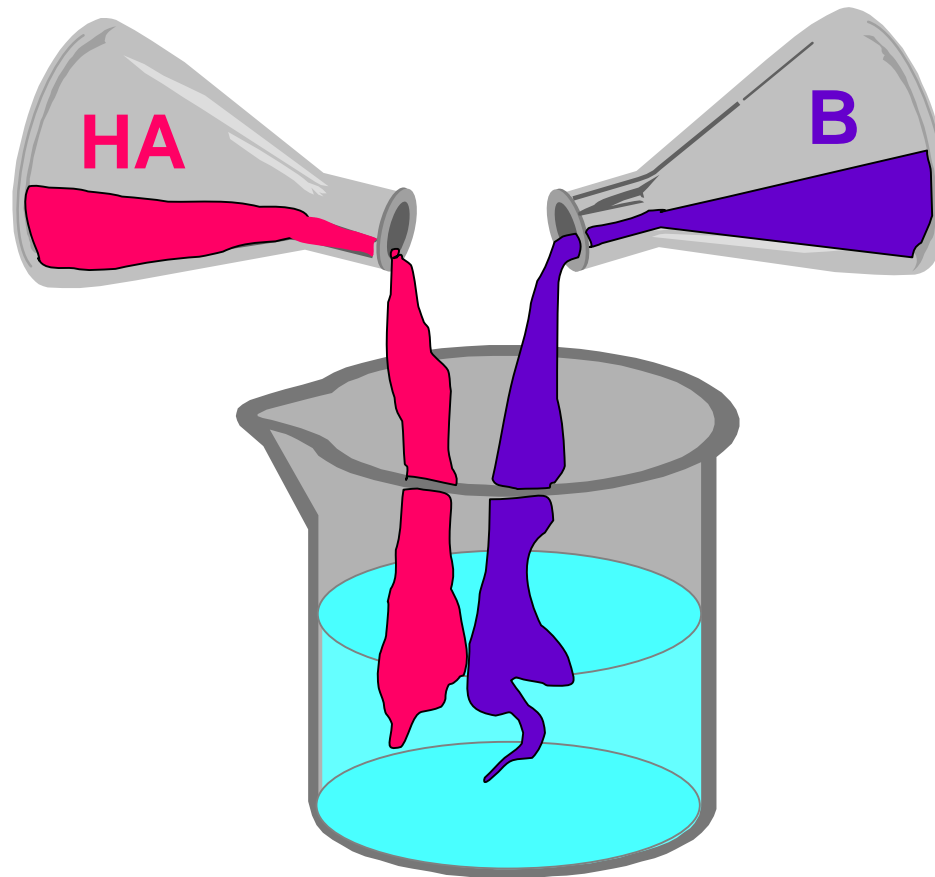
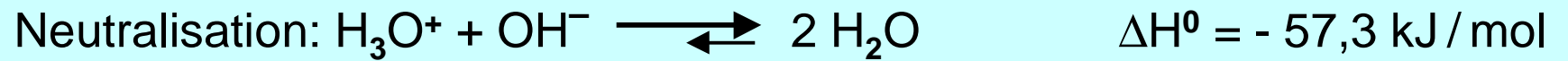
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - \log \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Umschlagsbereich: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1$



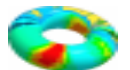
Neutralisation

gleiche Mengen an Säure und Base zur Reaktion gebracht



pH von Salzlösungen

HA	B	pH	Beispiel:
stark	stark	~ 7	NaCl (HCl + NaOH)
schwach	stark	> 7	CH ₃ COONa (CH ₃ COOH + NaOH)
stark	schwach	< 7	NH ₄ Cl (HCl + NH ₃)



Säure-Base-Titration I

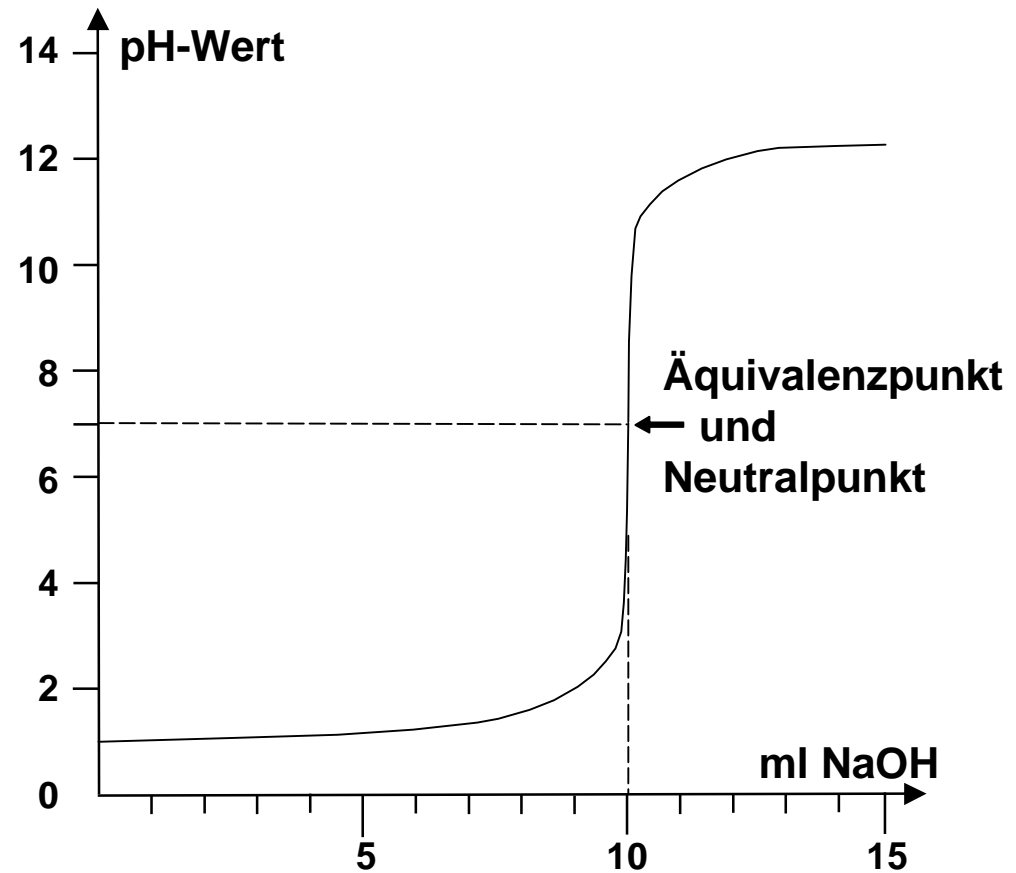
schrittweise Neutralisierung einer sauren Lösung durch Zugabe einer starken Base

Äquivalenzpunkt, ÄP

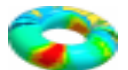
Menge an zugegebener
Natronlauge gleich gross wie
Menge an Salzsäure in der
Lösung

allgemein:

Menge zugefügtes Titrationsmittel =
Menge titrierte Substanz



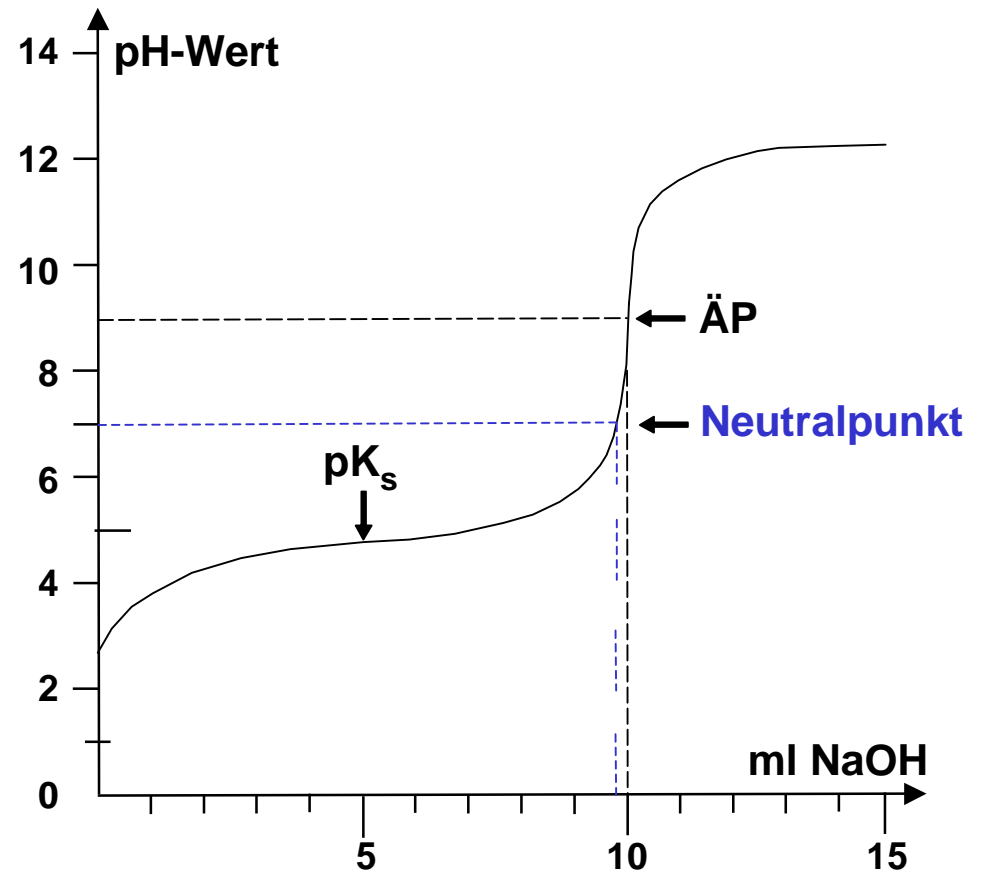
Titrationkurve einer **starken Säure**
(10 ml 0,1 M HCl mit 0,1 M NaOH)



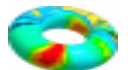
Säure-Base-Titration II: Titration schwacher Säuren

- bei Lösungen schwacher Säuren: Äquivalenzpunkt > 7 pH (ÄP) = pH der Salzlösung
- Wahl eines geeigneten Indikators (Farbumschlag im Bereich des ÄP)
- mehrprotonige Säuren \Rightarrow Anzahl der abspaltbaren Protonen berücksichtigen!

- bei der Titration einer Base mit einer starken Säure analoge Situation
ÄP einer schwachen Base < 7



Titrationkurve einer **schwachen Säure**
(10 ml 0,1 M CH_3COOH mit 0,1 M NaOH)
 CH_3COOH = Essigsäure

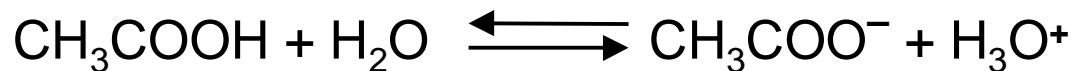


Pufferlösungen

geeignete Puffersubstanzen:

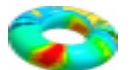
- 1) Gemisch aus schwacher Säure + Alkalisalz der Säure
(z.B. Essigsäure / Natriumacetat)
- 2) Gemisch aus schwacher Base + Salz der Base (z.B. $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$)

Puffergleichung für Essigsäure:



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \text{umformen und logarithmieren: } \text{pH} = \text{p}K_s + {}^{10}\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

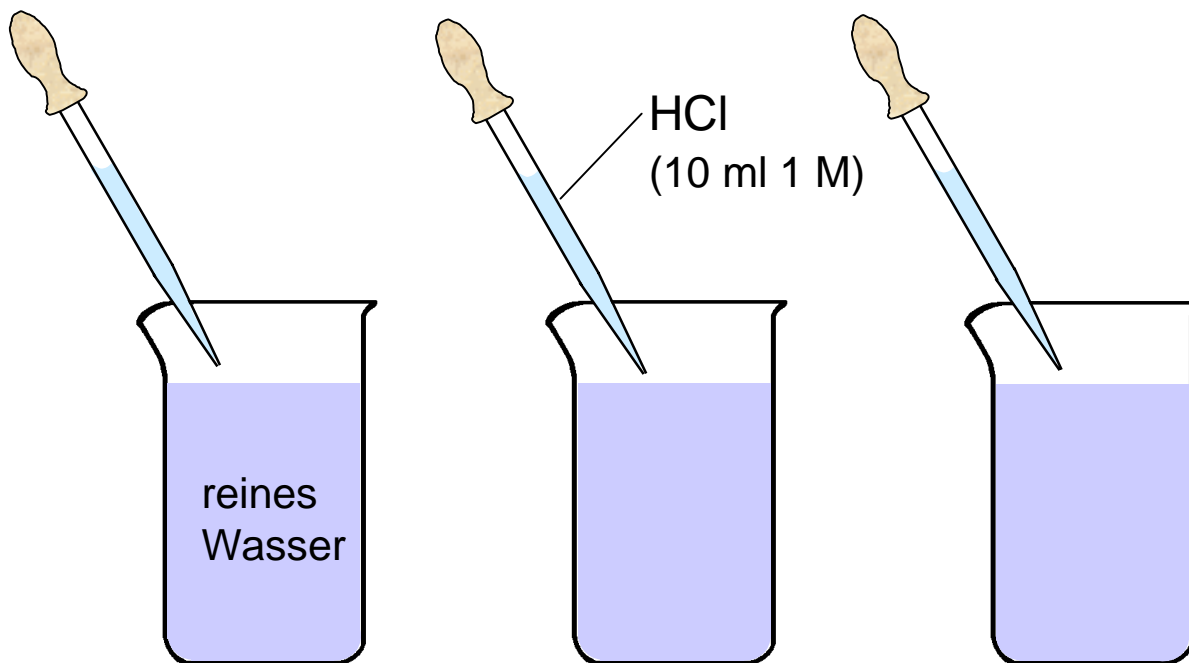
$$\text{allgemein: } \text{pH} = \text{p}K_s + {}^{10}\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung})$$



pH von Pufferlösungen

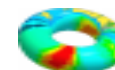
Acetatpuffer

Vol. = 1 L



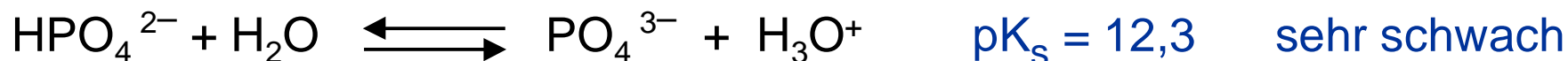
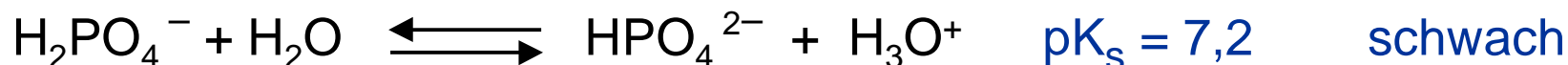
Pufferkonzentration	0	0,2 M *	0,02 M
Anfangs-pH	7,0	4,8	4,8
HCl-Zugabe (1M)	10 ml	10 ml	10 ml
pH nach Säurezugabe	2,0	4,71	3,25

* 0,2 M Pufferkonzentration = 0,1 M CH_3COOH und 0,1 M CH_3COO^-



Phosphatpuffer

Dissoziationsstufen der Phosphorsäure:

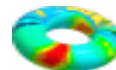


Puffersubstanzen für den mittleren pH-Bereich:

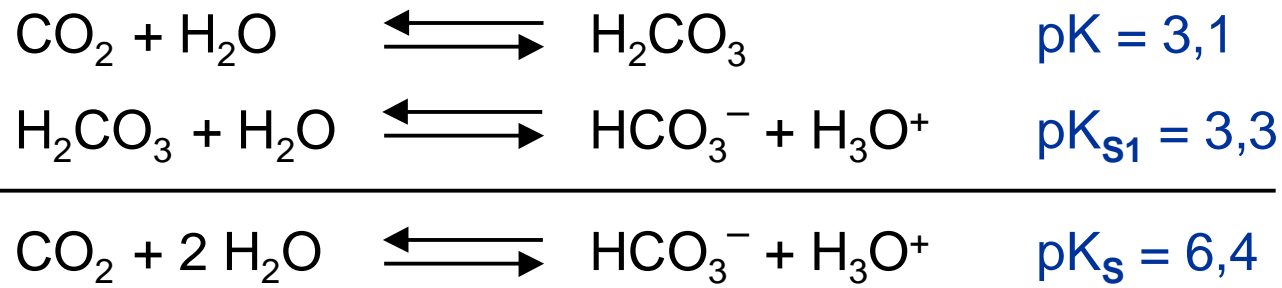
NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Werden einer H_3PO_4 -Lösung 1,5 Äquivalente NaOH zugegeben, liegt ein 1:1 Gemisch von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 vor (mit $\text{pH} = 7,2$).



Kohlensäurepuffer



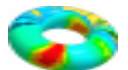
- (1) Im Wasser gelöstes Gas reagiert zu Kohlensäure
- (2) Kohlensäure dissoziiert (1. Dissoziationsstufe)
- Gesamtreaktion

Puffergleichung:

$$\text{pH} = 6,4 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

Für $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{10}{1}$ stellt sich folgender pH-Wert ein:

$$\text{pH} = 6,4 + \log 10 = 7,4$$

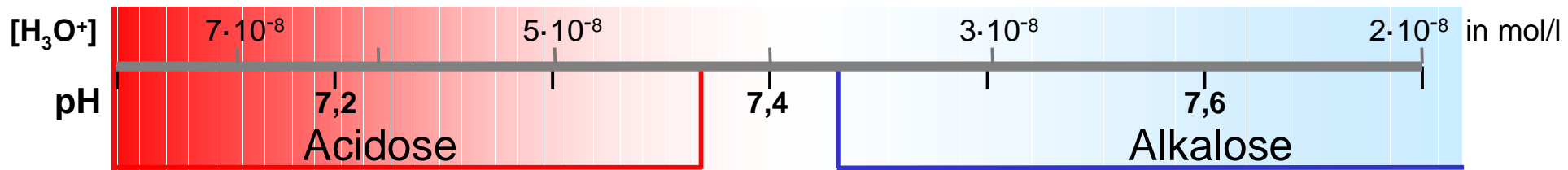


Pufferlösungen des Körpers

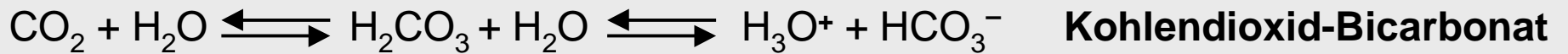
Exkurs

konstanter pH in Körperflüssigkeiten ist lebenswichtig

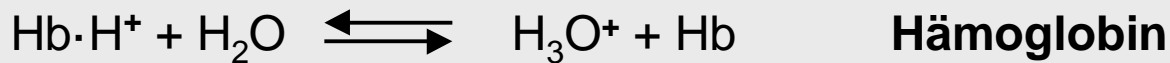
Bsp. Blutplasma: pH = 7,4 ± 0,03



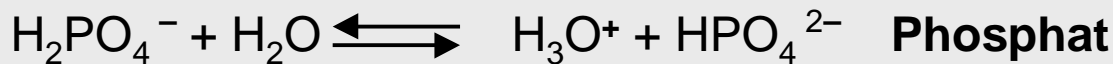
Puffersysteme des Blutes:



pK_s = 6,1 (im Blut bei Körpertemperatur)



pK_s = 8,25 (im Blut bei Körpertemperatur)



pK_s = 6,8 (im Blut bei Körpertemperatur)

Anteil an der Pufferkapazität des Blutplasmas

