

Vorlesung

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 11

Säure-Base-Konzepte, Säure- und Basenstärke, Säure-Base-Gleichgewichte, das Ionenprodukt des Wassers, starke und schwache Elektrolyte, pH-Wert, pK_s-Wert, pH-Indikatoren, Pufferlösungen, pH-Titrationen

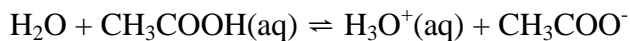
Säure-Base-Konzepte

Arrhenius-Konzept

- Elektrolyte dissoziieren in wässriger Lösung zu Ionen
- **Säure:**
-Stoff, der in wässriger Lösung **H⁺(aq)-Ionen** bildet (oder H₃O⁺-Ionen, Oxonium-Ionen)
- **Base:**
-Stoff, der in wässriger Lösung **OH⁻(aq)-Ionen** bildet
- Die Stärke einer Säure oder Base hängt davon ab, in welchem Ausmaß die Verbindung in Wasser dissoziiert.

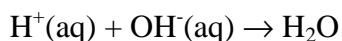
-starke Säuren oder Basen sind vollständig dissoziiert (z.B. HCl, HNO₃, H₂SO₄ / alle löslichen Metallhydroxide (liegen bereits im festen Zustand als Ionen vor))

-schwache Säuren oder Basen liegen nur **teilweise dissoziiert** vor (z.B. CH₃COOH / NH₃)

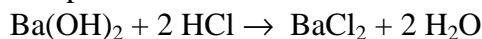


in einer Lösung mit 1 mol·l⁻¹ CH₃COOH sind 0,4% dissoziiert

-Neutralisation = Reaktion von H⁺-Ionen mit OH⁻-Ionen zu Wasser



Beispiel:



Ein- und mehrprotonige Säuren

Einprotonige Säuren = Säuren, die nur ein Proton abgeben können

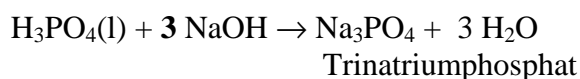
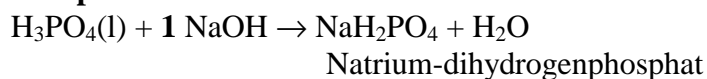
Mehrprotonige Säuren = Säuren, die mehrere Protonen abgeben (diese Reaktion verläuft meist schrittweise)

Einige Säuren in wässriger Lösung			
einprotonige Säuren		mehrprotonige Säuren	
Stark: HCl HBr HI HClO ₃ HClO ₄ HNO ₃	Salzsäure Bromwasserstoffsäure Iodwasserstoffsäure Chlorsäure Perchlorsäure Salpetersäure	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure (nur die erste Dissoziation ist stark)
Schwach: HOCl [*] HClO ₂ [*] HNO ₂ [*] CH ₃ CO ₂ H	Hypochlorige Säure Chlorige Säure Salpetrige Säure Essigsäure	H ₂ S H ₂ SO ₃ [*] H ₃ PO ₄ H ₂ CO ₃ [*] H ₃ BO ₃	Schwefelwasserstoffsäure Schweflige Säure Phosphorsäure (mittelstark in der ersten Dissoziation) Kohlensäure Borsäure

* als Reinsubstanz nicht isolierbar

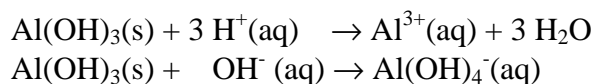
Beispiel für die Neutralisation mehrprotoniger Säuren:

Phosphorsäure:



Amphotere Verbindungen

- haben sowohl basische als auch saure Eigenschaften
- reagieren sowohl mit starken Säuren als auch mit starken Basen
- Beispiel: Aluminiumhydroxid, Al(OH)₃



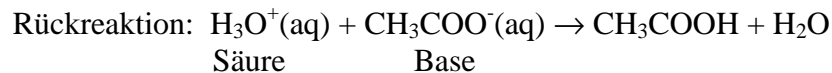
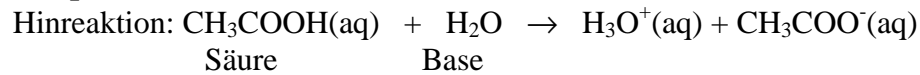
Brönstedt-Konzept

Säure = Substanz, die Protonen abgeben kann; **Protonen-Donator**

Base = Substanz, die Protonen aufnehmen kann; **Protonen-Akzeptor**

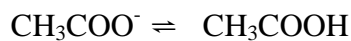
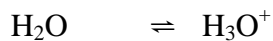
- Säure-Base-Reaktion = Übergang von Protonen der Säure an die Base

Beispiel:



- Ein Paar, das durch Aufnahme und Abgabe eines Protons zusammengehört, nennt man **konjugiertes** (oder korrespondierendes) **Säure-Base-Paar**.

Im Beispiel:

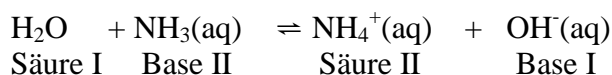


H₂O ist die konjugierte Base zu H₃O⁺

H₃O⁺ ist die konjugierte Säure zu H₂O

Amphotere Moleküle

- Moleküle, die sowohl als Säure als auch als Base auftreten können.
z.B. H₂O → mit Essigsäure reagiert H₂O als Base (siehe vorheriges Beispiel)
→ in der Reaktion mit NH₃ wirkt H₂O als Säure:



Einige amphotere Substanzen:

Amphotere Spezies	Säure-Base-Paar	
	Säure	Base
H ₂ O	H ₂ O H ₃ O ⁺	OH ⁻ H ₂ O
NH ₃	NH ₃ NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻ NH ₃
HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻ HSO ₄ ⁻
HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻	PO ₄ ³⁻ HPO ₄ ²⁻

Säure-und Basenstärke

Brönstedt: Säurestärke ist die Tendenz, Protonen abzugeben
 Basenstärke ist die Tendenz, Protonen aufzunehmen

Je stärker eine Säure ist, um so schwächer ist die konjugierte Base.

Relative Stärke einiger konjugierter Säure-Base-Paare

Säure		Base	
Zunehmende Säurestärke ↑	HClO ₄	(100% in H ₂ O)→	ClO ₄ ⁻
	HCl	(100% in H ₂ O)→	Cl ⁻
	HNO ₃	(100% in H ₂ O)→	NO ₃ ⁻
	H ₃ O ⁺		H ₂ O
	H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻
	CH ₃ CO ₂ H		CH ₃ CO ₂ ⁻
	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻
	H ₂ S		HS ⁻
	NH ₄ ⁺		NH ₃
	HCN		CN ⁻
	HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻
	HS ⁻		S ²⁻
	H ₂ O		OH ⁻
	NH ₃	←(100% in H ₂ O)	NH ₂ ⁻
		Zunehmende Basenstärke →	

- Perchlorsäure ist die stärkste Säure, das Perchlorat-Ion ist die schwächste Base
- Die Reaktionen HClO₄, HCl und HNO₃ mit Wasser laufen praktisch quantitativ ab ⇒ d.h. sie besitzen annähernd die gleiche Säurestärke, da diese auf das gebildete H₃O⁺-Ion zurückgeht.
- H₂O nivelliert die Säurestärke von Säuren, die stärker als H₃O⁺ sind.
- Die stärkste Säure, die in H₂O existieren kann, ist H₃O⁺.
- Zunahme der Säurestärke in einer Gruppe von oben nach unten
 H₂O < H₂S < H₂Se < H₂Te HF < HCl < HBr < HI

Das Lewis-Konzept

- Säure-Base-Definition unabhängig von Protonen

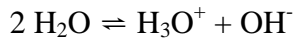
Base = eine Verbindung, die über ein freies Elektronenpaar verfügt, mit dem eine kovalente Bindung zu einem anderen Atom, Molekül oder Ion geknüpft werden kann
 ⇒ **Elektronenpaar-Donator**

Säure ein Teilchen, das sich unter Ausbildung einer kovalenten Bindung an das freie Elektronenpaar der Lewis-Base anlagern kann
 ⇒ **Elektronenpaar-Akzeptor**

Säure-Base-Gleichgewichte

Das Ionenprodukt des Wassers

- Auf die Eigendissoziation des Wassers lässt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden



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

-das Gleichgewicht liegt sehr stark auf der linken Seite (d.h. es liegt kaum Dissoziation vor)

-in reinem Wasser oder in verdünnten Lösungen kann somit die Konzentration der Wassermoleküle als konstant angesehen (1 Liter Wasser enthält 55,55 mol: $1000 \text{ g} / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und somit in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$\text{d.h. } K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

$$\begin{array}{c} K_{\text{W}} \\ \uparrow \end{array} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Ionenprodukt des Wassers

- bei 25°C hat K_{W} den Zahlenwert $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

- in reinem Wasser entstehen H_3O^+ - und OH^- -Ionen zu gleichen Teilen, es gilt deshalb

$$c^2(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- Wird eine Säure in Wasser gelöst, so ist die $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ -Konzentration größer als 10^{-7} mol/l , die OH^- -Konzentration entsprechend kleiner als 10^{-7} mol/l .
- Umgekehrt ist in einer basischen Lösung $c(\text{OH}^-)$ größer als 10^{-7} mol/l und $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kleiner als 10^{-7} mol/l .

pH-Wert

negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration

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

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

$$\text{p}(\text{OH}) = 14 - \text{pH}$$

für reines Wasser ist $\text{pH} = 7 \Rightarrow$ neutral

$\text{pH} < 7 \Rightarrow$ sauer

$\text{pH} > 7 \Rightarrow$ basisch

ACHTUNG !! Logarithmische Einheit: Eine pH-Wert-Abnahme um 1 bedeutet eine Verzehnfachung von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

Die pH- Skala für Lösungen mit Konzentrationen bis 1 mol/l

pH	$c(\text{H}^+) / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c(\text{OH}^-) / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
14	10^{-14}	10^0	
13	10^{-13}	10^{-1}	
12	10^{-12}	10^{-2}	zunehmend basisch
11	10^{-11}	10^{-3}	
10	10^{-10}	10^{-4}	↑
9	10^{-9}	10^{-5}	
8	10^{-8}	10^{-6}	↑
7	10^{-7}	10^{-7}	neutral
6	10^{-6}	10^{-8}	↓
5	10^{-5}	10^{-9}	
4	10^{-4}	10^{-10}	↓
3	10^{-3}	10^{-11}	
2	10^{-2}	10^{-12}	zunehmend sauer
1	10^{-1}	10^{-13}	
0	10^0	10^{-14}	

Rechenbeispiele:

1) Wie groß sind $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, $c(\text{OH}^-)$, pH und pOH für Salzsäure mit 0,02 mol HCl?

-HCl ist eine starke Säure, d.h. vollständig dissoziiert, d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCl})$

-die Zahl der H_3O^+ -Ionen, die aus dem Wasser stammen, kann hingegen vernachlässigt werden,

d.h. $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

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

$$= -\log (2 \cdot 10^{-2})$$

$$= -0,3 + 2$$

$$= \mathbf{1,7}$$

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

$$= 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

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

$$= \mathbf{12,3}$$

2) Welchen pH-Wert hat eine Lösung aus $0,0005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH?

$$c(\text{OH}^-) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log (5 \cdot 10^{-4})$$

$$= 3,3$$

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

$$= \mathbf{10,7}$$

3) Wie groß ist $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in einer Lösung mit $\text{pH} = 10,6$?

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

$$10,6 = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-10,6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

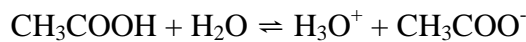
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Starke und schwache Elektrolyte

Starke Elektrolyte: - in wässriger Lösungen vollständig dissoziiert;
z.B. eine 0,01 molare, wässrige Lösung an CaCl_2 enthält $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ -Ionen und $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cl}^-$ -Ionen

Schwache Elektrolyte: - in wässriger Lösung nicht vollständig dissoziiert;
-es existiert ein Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierter Verbindung

Für die Dissoziation der Essigsäure gilt laut Massenwirkungsgesetz:



$$K'_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

- die Stoffmenge des benötigten Wassers ist sehr klein im Verhältnis zum vorhandenen Wasser; $c(\text{H}_2\text{O})$ kann daher als konstant angesehen werden
- $c(\text{H}_2\text{O})$ wird in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen
- $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}^+)$

$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

K_s = Dissoziationskonstante

Dissoziationsgrad α

Der Dissoziationsgrad α eines schwachen Elektrolyten in wässriger Lösung ist der Bruchteil der gesamten Stoffmenge des Elektrolyten, der in Ionen dissoziiert ist.

$$\alpha = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

$$c_0 = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

c_0 = Gesamtstoffmengenkonzentration des schwachen Elektrolyten

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lassen sich die Konzentrationen der beteiligten Spezies berechnen.

- Wenn c_0 Mol Essigsäure pro Liter Wasser gelöst wird, dissoziieren x Mol.
- Danach enthält die Lösung $(c_0 - x) \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ undissoziierte Essigsäure.
- H^+ - und CH_3COO^- -Ionen entstehen laut der Reaktionsgleichung in gleichen Mengen, $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = x$
- $K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{x^2}{c_0 - x}$
 x ist sehr klein gegenüber c_0 (schwacher Elektrolyt!)

$$\text{d.h. } x^2 \approx K_S \cdot c_0$$

$$x \approx \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

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

$\uparrow \text{p}K_S$

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

Rechenbeispiele:

- 1) Die Lösung einer schwachen HX mit $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hat einen pH-Wert von 3,3. Wie groß ist die Dissoziationskonstante von HX?

$$c(\text{H}^+) = 10^{-3,3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_0(\text{HX}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$x = c(\text{H}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{HX})} = \frac{10^{-6,6} \text{ mol}^2 / \text{l}^2}{10^{-1} \text{ mol} / \text{l}} = 10^{-5,6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \Rightarrow \text{p}K_S = 5,6$$

$$K_S = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

- 2) In wässriger Lösung (25°C) ist Essigsäure mit einer Gesamtkonzentration von $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu 1,34% dissoziiert. Wie groß ist die Dissoziationskonstante K_S von Essigsäure?

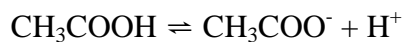
$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0,0134$$

$$\text{d.h. } c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,0134 \cdot 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,00134 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \\ = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0,00134 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,09866 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Nach der Reaktionsgleichung entstehen H^+ - und CH_3COO^- -Ionen jedoch in gleicher Menge:



$$c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

Massenwirkungsgesetz:

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c^2(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{(0,00134 \text{ mol} / \text{l})^2}{0,09866 \text{ mol} / \text{l}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pK}_S = -\log K_S = 4,74$$

Ähnliche Betrachtungen können für wäßrige Lösungen schwacher Basen angestellt werden. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, an dem OH^- -Ionen beteiligt sind.

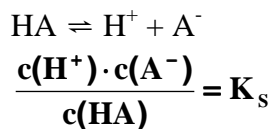
Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante nennt man **Basenkonstante K_B** .

Es gilt analog:

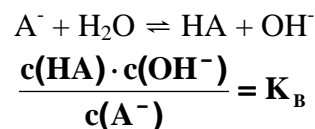
$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &\approx \sqrt{K_B \cdot c_0} \\ \text{pOH} &\approx \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \log c_0) \end{aligned}$$

Zusammenhang zwischen K_B einer Base und K_S der konjugierten Säure

Säuredissoziation



Basendissoziation



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

$$K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14}$$

d.h. $\text{pK}_S + \text{pK}_B = \text{pK}_W = 14$

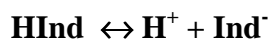
pH-Indikatoren

Indikatoren sind organische Farbstoffe, deren Farbe in Lösung vom pH-Wert abhängt. Bei pH-Wert-Änderungen reagieren sie mit deutlichem Farbumschlag.

Wirkungsweise von Farbindikatoren:

- Indikatoren sind schwache Säuren mit sehr intensiver Farbe (d.h. es wird **sehr wenig!!** davon benötigt und somit der pH-Wert der Probenlösung praktisch nicht beeinflusst)
- Ein undissoziiertes Indikatormolekül (HInd) hat eine andere Farbe als seine konjugierte Base (Ind⁻).

Bsp.: Das Lackmus-Molekül ist **rot** – seine konjugierte Base ist **blau**-



- Eine hohe H^+ -Ionen-Konzentration drängt das Gleichgewicht nach links (Prinzip des kleinsten Zwangs).

⇒ Es entsteht **HInd** ⇒ **rote Farbe**.

- Der Zusatz von OH^- verringert die H^+ -Ionen-Konzentration, das Gleichgewicht wird nach rechts gedrängt.

\Rightarrow Es entsteht $\text{Ind}^- \Rightarrow$ **blaue Farbe.**

Einige Indikatoren

Indikator	Farbe bei niedrigem pH-Wert	pH-Umschlagbereich	Farbe bei höherem pH-Wert
Thymolblau	Rot	1,2 – 2,8	Gelb
Methylorange	Rot	3,1 – 4,5	Gelb
Bromkresolgrün	Gelb	3,8 – 5,5	Blau
Methylrot	Rot	4,2 – 6,3	Gelb
Lackmus	Rot	5,0 – 8,0	Blau
Bromthymolblau	Gelb	6,0 – 7,6	Blau
Thymolblau	Gelb	8,0 – 9,6	Blau
Phenolphthalein	Farblos	8,3 – 10,0	Rot
Alizarinengelb	Gelb	10,0 – 12,1	Blauviolett

Pufferlösungen

Lösungen, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base enthalten. Sie ändern ihren pH-Wert nur geringfügig bei Zugabe von Säuren oder Basen (in begrenzten Mengen).

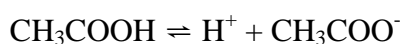
Zusammensetzung von pH-Puffern

- Gemisch aus einer **schwachen Säure und** ihrer **konjugierten Base** in relativ hohen Konzentrationen
- Liegen beide Bestandteile in gleichen Stoffmengen vor, so gilt $\text{pH} = \text{pK}_s$.

Beispiel: Essigsäure – Acetat – Puffer

Bestandteile der Lösung

$x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Essigsäure



$x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Na-Acetat

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{H}^+) \frac{x \cdot \text{mol/l}}{x \cdot \text{mol/l}}}{K_s = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_s = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$$

- Die Konzentrationen von CH_3COOH und CH_3COO^- sind wesentlich größer als die der H^+ -Ionen (Faktor 50000 !!).
- Der Zusatz von H^+ -Ionen (in begrenztem Maße) führt zu einer Reaktion mit CH_3COO^- zu CH_3COOH .
- Der Zusatz von OH^- -Ionen (in begrenztem Maße) führt zu einer Reaktion mit CH_3COOH zu H_2O und CH_3COO^- .
 $\Rightarrow \text{H}^+$ - bzw. OH^- -Ionen „verschwinden“, der pH-Wert bleibt nahezu konstant.

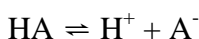
Eine Pufferlösung, die x mol einer schwachen Säure und x mol deren konjugierter Base enthält, hält den pH-Wert im Bereich $\text{pH} = \text{pK}_s \pm 0,1$ stabil, wenn maximal $0,115 \cdot x$ mol Säure oder Base zugesetzt werden.

- Pufferlösungen, deren pH-Wert im basischen Bereich liegen, werden analog hergestellt (konjugiertes Säure-Basen-Paar, dessen Säure einen pK_s über 7 hat).
z.B. Pufferlösungen aus $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Herstellung von Pufferlösungen, deren pH-Wert vom pK_s -Wert der schwachen Säure abweicht:

- andere Säure / Basen-Verhältnisse als 1:1

Pufferlösungen aus HA und A^- :



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

$$c(\text{H}^+) = K_s \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

-damit die so hergestellten Pufferlösungen wirksam bleiben, sollte $c(\text{HA})/c(\text{A}^-)$ im Bereich zwischen 1/10 und 10/1 liegen

\Rightarrow es können so Pufferlösungen mit pH-Werten hergestellt werden, die maximal ± 1 vom pK_s der schwachen Säure abweichen.

Rechenbeispiel:

Aus Cyansäure (HNCO) und Kaliumcyanat (KNCO) soll eine Pufferlösung mit $\text{pH} = 3,50$ hergestellt werden. Welches Stoffmengenverhältnis wird benötigt?

$\text{pK}_s (\text{HNCO}) = 3,92$

$$\text{pH} = \text{pK}_s - \log \frac{c(\text{HNCO})}{c(\text{NCO}^-)} \quad \text{Henderson-Hasselbalch}$$

$$\begin{aligned} \log \frac{c(\text{HNCO})}{c(\text{NCO}^-)} &= \text{pK}_s - \text{pH} \\ &= 3,92 - 3,50 = 0,42 \end{aligned}$$

$$\frac{c(\text{HNC}\text{O})}{c(\text{NC}\text{O}^-)} = 2,62$$

Anwendungen von Pufferlösungen

- Lebensmittelherstellung (Molkerei)
- Galvanisieren, Gerberei
- Farbstoffherstellung
- analytische Chemie
- menschliches Blut: pH-Wert 7,4
gewährleistet durch Puffersystem (HCO_3^- / Phosphat / Proteine)

Salze schwacher Säuren und Basen

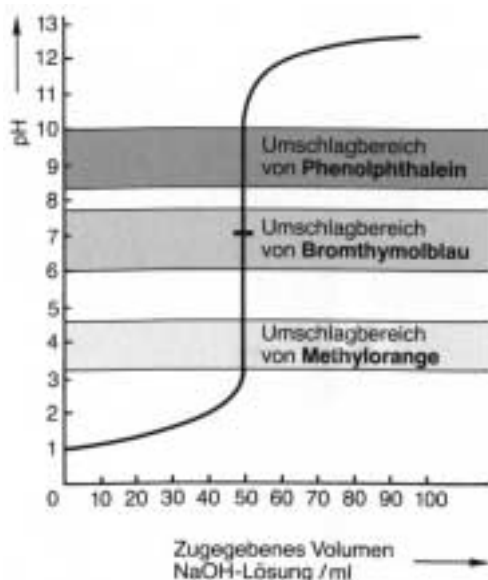
- Salze starker Säuren und Basen verhalten sich pH-neutral (KNO_3 , NaCl)
- Anionen, die sich von schwachen Säuren ableiten, verhalten sich in Lösung basisch (CH_3COO^- , NO_2^-)
- Kationen, die sich von schwachen Basen ableiten, verhalten sich in Lösung sauer (NH_4^+ , Fe^{3+})

Generelle Aussagen

- Salze von **starken Säuren** mit **starken Basen** beeinflussen den pH-Wert nicht, die Lösungen sind **neutral** (NaCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$).
- Salze von **schwachen Säuren** mit **starken Basen** ergeben **basische** Lösungen, $\text{pH} > 7$ (Ca-Acetat , NaCN).
- Salze von **starken Säuren** mit **schwachen Basen** ergeben **saure** Lösungen, $\text{pH} < 7$ (NH_4NO_3 , FeBr_3 , AlCl_3).
- Salze von **schwachen Säuren** mit **schwachen Basen** können **sowohl basische als auch saure** Lösungen ergeben (je nach Stärke der Säure/Base-Paare).

Säure-Base-Titration

Titration einer starken Säure mit einer starken Base



Die Zugabe von NaOH-Lösung zu einer HCl-Lösung führt zu einem Anstieg des pH-Wertes

- Bei Zugabe eines bestimmten Teils NaOH wird ein entsprechender Teil H^+ -Ionen neutralisiert.
- Es verbleibt eine kleinere Menge H^+ -Ionen in einem größeren Volumen.
- Das geht schrittweise weiter bis zum Äquivalenzpunkt (Na^+ - und Cl^- -Ionen in gleicher Menge).

- **steiler Anstieg** des pH-Wertes im Bereich des Äquivalenzpunktes

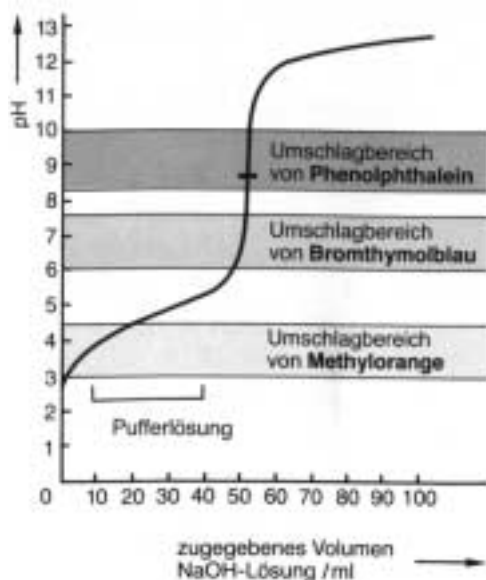
Bestimmung des Äquivalenzpunktes

- pH-Messung und Titrationskurve aufzeichnen
- der Wendepunkt der Kurve ist der Äquivalenzpunkt
- Alternative: Verwendung von pH-Indikatoren, die ihren Umschlag im entsprechenden Bereich haben (im Beispiel sind alle drei Indikatoren möglich)

Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

- Beispiel:
Essigsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) + Natronlauge ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
50 ml 50 ml

vor der Zugabe von NaOH hat die Lösung einen pH-Wert von 2,87 (reine Essigsäure)



- Zugabe von NaOH \Rightarrow Überführung von CH_3COOH in CH_3COO^- -Ionen
- Solange nicht alle CH_3COOH -Moleküle verbraucht sind, liegt ein Gemisch aus Essigsäure und Acetat vor (**Puffer!!**).
- pH-Wert lässt sich durch *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* berechnen

Beispiel: nach Zugabe von 10 ml NaOH

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 4:1$$

$$\begin{aligned} \text{d.h. } \mathbf{pH} &= \mathbf{pK_s} - \log \frac{\mathbf{c(CH_3COOH)}}{\mathbf{c(CH_3COO^-)}} \\ &= 4,74 - \log \frac{4}{1} = 4,14 \end{aligned}$$

- Beim Äquivalenzpunkt ist die gesamte Essigsäure exakt neutralisiert, d.h. es liegt eine Na-Acetat-Lösung vor.

\Rightarrow Na-Acetat: schwache Base ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

d.h. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \log c(\text{CH}_3\text{COO}^-)) \\ &= \frac{1}{2} (9,26 - \log 0,05) \\ &= 5,28 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,72$$

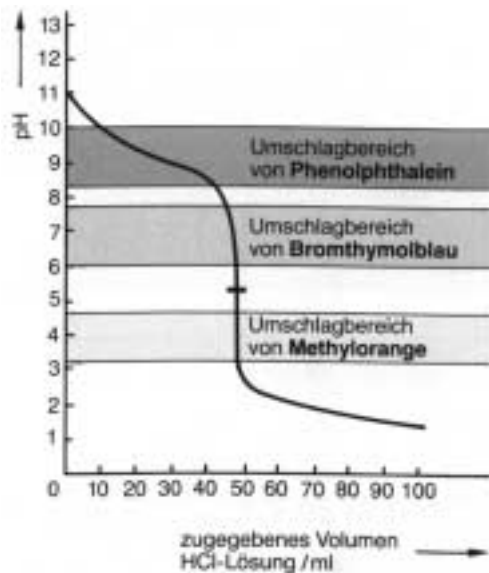
- d.h. am Äquivalenzpunkt ist die Lösung nicht neutral
- **Folge:**

- pH-Wert am Äquivalenzpunkt liegt > 7
- der Bereich des stabilen Anstiegs ist schmaler
- als Indikator wäre Phenolphthalein geeignet

Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure

Die Berechnung des pH-Wertes verläuft analog zum vorigen Beispiel.

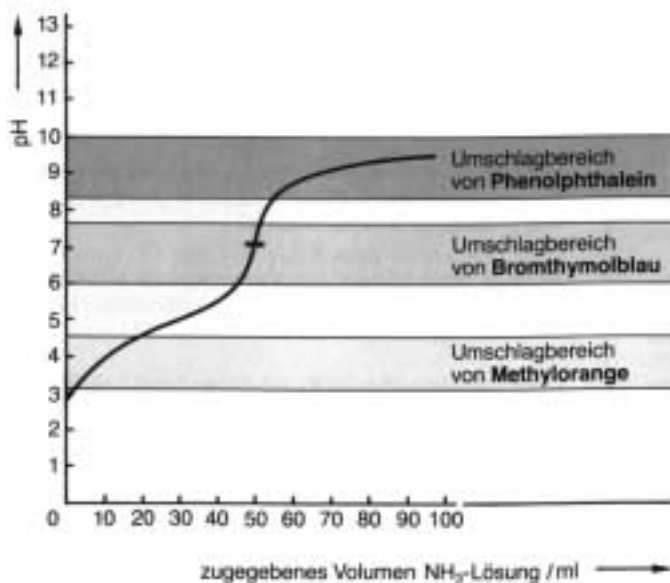
Ammoniaklösung + HCl



- schmaler Bereich für starken Anstieg
- pH-Wert des Umschlagpunktes < 7
- geeigneter Indikator: Methylorange

Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

Essigsäure + Ammoniaklösung



- kein Bereich mit starkem Anstieg
- kein geeigneter Indikator mit scharfem Umschlagpunkt verfügbar
- keine Anwendung für diese Titration