

Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

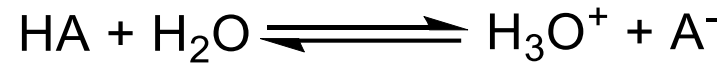
Kapitel 4

Säure-Base-Chemie Teil 2

07.11.2025

Säure-Base-Chemie

Säurestärke



Lage des Gleichgewichts entspricht der Stärke der Säure

Starke Säure bedeutete große Tendenz zur Deprotonierung

→ Gleichgewicht liegt mehr auf der rechten Seite als bei einer schwächeren Säure

Massenwirkungsgesetz: $K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})c(\text{H}_2\text{O})}$

[HA]

Konzentration an nicht dissoziierter Säure

[H₃O⁺]

Oxoniumionenkonzentration

[A⁻]

Konzentration der Säureanionen

[H₂O]

Konzentration Wasser

bei verdünnten Lösungen → Konzentration von H₂O konstant

wässrige Säure- bzw. Basenlösungen gelten als verdünnt, wenn Konzentration ≤ 1 mol/L

Säure-Base-Chemie

Säurestärke K_s

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

K_s Werte häufig sehr groß, daher negativer dekadischer Logarithmus:

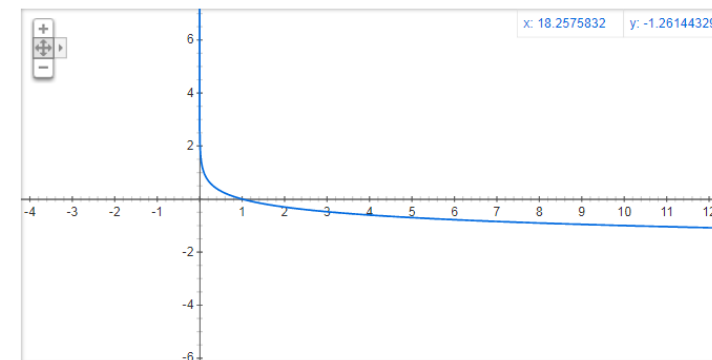
$$\text{p}K_s = -\lg K_s$$

Bsp.: $K_s = 10 \rightarrow \text{p}K_s = -1$, $K_s = 1000 \rightarrow \text{p}K_s = -3$

starke Säuren: rechte Seite des
Protolysegleichgewichtes überwiegt $\rightarrow$ Zähler
größer als Nenner $\rightarrow K_s > 1 \rightarrow \text{p}K_s < 0$

je schwächer die Säure, desto größer ihr $\text{p}K_s$ -Wert
schwache Säuren: $K_s < 1 \rightarrow \text{p}K_s > 0$ weil Nenner
größer als Zähler im Massenwirkungsgesetz

Grafik für $-\log(x)$



Säure-Base-Chemie



Tab. 32 Protochemische „Spannungsreihe“ einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25°C).

Säure	⇌ Base	+ H ⁺	pK _s
HClO ₄	⇌ ClO ₄ ⁻	+ H ⁺	~ -10
HCl	⇌ Cl ⁻	+ H ⁺	- 7.0
H ₂ SO ₄	⇌ HSO ₄ ⁻	+ H ⁺	- 3.0
H ₄ PO ₄ ⁺	⇌ H ₃ PO ₄	+ H ⁺	~ - 3
HClO ₃	⇌ ClO ₃ ⁻	+ H ⁺	- 2.7
HNO ₃	⇌ NO ₃ ⁻	+ H ⁺	- 1.37
H₃O⁺	⇌ H₂O	+ H⁺	± 0^{a)}
SO ₃ + H ₂ O	⇌ HSO ₃ ⁻	+ H ⁺	+ 1.90
HSO ₄ ⁻	⇌ SO ₄ ²⁻	+ H ⁺	+ 1.96
H ₃ PO ₄	⇌ H ₂ PO ₄ ⁻	+ H ⁺	+ 2.161
[Fe(OH ₂) ₆] ³⁺	⇌ [Fe(OH ₂) ₅ (OH)] ²⁺	+ H ⁺	+ 2.46
HF	⇌ F ⁻	+ H ⁺	+ 3.17
HAc	⇌ Ac ⁻	+ H ⁺	+ 4.75
[Al(OH ₂) ₆] ³⁺	⇌ [Al(OH ₂) ₅ (OH)] ²⁺	+ H ⁺	+ 4.97
CO ₂ + H ₂ O	⇌ HCO ₃ ⁻	+ H ⁺	+ 6.35
[Fe(OH ₂) ₆] ²⁺	⇌ [Fe(OH ₂) ₅ (OH)] ⁺	+ H ⁺	+ 6.74
H ₂ S	⇌ HS ⁻	+ H ⁺	+ 6.99
HSO ₃ ⁻	⇌ SO ₃ ²⁻	+ H ⁺	+ 7.20
H ₂ PO ₄ ⁻	⇌ HPO ₄ ²⁻	+ H ⁺	+ 7.207
HCIO	⇌ ClO ⁻	+ H ⁺	+ 7.537
HCN	⇌ CN ⁻	+ H ⁺	+ 9.21
NH ₄ ⁺	⇌ NH ₃	+ H ⁺	+ 9.25
[Zn(OH ₂) ₆] ²⁺	⇌ [Zn(OH ₂) ₅ (OH)] ⁺	+ H ⁺	+ 8.96
HCO ₃ ⁻	⇌ CO ₃ ²⁻	+ H ⁺	+ 10.33
H ₂ O ₂	⇌ HO ₂ ⁻	+ H ⁺	+ 11.65
HPO ₄ ²⁻	⇌ PO ₄ ³⁻	+ H ⁺	+ 12.325
HS ⁻	⇌ S ²⁻	+ H ⁺	+ 12.89
H₂O	⇌ OH⁻	+ H⁺	+ 14.00^{a)}
NH ₃	⇌ NH ₂ ⁻	+ H ⁺	+ 23
OH ⁻	⇌ O ²⁻	+ H ⁺	+ 29
H ₂	⇌ H ⁻	+ H ⁺	+ 39

Holleman, Wiberg, Lehrbuch
der Anorganischen Chemie,
102. Auflage

pK_s-Werte

pK _s -Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25°C (pK _s = - lg K _s)			
Säure	Base	pK _s	
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10	
HCl	Cl ⁻	- 7	
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	- 3,9	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	- 1,74	
HNO ₃	NO ₃ ⁻	- 1,37	
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	+ 1,96	
H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	+ 1,90	
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	+ 2,16	
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 2,46	
HF	F ⁻	+ 3,18	
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	+ 4,75	
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	+ 4,97	
CO ₂ + H ₂ O	HCO ₃ ⁻	+ 6,35	
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Fe(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 6,74	
H ₂ S	HS ⁻	+ 6,99	
HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	+ 7,20	
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	+ 7,21	
[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Zn(H ₂ O) ₅ OH] ⁺	+ 8,96	
HCN	CN ⁻	+ 9,21	
NH ₄ ⁺	NH ₃	+ 9,25	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	+10,33	
H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	+11,65	
HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	+12,32	
HS ⁻	S ²⁻	+12,89	
H ₂ O	OH ⁻	+15,74	
OH ⁻	O ²⁻	+29	

Stärke der
Säure nimmt
zu
↑

↓
Stärke der
Base nimmt
zu

Internettabelle

a) Die Konzentration des Wassers (55.3 mol/l) ist als Konstante im pK_s-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: K_s = [H₃O⁺][OH⁻]/[H₂O] = 10^{-15.9} [mol/l]).

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure	Formel	K_s	pK_s
Perchlorsäure	HClO_4	$= 10^{10}$	$= -10$
Chlorwasserstoffsäure	HCl	$= 10^6$	$= -6$
Hydroniumion	H_3O^+	1.00	0.00
Hydrosulfation	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	1.92
Phosphorsäure	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	2.12
Fluorwasserstoffsäure	HF	3.5×10^{-4}	3.45
Essigsäure	CH_3COOH	1.78×10^{-5}	4.74
Aluminiumion (hydrat.)	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	7.2×10^{-6}	5.14
Hydrosulfition	HSO_3^-	1.1×10^{-7}	6.96
Hypochlorige Säure	HClO	3.1×10^{-8}	7.51
Ammoniumion	NH_4^+	5.6×10^{-10}	9.25
Hydrogenphosphation	HPO_4^{2-}	2.1×10^{-13}	12.68
Hydrosulfition	HS^-	1.3×10^{-13}	12.88
Wasser	H_2O	1.00×10^{-14}	14.00
Methanol	CH_3OH	2.9×10^{-16}	15.54
Ammoniak	NH_3	$= 10^{-35}$	$= 35$

pK_s nimmt ab, d.h. Säurestärke
nimmt zu!

$pK_s < 0$
Starke Säure

$0 < pK_s < 4$
Mittelstarke Säure

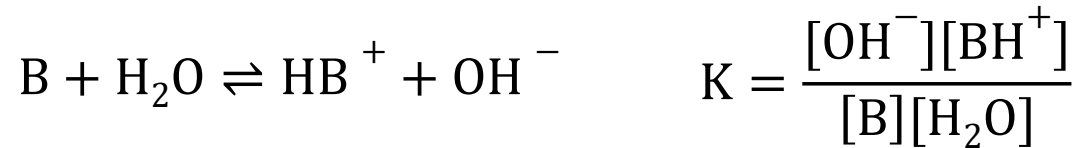
$pK_s > 4$
Schwache Säure

(Die entsprechende Einteilung gilt für Basen)

Aus Archiv

Säure-Base-Chemie

Basenkonstante K_B

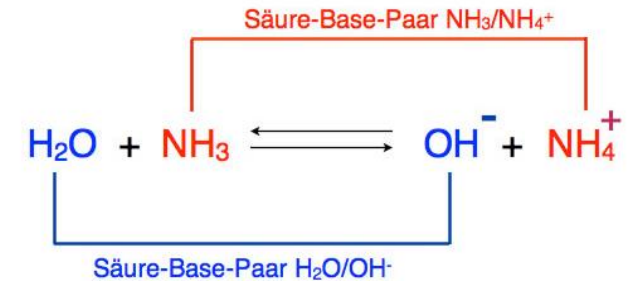
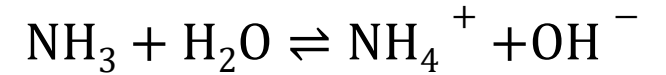


$$K \cdot [H_2O] = K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Analog

$$pK_B = -\lg K_B$$

z.B. Neutralbase NH_3



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

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

$$pK_B(NH_3) = 14 - pK_S(NH_4^+)$$

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Wegen $K_S K_B = K_W$ gilt:

Je größer K_S für eine Säure (Säurestärke groß), desto kleiner wird K_B der konjugierten Base (Basenstärke klein).

Säure	/	konjugierte Base
Essigsäure	/	Acetat
Hypochlorige Säure	/	Hypochlorit

$K_S(\text{Essigsäure}) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_S = 4,7$)

$K_S(\text{Hypochlorige Säure}) = 3,2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_S = 7,5$)



$K_B(\text{Acetat}) = 5,6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_B = 9,3$)

$K_B(\text{Hypochlorit}) = 3,1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($\text{p}K_B = 6,5$)

Säurestärke nimmt zu

Basenstärke nimmt zu

Je schwächer die Säure, desto stärker die korrespondierende Base!

Säure-Base-Chemie

pH-Werte starker Säuren

z.B. HCl , H_2SO_4 , HClO_4 $\text{pK}_s < 0$

Protolysegleichgewicht starker Säuren liegt praktisch vollständig auf der rechten Seite des Massenwirkungsgesetzes, da nahezu alle Säuremoleküle H_2O zu H_3O^+ protonieren.

→ Konzentration von H_3O^+ ist gleich der Ausgangskonzentration c_0 der Säure

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg[\text{HA}] = -\lg c_0$$

Analog gilt für starke Basen: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[\text{Base}] = -\lg c_0$

Starke Säuren

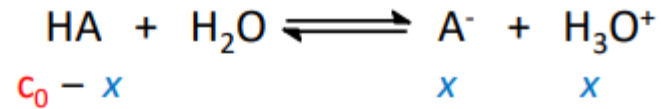
$$\text{pK}_s < 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = [\text{HA}_0]$$

Säure-Base-Chemie

pH-Werte mittelstarker Säuren

z.B. HF



$$K_S = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HA}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

p-q-Formel

$$x^2 + p \cdot x + q = 0$$

$$x_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

Mitternachtsformel

$$a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a}$$



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = -1/2 \times K_S + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_S^2 + K_S \times c_0}$$

$$c(\text{OH}^-) = -1/2 \times K_B + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_B^2 + K_B \times c_0}$$

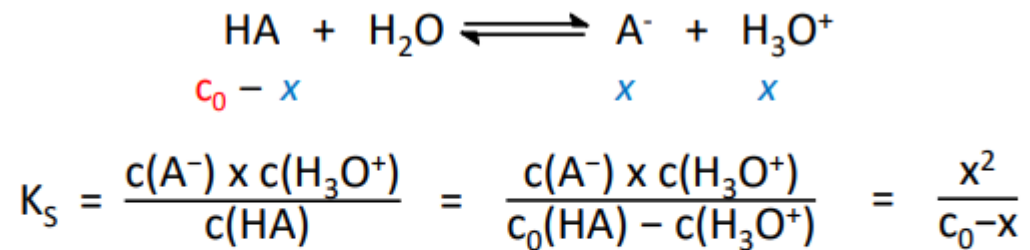
Bzw. für mittelstarke Basen

Säure-Base-Chemie

pH-Werte schwacher Säuren

z.B. Essigsäure CH_3COOH $\text{p}K_s > 0$

Protolysegleichgewicht schwacher Säuren liegt weitestgehend auf der linken Seite des Massenwirkungsgesetzes.



Näherung

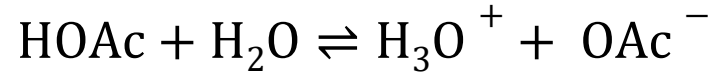
$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)$$

$$c_0 \gg c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ somit } c(\text{HA}) \approx c_0$$

$$K_s \cdot c_0 = x^2$$

$$x = c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{A}^-)$$

Säure-Base-Chemie



$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \text{konstant}$$

CH_3COOH : Essigsäure HOAc

CH_3COO^- : Acetat-Ion OAc^-

Da aus einem Molekül HOAc ein H_3O^+ -Ion und ein OAc^- -Ion entstehen

→ Konzentration beider Ionen gleich groß $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OAc}^-]$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HOAc}]}$$

Wegen der kleinen Säurekonstante bzw. des Gleichgewichts, das auf der linken Seite liegt:

$$[\text{HOAc}] \approx c_0(\text{HOAc})$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{HOAc}] \cdot K_s$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s$$

C_0 : Anfangskonzentration der Säure

$[\text{HOAc}]$: Konzentration der Säure, die noch nach der Dissoziation vorhanden ist

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_0(\text{HOAc})K_s} = (c_0(\text{HOAc}) \cdot K_s)^{1/2}$$

Schwache Säuren

- $\text{p}K_s > 0$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$
- $[\text{HA}] = [\text{HA}_0]$

Säure-Base-Chemie



Logarithmieren (mit -lg):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \lg c_0$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \lg c_0)$$

c_0 entspricht $c(\text{HA})$

1. Logarithmusgesetz:

$$\log(a * b) = \log(a) + \log(b)$$

4. Logarithmusgesetz:

$$\log(\sqrt[y]{x}) = \frac{1}{y} \log(x)$$

Definitionen aus Holleman, Wiberg:

- Überaus starke Säuren: $\text{pK}_s < -3,5$
- Sehr stark: $-3,5 < \text{pK}_s < 0$
- Stark: $\text{pK}_s \sim 0$
- Mittelstark: $0 < \text{pK}_s < 3,5$
- Schwach: $3,5 < \text{pK}_s < 10,5$
- Sehr schwach: $10,5 < \text{pK}_s < 17,5$
- Überaus schwach: $\text{pK}_s > 17,5$

Für schwache Basen gilt:

analog:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{pKB} - \lg c_0)$$

$\text{pK}_B < 0$ starke Basen

$\text{pK}_B > 0$ schwache Basen

Säure-Base-Chemie

Dissoziationsgrad

Der **Dissoziationsgrad** α bzw. Protolysegrad gibt das Verhältnis der durch Dissoziation gelösten Säure- bzw. Base-Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure-/Base-Teilchen der Lösung an. α kann Werte von 0 bis 1 (100% Protolyse) annehmen.

→ Ausmaß einer protolytischen Reaktion, bzw. Anteil Säure, der in einer Reaktion mit H_2O zur korrespondierenden Base umgewandelt wurde

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [\text{HA}]}{c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} \quad \text{Für einwertige Säure: } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{umstellen: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c_0$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0$$

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt $\alpha \ll 1$: $K_s = c_0 \cdot \alpha^2 \rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$

**Ostwaldsches
Verdünnungsgesetz (für
schwache Säuren)**

Protolysegrad einer schwachen Säure steigt mit abnehmender Konzentration der Säure!

Säure-Base-Chemie

Der Dissoziationsgrad α gibt an, wie groß der Prozentsatz an dissoziierten Teilchen ist

- Starke Säuren und Basen (starke Elektrolyte) dissoziieren vollständig (100 %) in $\alpha = 1$ Wasser (z.B. HCl, NaOH)
- Schwache Säuren und Basen sind nur zum Teil in Wasser dissoziiert (z.B. NH_3 , CH_3COOH) $\alpha < 1$

c_0 ... Ausgangskonzentration der Säure

c ... Konzentration im Gleichgewicht

$$\alpha = c(\text{A}^-)/c_0$$

dissoziierte Spezies: $c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha c_0$

$$K_s = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{\alpha^2 \times c_0^2}{(1 - \alpha) \times c_0} = \frac{\alpha^2 \times c_0}{(1 - \alpha)}$$

nicht dissoziierte Spezies: $c = (1 - \alpha)c_0$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:
bei niedriger Konzentration steigt α

$$K_s / c_0 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Dissoziationsgrad α als Funktion der Konzentration

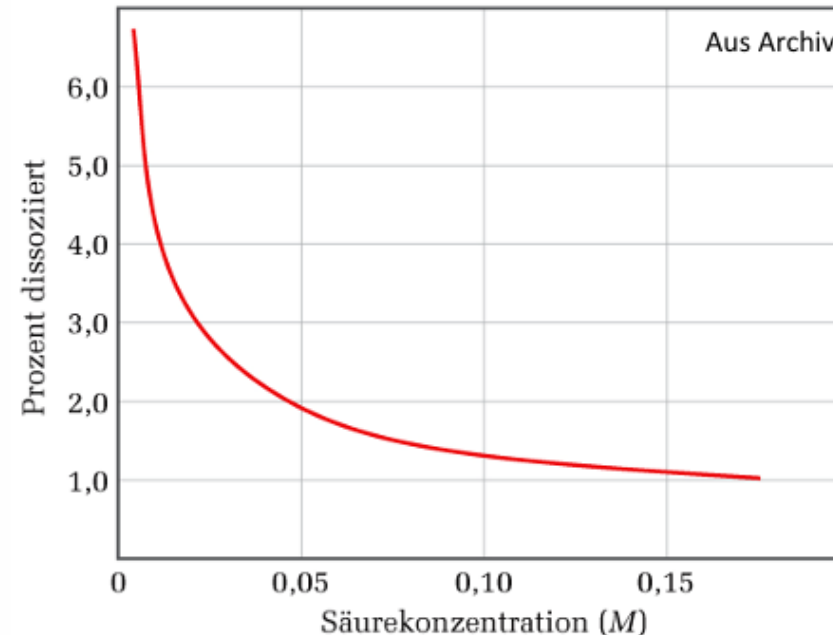


$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad K_S(\text{Essigsäure}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

c_0 / mol/l	α
0,1	0,013 (1,3 %)
10^{-4}	0,344 (34,4 %)
10^{-6}	0,952 (95,2 %)
10^{-9}	1 (100%)

auch schwache Elektrolyte sind bei hoher Verdünnung praktisch vollständig dissoziiert

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:
bei niedriger Konzentration steigt α



Säure-Base-Chemie



pH-Wert einer starken Säure: komplett dissoziiert, $\alpha = 1 \rightarrow [H^+] = c(H_3O^+) = \alpha c_0 = c_0$

z.B. 0,001 mol/L HCl $[H^+] = 0,001 \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = -\log 0,001 = 3$

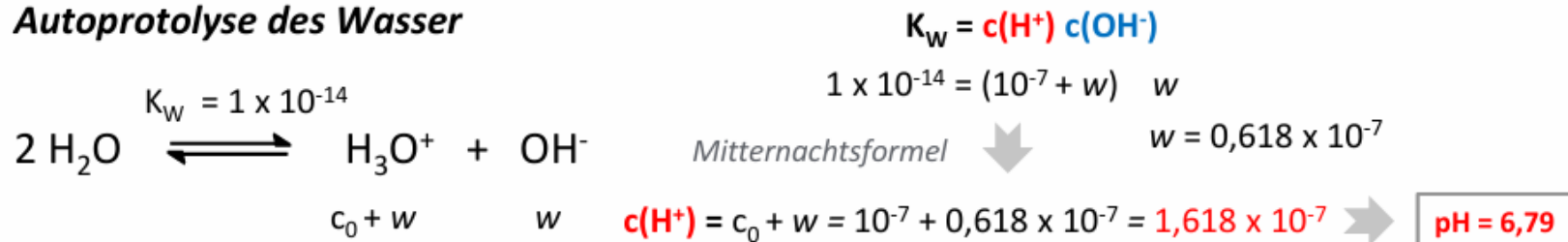
pH-Wert einer starken Base: komplett dissoziiert

z.B. 0,001 mol/L NaOH $[OH^-] = 0,001 \text{ mol/L}$ $\text{pOH} = -\log 0,001 = 3$;
 $\text{pOH} + \text{pH} = 14$
pH = 14 - 3 = 11

Autoprotolyse des Wasser wird durch hohe $[H^+]$ oder $[OH^-]$ unterdrückt und muss nicht berücksichtigt werden

$c_0 = 10^{-7} \text{ mol/L HCl} \xrightarrow{\text{falsch}} \text{pH} = 7$ bei sehr kleinen c_0 muss man Autoprotolyse des Wassers berücksichtigen

Autoprotolyse des Wasser



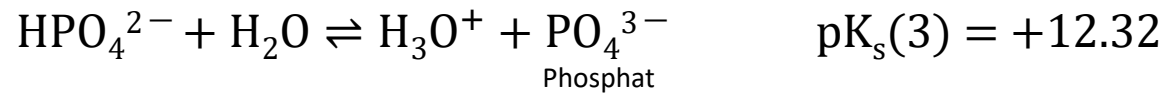


Säure-Base-Chemie



Dreiprotonige Säuren

z.B. Phosphorsäure H_3PO_4



Für Protonen mehrprotoniger Säuren ist die Tendenz der Abgabe verschieden groß.

→ für die einzelnen Protolyseschritte mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(1) > K_s(2) > K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(1) < \text{pK}_s(2) < \text{pK}_s(3)$$

da H^+ leichter aus einem neutralen Molekül abspaltbar ist als aus einem negativ geladenen Ion

Für Gesamtreaktion mehrprotoniger Säuren gilt:

$$K_s(\text{ges}) = K_s(1) \cdot K_s(2) \cdot K_s(3) \quad \text{bzw.} \quad \text{pK}_s(\text{ges}) = \text{pK}_s(1) + \text{pK}_s(2) + \text{pK}_s(3)$$

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H_2SO_4)

Kombination starke/mittelstarke Säure

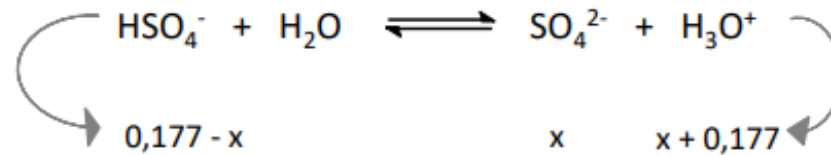
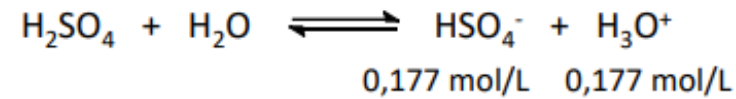
$$\text{pK}_{\text{S1}} = -3 \quad \text{pK}_{\text{S2}} = 2$$

Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H_2SO_4 Lösungen ist **von c_0 abhängig**

- **höhere Konz.** $c_0 = 0,177 \text{ mol/L}$

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[\text{H}^+] = 0,177 \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 0,75}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{\text{S2}} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = \frac{x(x + 0,177)}{(0,177 - x)} \quad x = 0,009 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(\text{H}^+) = c_0 + x = 0,177 \text{ mol/L} + 0,009 \text{ mol/L} = 0,186 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(\text{H}^+) = -\log(0,186 \text{ mol/L}) = \boxed{0,73}$$

H_3O^+ Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert kaum, wenn H_2SO_4 in höherer Konzentration vorliegt !

Säure-Base-Chemie



Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H_2SO_4)

Kombination starke/mittelstarke Säure

$$\text{pK}_{\text{S1}} = -3 \quad \text{pK}_{\text{S2}} = 2$$

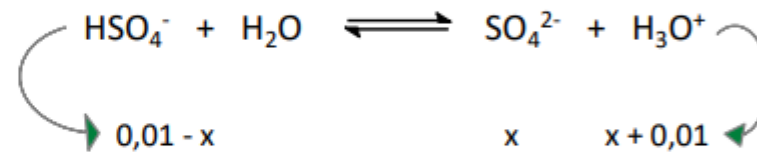
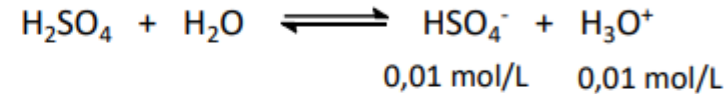
Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H_2SO_4 Lösungen ist **von c_0 abhängig**

- **niedrigere Konz.** $c_0 = 0,01 \text{ mol/L}$

1. Dissoziationsstufe **vollständig**

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2}$$



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{\text{S2}} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = \frac{x(x + 0,01)}{(0,01 - x)} \quad x = 0,0041 \text{ mol/L}$$

$$c_{1+2}(\text{H}^+) = c_0 + x = 0,01 \text{ mol/L} + 0,0041 \text{ mol/L} = 0,0141 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log c_{1+2}(\text{H}^+) = -\log(0,0141 \text{ mol/L}) = \boxed{1,85}$$

H_3O^+ Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert stärker, wenn H_2SO_4 in niedrigerer Konzentration vorliegt !!

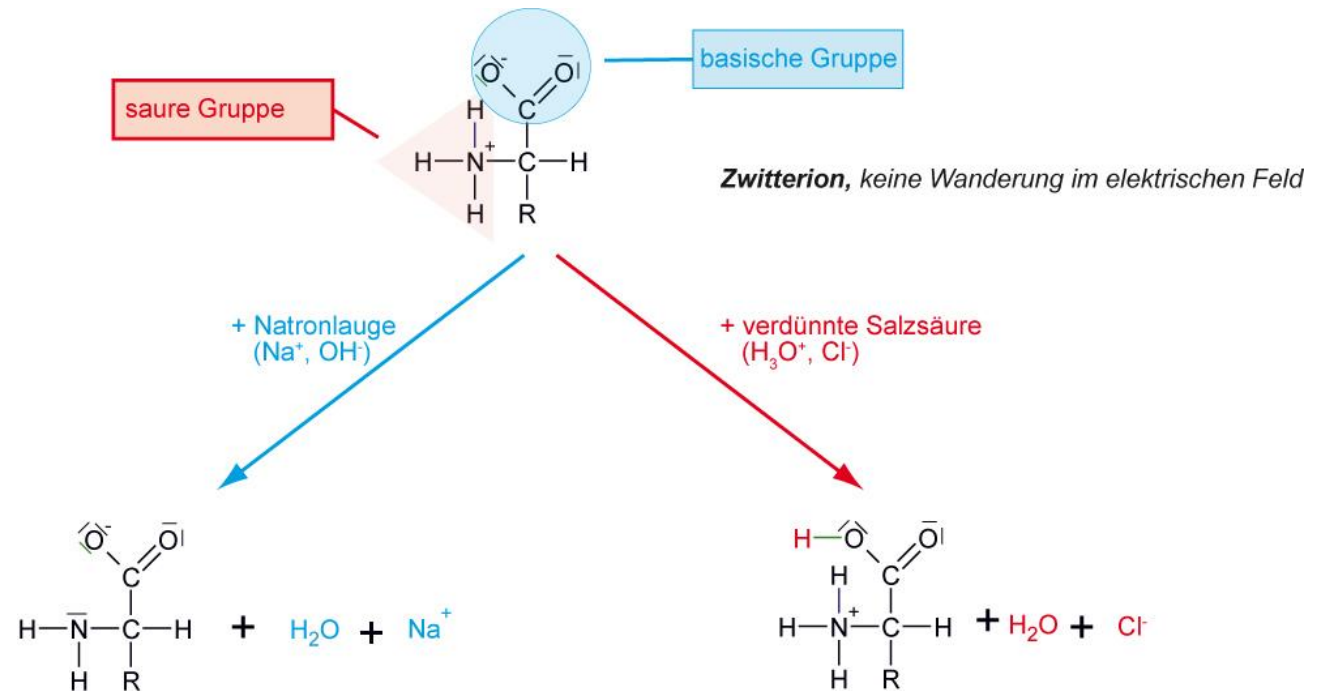
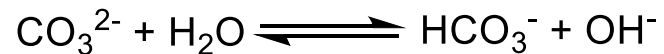
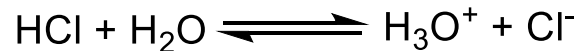
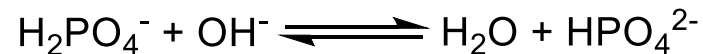
Säure-Base-Chemie

Ampholyte

Manche Verbindungen oder Ionen, sogenannte **Ampholyte**, können sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben, je nachdem, ob ein stärkerer Protonendonator oder Protonenakzeptor anwesend ist.

Einfache Beispiele: HSO_4^- , NH_3 , H_2O , Aminosäuren, ...

Beispiele für Ampholyte sind HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}



Säure-Base-Chemie

Nivellierender Effekt

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion H_3O^+ , die stärkste Base das Hydroxid-Ion OH^- .

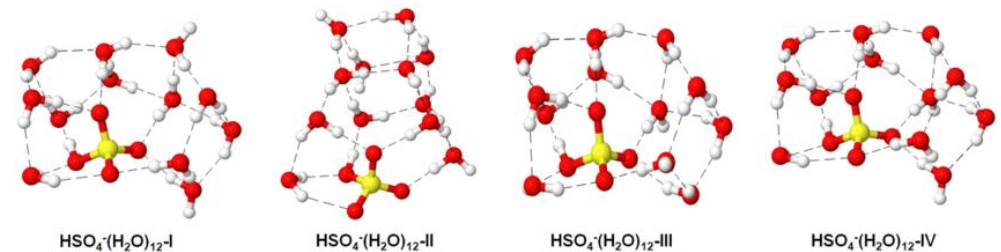
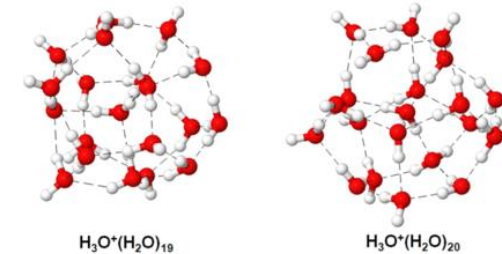
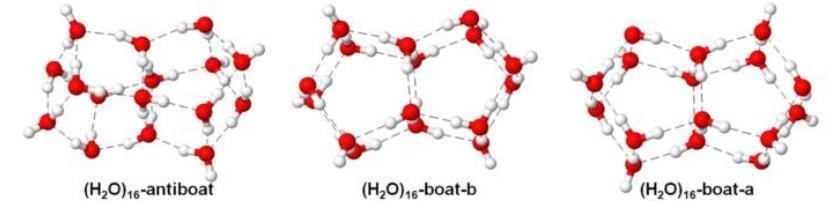
Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark! Das Wasser übt daher einen **nivellierenden Effekt** aus.

Sinnvolle pH-Werte in Wasser sind nur von 0 bis 14.

→ Messung von sehr starken Säuren in sauren Lösemitteln (z.B. Essigsäure)

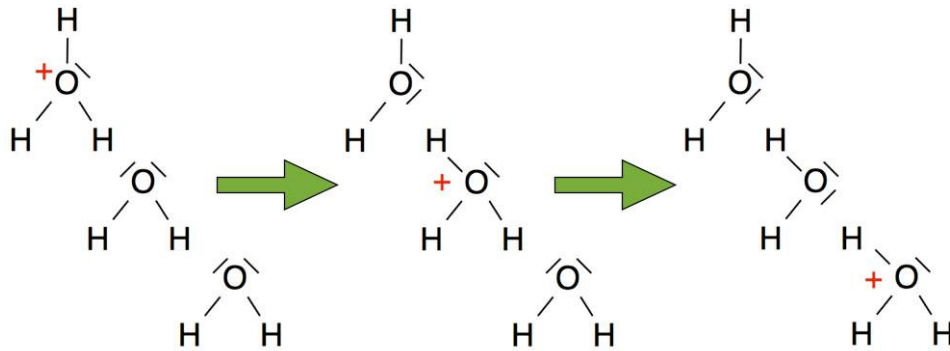
→ Messung von sehr starken Basen in basischen Lösemitteln (z.B. DMSO)

Optimized geometries for three isomers of $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ cluster, protonated water clusters of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$ and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$, and four isomers of $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{12}$ cluster.



Säure-Base-Chemie

Der Grotthus-Mechanismus



Beweglichkeit von Protonen in Wasser

Protonen verweilen mit einer typischen Halbwertszeit von 1 - 4 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) an einem Ende einer Wasserstoffbrücke.

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	$K_{(\text{hin})} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$K_{(\text{rück})} [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2\text{O}]$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$[\text{NH}_4^+] + [\text{OH}^-] \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_3]$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^5$
$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{SO}_4^{2-}] \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_4^-]$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$

Säure/Base Reaktionen verlaufen sehr schnell!!

Säure-Base-Chemie



Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen

1. Salze aus einer starken Säure mit einer starken Base

z.B. NaCl, NaClO₄

- keine Aciditätsänderungen, weil die Kationen überaus schwache Säuren und die entstehenden Anionen überaus schwache Basen darstellen

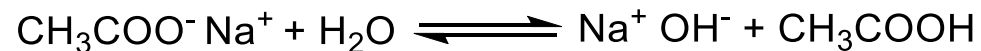


pH = 7 neutral

2. Salze aus einer schwachen Säure mit einer starken Base

z.B. CH₃COONa, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, Na₂S

- werden durch die korrespondierende Base der Säure beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung alkalisch



$$\text{pK}_\text{S} + \text{pK}_\text{B} = 14$$

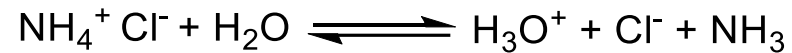
$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{B} - \lg c_0)$$

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

3. Salze aus einer schwachen Base mit einer starken Säure

z.B. NH_4Cl , AlCl_3 , FeCl_3

- werden durch die korrespondierende Säure der Base beeinflusst und reagieren in wässriger Lösung sauer

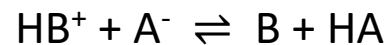


$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s - \lg c_0)$$

4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN

- pH-Wert ist variabel und unabhängig von der Konzentration des Salzes



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_s(\text{BH}^+) + \text{pK}_s(\text{HA}))$$



Ampholyte

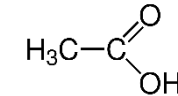
Säure-Base-Chemie



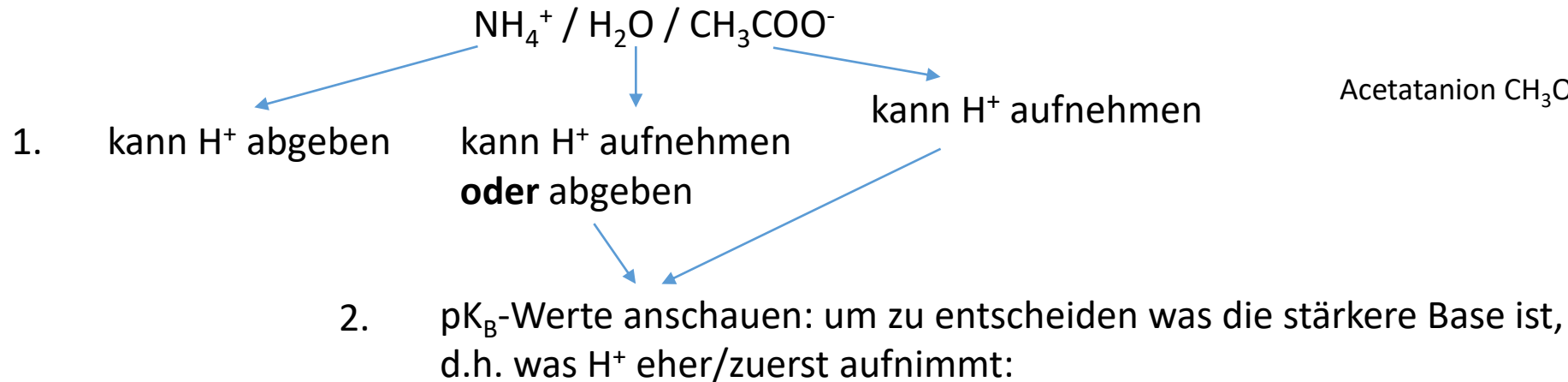
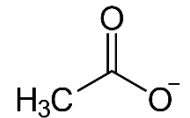
Ampholyte (Salze aus einer schwachen Säure und bzw. mit einer schwachen Base)

z.B.: Ammoniumacetat $\text{NH}_4^+ \text{OAc}^-$ in H_2O lösen $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{OAc}^-$

Essigsäure CH_3COOH abgekürzt HOAc



Acetatanion CH_3COO^- abgekürzt OAc^-



$$\text{pK}_s = 0$$

$$\text{pK}_B = 14$$

$$\text{pK}_s = 4,75$$

$$\text{pK}_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

Säure-Base-Chemie

→ Vergleich: $pK_B(H_2O) > pK_B(CH_3COO^-)$
14 > 9,25

→ CH_3COO^- ist eine stärkere Base als H_2O → NH_4^+ gibt H^+ an OAc^- statt H_2O ab

→ Reaktion: $NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$

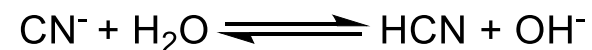
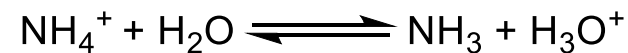
Ammoniumacetat NH_4OAc ist ein Ampholyt, da es H^+ auf- und abgeben kann.

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

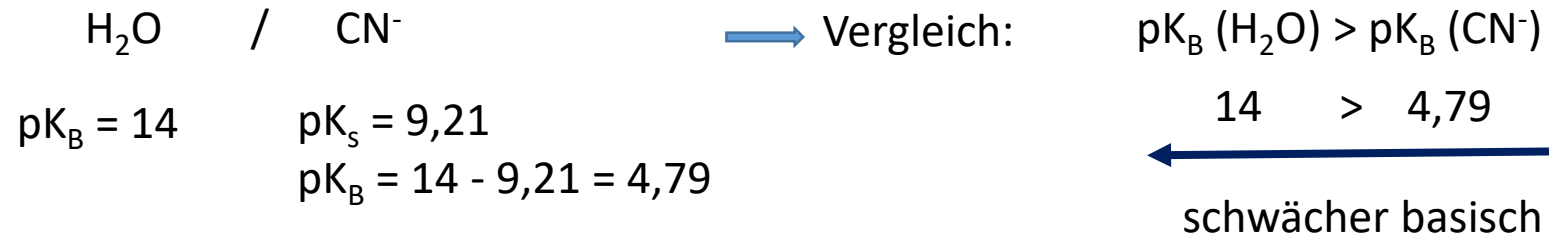
$$pH = \frac{1}{2}(pK_s(NH_4^+/NH_3) + pK_s(HOAc/OAc^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 4,75) = 7$$

z.B.: Ammoniumcyanid $NH_4^+ CN^-$ in H_2O lösen

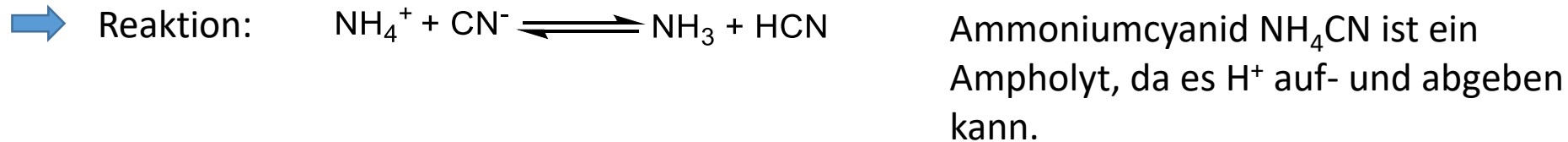
was läuft in H_2O ab?



Säure-Base-Chemie



→ Cyanid ist eine stärkere Base als H_2O



pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_\text{s}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \text{pK}_\text{s}(\text{HCN}/\text{CN}^-)) = \frac{1}{2}(9,25 + 9,21) = 9,23$$