LMU LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

Vorlesung zum Lehramtsgrundpraktikum

Dr. Magdalena Rusan

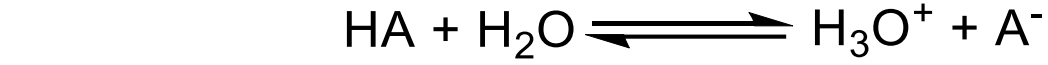
Kapitel 4

Säure-Base-Chemie Teil 2

06.11.2026

Säure-Base-Chemie

Säurestärke



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

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: $K = \frac{c(H_3O^+)c(A^-)}{c(HA)c(H_2O)}$

[HA]	Konzentration an nicht dissoziierter Säure
[H_3O^+]	Oxoniumionenkonzentration
[A^-]	Konzentration der Säureanionen
[H_2O]	Konzentration Wasser

bei verdünnten Lösungen → Konzentration von H_2O konstant

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

Säure-Base-Chemie

Säurestärke K_s

$$K \cdot [H_2O] = Ks = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

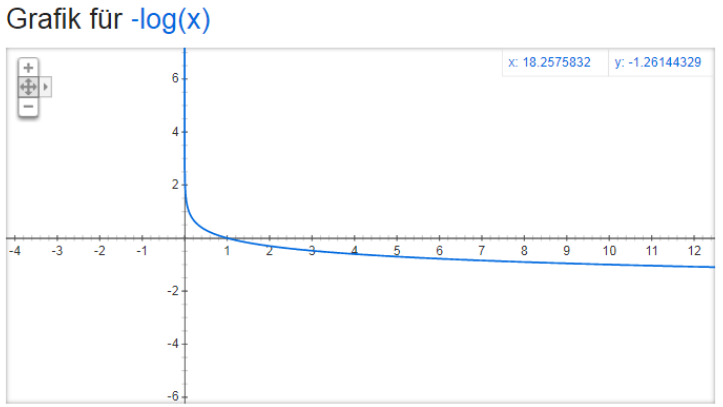
K_s Werte häufig sehr groß, daher negativer dekadischer Logarithmus:

$$pK_S = -\lg K_s$$

Bsp.: $K_s = 10 \rightarrow pK_s = -1$, $K_s = 1000 \rightarrow pK_s = -3$

starke Säuren: rechte Seite des Protolysegleichgewichtes überwiegt → Zähler größer als Nenner → $K_s > 1 \rightarrow pK_s < 0$

je schwächer die Säure, desto größer ihr pK_s-Wert
schwache Säuren: $K_s < 1 \rightarrow pK_s > 0$ weil Nenner größer als Zähler im Massenwirkungsgesetzt



Säure-Base-Chemie

pK_s-Werte

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_2SO_4	⇄ HSO_4^-	+ H⁺	− 3.0
$H_4PO_4^+$	⇄ H_3PO_4	+ H⁺	~ − 3
$HClO_3$	⇄ ClO_3^-	+ H⁺	− 2.7
HNO_3	⇄ NO_3^-	+ H⁺	− 1.37
H_3O^+	⇄ **H_2O**	**+ H⁺**	**∓ 0**[a]
$SO_3 + H_2O$	⇄ HSO_3^-	+ H⁺	+ 1.90
HSO_4^-	⇄ SO_4^{2-}	+ H⁺	+ 1.96
H_3PO_4	⇄ $H_2PO_4^-$	+ 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
$CO_2 + H_2O$	⇄ HCO_3^-	+ H⁺	+ 6.35
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	⇄ $[Fe(OH_2)_5(OH)]^+$	+ H⁺	+ 6.74
H_2S	⇄ HS^-	+ H⁺	+ 6.99
HSO_3^-	⇄ SO_3^{2-}	+ H⁺	+ 7.20
$H_2PO_4^-$	⇄ HPO_4^{2-}	+ H⁺	+ 7.207
HClO	⇄ 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_2O_2	⇄ HO_2^-	+ H⁺	+ 11.65
HPO_4^{2-}	⇄ PO_4^{3-}	+ H⁺	+ 12.325
HS^-	⇄ S^{2-}	+ H⁺	+ 12.89
H_2O	⇄ **OH^-**	**+ H⁺**	**+ 14.00**[a]
NH_3	⇄ NH_2^-	+ H⁺	+ 23
OH^-	⇄ O^{2-}	+ H⁺	+ 29
H_2	⇄ H^-	+ H⁺	+ 39

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: $K_S = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O] = 10^{-15.9}$ [mol/l]).

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

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_2SO_4	HSO_4^-	- 3,9	
	H_3O^+	H_2O	- 1,74	
	HNO_3	NO_3^-	- 1,37	
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	+ 1,96	
	H_2SO_3	HSO_3^-	+ 1,90	
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	+ 2,16	
	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(OH)(H_20)_5]^{2+}$	+ 2,46	
	HF	F^-	+ 3,18	
	CH_3COOH	CH_3COO^-	+ 4,75	
Stärke der Säure nimmt zu ↑	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	+ 4,97	↓ Stärke der Base nimmt zu
	$CO_2 + H_2O$	HCO_3^-	+ 6,35	
	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(H_2O)_5OH]^+$	+ 6,74	
	H_2S	HS^-	+ 6,99	
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	+ 7,20	
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	+ 7,21	
	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Zn(H_2O)_5OH]^+$	+ 8,96	
	HCN	CN^-	+ 9,21	
	NH_4^+	NH_3	+ 9,25	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	+10,33	
	H_2O_2	HO_3^-	+11,65	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	+12,32	
	HS^-	S^{2-}	+12,89	
	H_2O	OH^-	+15,74	
	OH^-	O^{2-}	+29	

Internettabelle

Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure	Formel	K_S	pK_S
Perchlorsäure	$HClO_4$	$\approx 10^{10}$	≈ -10
Chlorwasserstoffsäure	HCl	$\approx 10^{6}$	≈ -6
Hydroniumion	H_3O^+	1.00	0.00
Hydrogensulfation	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.)	$Al(H_2O)_6^{3+}$	7.2×10^{-6}	5.14
Hydrogensulfition	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
Hydrogensulfition	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	$\approx 10^{-35}$	≈ 35

Aus Archiv

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)

Säure-Base-Chemie

Basenkonstante K_B

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$$

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

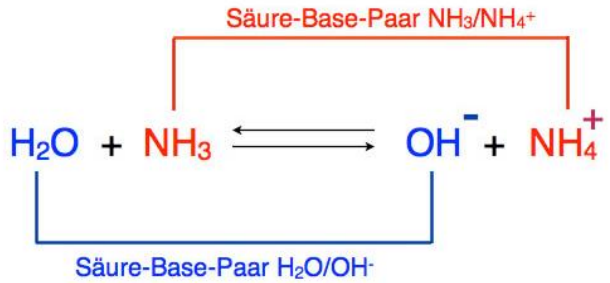
z.B. Neutralbase NH_3

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

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

Analog

$$\boxed{pK_B = -\lg K_B}$$



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

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14$$

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

Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Wegen $\mathbf{K_S\,K_B = K_W}$ 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(Essigsäure) = 1,8 x 10^{-5} mol/L (pK_S = 4,7)

K_S(Hypochlorige Säure) = 3,2 x 10^{-8} mol/L (pK_S = 7,5)



K_B(Acetat) = 5,6 x 10^{-10} mol/L (pK_B = 9,3)

K_B(Hypochlorit) = 3,1 x 10^{-7} mol/L (pK_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, $HClO_4$ $pK_s < 0$

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

Starke Säuren
$pK_s < 0$
$[H_3O]^+ = [A^-] = [HA_0]$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg[HA] = -\lg c_0$$

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

Säure-Base-Chemie

pH-Werte mittelstarker Säuren

z.B. HF

$$\underset{c_0 - x}{HA} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{A^-} + \underset{x}{H_3O^+}$$

$$K_S = \frac{c(A^-) \times c(H_3O^+)}{c(HA)} = \frac{c(A^-) \times c(H_3O^+)}{c_0(HA) - c(H_3O^+)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

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

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

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

$$c(H_3O^+) = -1/2 \times K_S + \sqrt{\frac{1}{4} \times K_S^2 + K_S \times c_0}$$

Bzw. für mittelstarke Basen

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

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure-Base-Chemie

pH-Werte schwacher Säuren

z.B. Essigsäure CH_3COOH $pK_s > 0$

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

$$\underset{c_0 - x}{HA} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{A^-} + \underset{x}{H_3O^+}$$

$$K_S = \frac{c(A^-) \times c(H_3O^+)}{c(HA)} = \frac{c(A^-) \times c(H_3O^+)}{c_0(HA) - c(H_3O^+)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Näherung $x = c(H_3O^+) = c(A^-)$ $c_0 >> c(H_3O^+)$ somit $c(HA) \approx c_0$

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

$$x = c(H_3O^+) = c(A^-)$$

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure-Base-Chemie

$$HOAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OAc^-$$

$$K_s = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$ c(H_2O) = 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 $[H_3O^+] = [OAc^-]$

$$K_S = \frac{[H_3O^+]^2}{[HOAc]}$$

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

$$[HOAc] \approx c_0(HOAc)$$

$$\rightarrow \quad [H_3O^+]^2 = [HOAc] \cdot K_S$$

$$[H_3O^+]^2 = c_0(HOAc) \cdot K_S$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{c_0(HOAc)K_s} = (c_0(HOAc) \cdot K_s)½$$

C_0: Anfangskonzentration der Säure

[HOAc]: Konzentration der Säure, die noch nach der Dissoziation vorhanden ist

Schwache Säuren
- $pK_s > 0$
- $[H_3O]^+ = [A^-]$
- $[HA] = [HA_0]$

Säure-Base-Chemie

Logarithmieren (mit -lg):

$$pH = \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} lgc_0$$

$$\mathbf{pH = \frac{1}{2}(pKs - lgc0)}$$

c_0 entspricht c(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: pK_s <-3,5
- Sehr stark: -3,5 < pK_s < 0
- Stark: pK_s ~ 0
- Mittelstark: 0 < pK_s < 3,5
- Schwach: 3,5 < pK_s < 10,5
- Sehr schwach: 10,5 < pK_s < 17,5
- Überaus schwach: pK_s > 17,5

Für schwache Basen gilt:

$$analog:$$

$$\mathbf{pOH = \frac{1}{2}(pKB - lgc0)}$$

pK_B < 0 starke Basen

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. A 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

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten HA–Moleküle}}{\text{Konzentration der HA–Molekülevor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c_0 - [HA]}{c_0} = \frac{[H_3O^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0}$$

Für einwertige Säure: $[A^-]=[H_3O^+]$ umstellen: $[H_3O^+] = \alpha \cdot c_0$

$[A^-] = \alpha \cdot c_0$

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha \cdot c_0 \cdot \alpha \cdot c_0}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot {c_0}^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

für schwache Säuren gilt α << 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 Wasser (z.B. HCl, NaOH) $\alpha = 1$
- 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

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

dissoziierte Spezies: $c(A^-) = c(H_3O^+) = \alpha c_0$

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

$$K_S = \frac{c(A^-) \times c(H_3O^+)}{c(HA)} = \frac{\alpha^2 \times c_0^2}{(1-\alpha) \times c_0} = \frac{\alpha^2 \times c_0}{(1-\alpha)}$$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz:
bei niedriger Konzentration steigt **α**

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

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Dissoziationsgrad **α** als Funktion der Konzentration

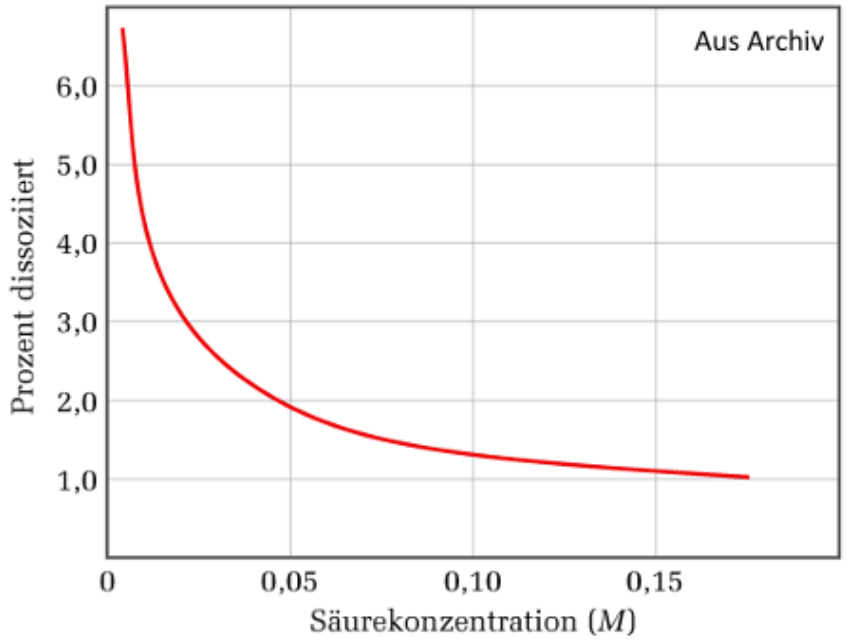
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_S = \frac{c(H^+) \times c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$$ K_S(Essigsäure) = 1,8 x 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, **α** = 1 ⟹ $[H^+] = c(H_3O^+) = \alpha c_0 = c_0$

z.B. 0,001 mol/L HCl $[H^+]$ = 0,001 mol/L ⟹ pH = -log0,001 = 3

pH-Wert einer starken Base: komplett dissoziiert

z.B. 0,001 mol/L NaOH $[OH^-]$ = 0,001 mol/L pOH = -log0,001 = 3;
pOH + pH = 14
pH = 14 − 3 = 11

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

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

Autoprotolyse des Wasser

$$2\,H_2O \underset{K_W = 1 \times 10^{-14}}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

$c_0 + w$ w

$K_W = c(H^+)\,c(OH^-)$

$1 \times 10^{-14} = (10^{-7} + w)\ w$

Mitternachtsformel ⟹ $w = 0{,}618 \times 10^{-7}$

$c(H^+) = c_0 + w = 10^{-7} + 0{,}618 \times 10^{-7} = 1{,}618 \times 10^{-7}$ ⟹ **pH = 6,79**

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

Säure-Base-Chemie

Mehrprotonige Säuren

Einprotonige Säuren

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$
Salzsäure — Chlorid

$HBr + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Br^-$
Bromwasserstoff — Bromid

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$
Fluorwasserstoff — Fluorid

$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$
Blausäure — Cyanid

Zweiprotonige Säuren

$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$
Schwefelsäure — Hydrogensulfat

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$
Hydrogensulfat — Sulfat

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$
Kohlensäure — Hydrogencarbonat

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$
Hydrogencarbonat — Carbonat

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$
Schwefelwasserstoff — Hydrogensulfid

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$
Hydrogensulfid — Sulfid

Säure-Base-Chemie

Dreiprotonige Säuren

z.B. Phosphorsäure H_3PO_4

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{Dihydrogenphosphat}}{H_2PO_4^-} \qquad pK_s(1) = +2.16$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{hydrogenphosphat}}{HPO_4^{2-}} \qquad pK_s(2) = +7.21$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{Phosphat}}{PO_4^{3-}} \qquad pK_s(3) = +12.32$$

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

→ für die einzelnen Protolyseschritte mehrprotoniger Säuren gilt:

$K_s(1) > K_s(2) > K_s(3)$ bzw. $pK_s(1) < pK_s(2) < pK_s(3)$

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

Für Gesamtreaktion mehrprotoniger Säuren gilt:

$K_s(ges) = K_s(1) \cdot K_s(2) \cdot K_s(3)$ bzw. $pK_s(ges) = pK_s(1) + pK_s(2) + pK_s(3)$

Säure-Base-Chemie

Quelle: Prof. Ivanovic-Burmazovic

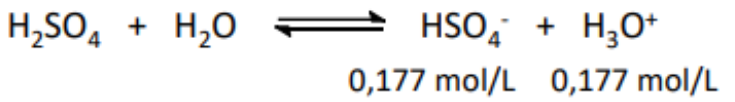
pH-Wert einer mehrprotonigen Säure (z.B. H_2SO_4)

Kombination starke/mittelstarke Säure

$pK_{S1} = -3$ $pK_{S2} = 2$

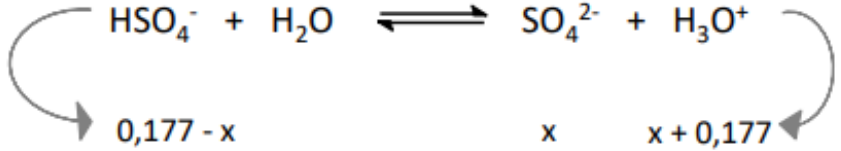
Effekt der 2. Dissoziationsstufe auf pH der H_2SO_4 Lösungen ist **von c_0 abhängig**

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



1. Dissoziationsstufe vollständig

$[H^+] = 0{,}177$ mol/L => **pH = 0,75**



2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{S2} = \frac{c(SO_4^{2-}) \times c(H_3O^+)}{c(HSO_4^-)} = \frac{x\,(x + 0{,}177)}{(0{,}177 - x)}$$

$x = 0{,}009$ mol/L

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

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

$pK_{S1} = -3$ $pK_{S2} = 2$

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

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

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$$

0,01 mol/L 0,01 mol/L

1. Dissoziationsstufe vollständig

$[H^+] = 0{,}01$ mol/L => pH = 2

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$$

0,01 - x x x + 0,01

2. Dissoziationsstufe wird durch 1. beeinflusst

$$K_{S2} = \frac{c(SO_4^{2-}) \times c(H_3O^+)}{c(HSO_4^-)} = \frac{x\,(x + 0{,}01)}{(0{,}01 - x)}$$

$x = 0{,}0041$ mol/L

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

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

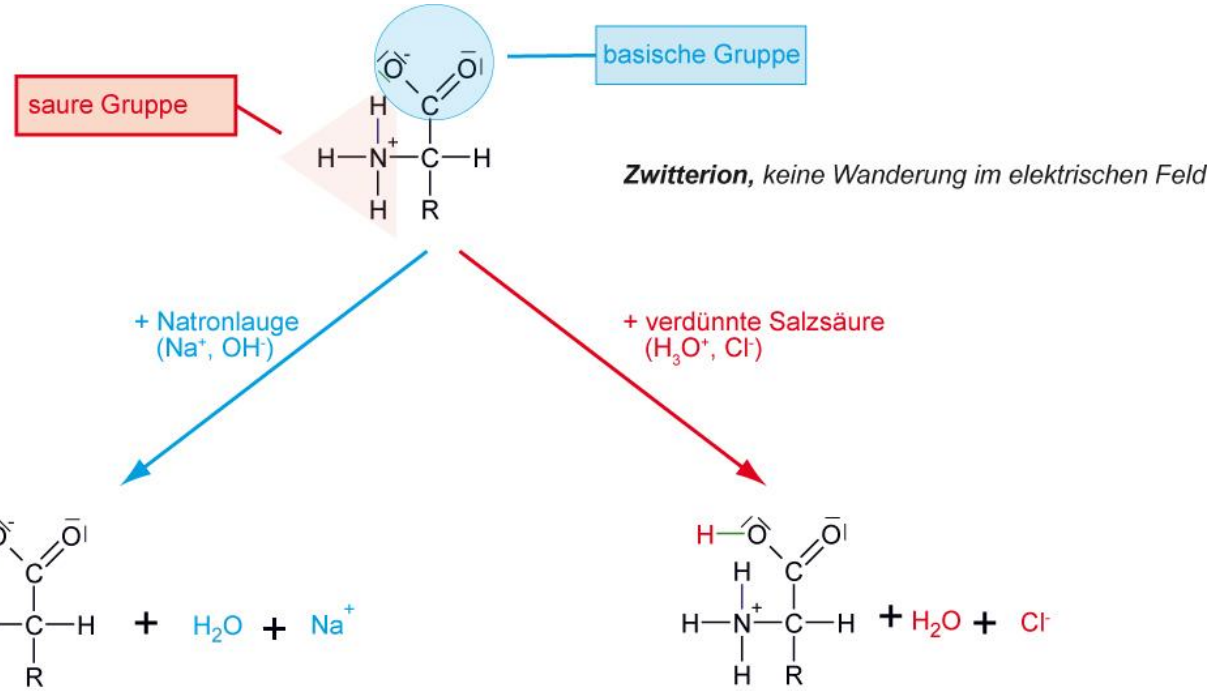
H_3O^+ Ionen aus dem 2. Protolyse-Schritt beeinflussen den pH-Wert stärker, wenn H_2SO_4 in niedrigerer Konzentration vorliegt !!

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-}



$$H_2PO_4^- + HCl \rightleftharpoons H_3PO_4 + Cl^-$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + HPO_4^{2-}$$

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Säure-Base-Chemie

Nivellierender Effekt

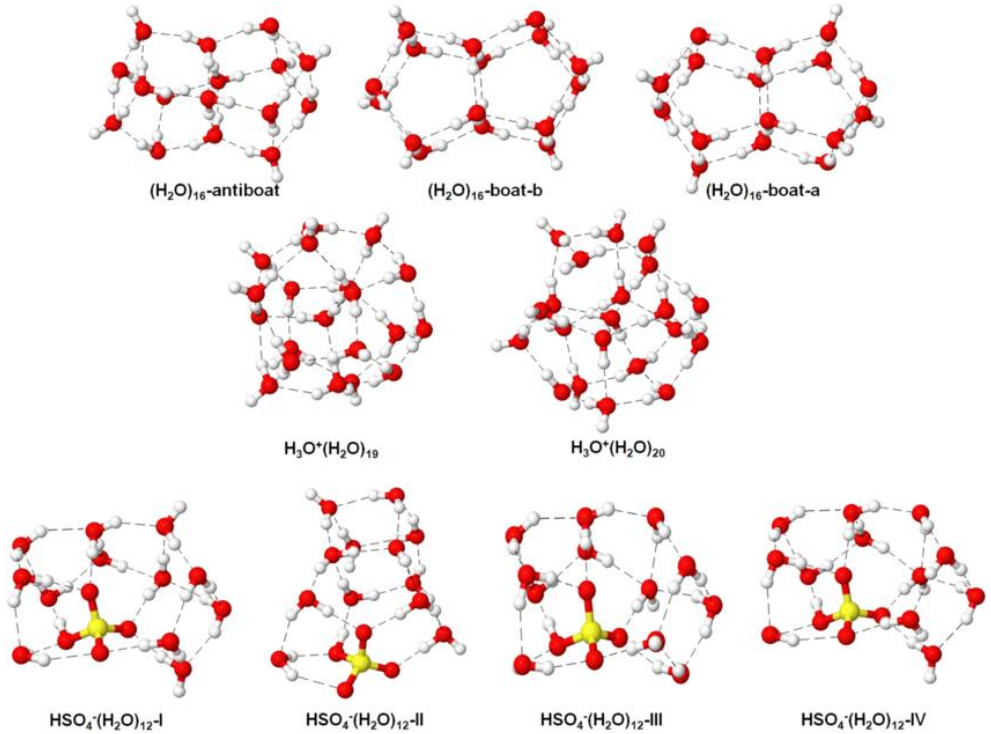
In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion H_3O^+, die stärkste Base das Hydroxid-Ion OH^-.

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 Lösemittel (z.B. Essigsäure)

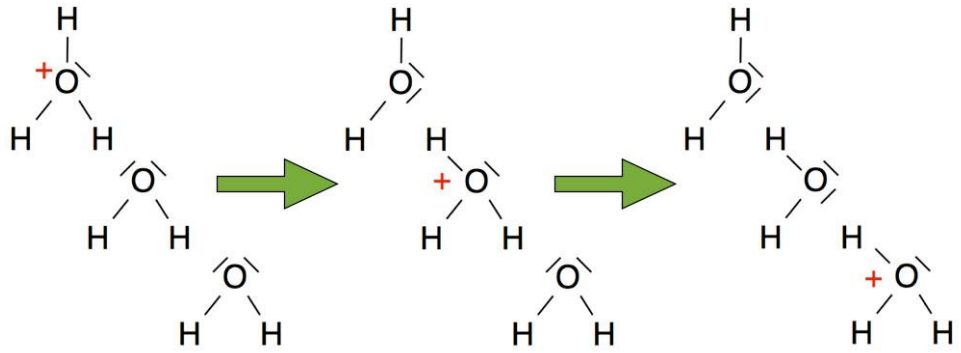
→ Messung von sehr starken Basen in basischen Lösemittel (z.B. DMSO)



Optimized geometries for three isomers of $(H_2O)_{16}$ cluster, protonated water clusters of $H_3O^+(H_2O)_{19}$ and $H_3O^+(H_2O)_{20}$, and four isomers of $HSO_4^-(H_2O)_{12}$ cluster.

Säure-Base-Chemie

Der Grotthus-Mechanismus



Beweglichkeit von Protonen in Wasser

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

Geschwindigkeitskonstanten von Protonenübergangsreaktionen in wässeriger Lösung bei 25°C.

Reaktion	$K_{(hin)}$ [L mol^{-1} s^{-1}]	$K_{(rück)}$ [L mol^{-1} s^{-1}]
$[H_3O^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [H_2O]$	$1{,}4*10^{11}$	$2{,}5*10^{-5}$
$[NH_4^+] + [OH^-] \rightleftharpoons [H_2O] + [NH_3]$	$3{,}4*10^{10}$	$6*10^{5}$
$[H_3O^+] + [SO_4^{2-}] \rightleftharpoons [H_2O] + [HSO_4^-]$	$1{,}0*10^{11}$	$7*10^{7}$

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, $NaClO_4$

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

$$NaCl + H_2O \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O$$

pH = 7 neutral

2. Salze aus einer schwachen Säure mit einer starken Base

z.B. CH_3COONa, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, Na_2S

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

$$CH_3COO^- Na^+ + H_2O \rightleftharpoons Na^+ OH^- + CH_3COOH$$

$pK_S + pK_B = 14$

$pOH = ½(pK_B - lgc_0)$

$pH = 14 - pOH$

Säure-Base-Chemie

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

$$NH_4^+ Cl^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- + NH_3$$

$$pH = ½(pK_s - lgc_0)$$

4. Salze aus einer schwachen Säure mit einer schwachen Base

z.B. $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COONH_4, $(NH_4)_2S$, NH_4CN

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

$$HB^+ + A^- \rightleftharpoons B + HA$$

$$pH = ½(pK_s(BH^+) + pK_s(HA))$$

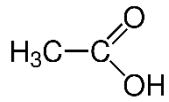
⇒ **Ampholyte**

Säure-Base-Chemie

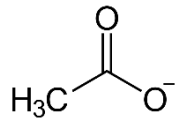
Ampholyte (Salze aus einer schwachen Säure und bzw. mit einer schwachen Base)

z.B.: Ammoniumacetat $NH_4^+ OAc^-$ in H_2O lösen $CH_3COO^- = OAc^-$

Essigsäure CH_3COOH abgekürzt HOAc



Acetatanion CH_3OO^- abgekürzt OAc^-



NH_4^+ / H_2O / CH_3COO^-

1. kann H^+ abgeben
   kann H^+ aufnehmen **oder** abgeben
   kann H^+ aufnehmen

2. pK_B-Werte anschauen: um zu entscheiden was die stärkere Base ist, d.h. was H^+ eher/zuerst aufnimmt:

H_2O	/	CH_3COO^-
$pK_s = 0$		$pK_s = 4{,}75$
$pK_B = 14$		$pK_B = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$

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:

$$pH = ½(pK_s(NH_4^+/NH_3) + pK_s(HOAc/OAc^-)) = ½(9,25 + 4,75) = 7$$

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

was läuft in H_2O ab?

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Säure-Base-Chemie

H_2O / CN^-

$pK_B = 14$ $pK_s = 9{,}21$

$pK_B = 14 - 9{,}21 = 4{,}79$

→ Vergleich: $pK_B (H_2O) > pK_B (CN^-)$

14 > 4,79

schwächer basisch

→ Cyanid ist eine stärkere Base als H_2O

→ Reaktion: $NH_4^+ + CN^- \rightleftharpoons NH_3 + HCN$

Ammoniumcyanid NH_4CN ist ein Ampholyt, da es H^+ auf- und abgeben kann.

pH-Wert-Berechnung: Gleichung für Ampholyte verwenden:

$$pH = ½(pK_s(NH_4^+/NH_3) + pK_s(HCN/CN^-)) = ½(9{,}25 + 9{,}21) = 9{,}23$$