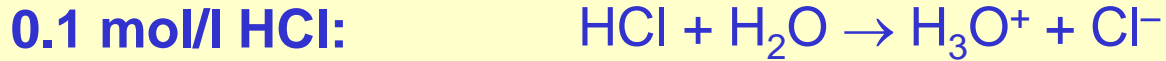
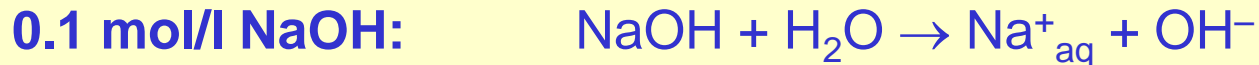


# pH-Wert Berechnung für starke Säuren / Basen



starke Säure, vollständige Dissoziation

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}; \quad \text{pH} = 1$$



starke Base, vollständige Dissoziation

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}; \quad \text{pOH} = 1; \text{pH} = 13$$

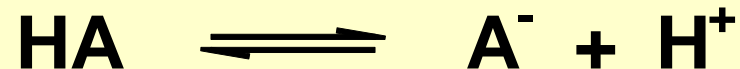


starke Säure, vollständige Dissoziation

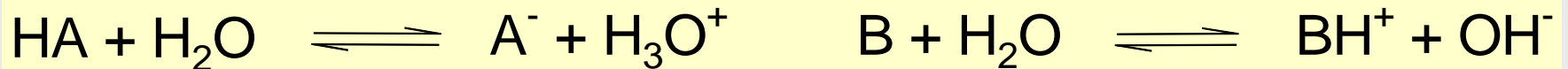
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 0.005 \text{ mol/l} = 0.01 \text{ mol/l} = 10^{-2} \text{ mol/l}; \quad \text{pH} = 2$$

# Die Säure- und Base-Gleichgewichte

Die Stärke einer Säure oder einer Base ist durch ihre Neigung zur Protonenaufnahme oder -abgabe gekennzeichnet.



Die Stärke von Säuren und Basen lässt sich nicht absolut sondern nur relativ bestimmen. Bezugsgröße ist Wasser:

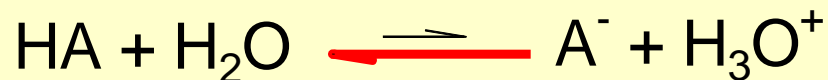


# Die Säure- und Base-Gleichgewichte

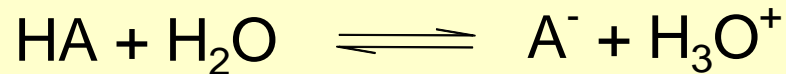
Starke Säuren und Basen sind „vollständig“ dissoziiert



Schwache Säuren und Basen



# Säure- und Base-Gleichgewichte: Quantitative Beschreibung

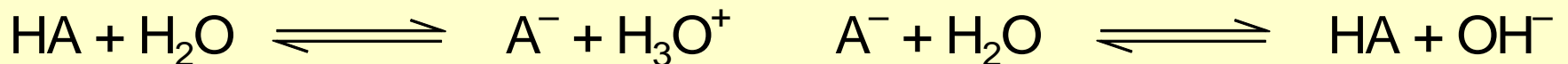


Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

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

$$\boxed{\text{p}K_s = -\log K_s}$$

Für konjugierte Säure-Base Paare gilt:



$$\boxed{\text{p}K_s + \text{p}K_B = \text{p}K_w}$$

Je stärker eine Säure, desto schwächer ist die konjugierte Base

# pK<sub>S</sub>-Werte einiger Säuren

Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH)  
als typisches Beispiel  
für schwache Säure

Mehrprotonige Säure  
(z.B. Kohlensäure,  
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): ein pK<sub>S</sub> pro  
Deprotonierungsschritt

Säurestärke nimmt zu

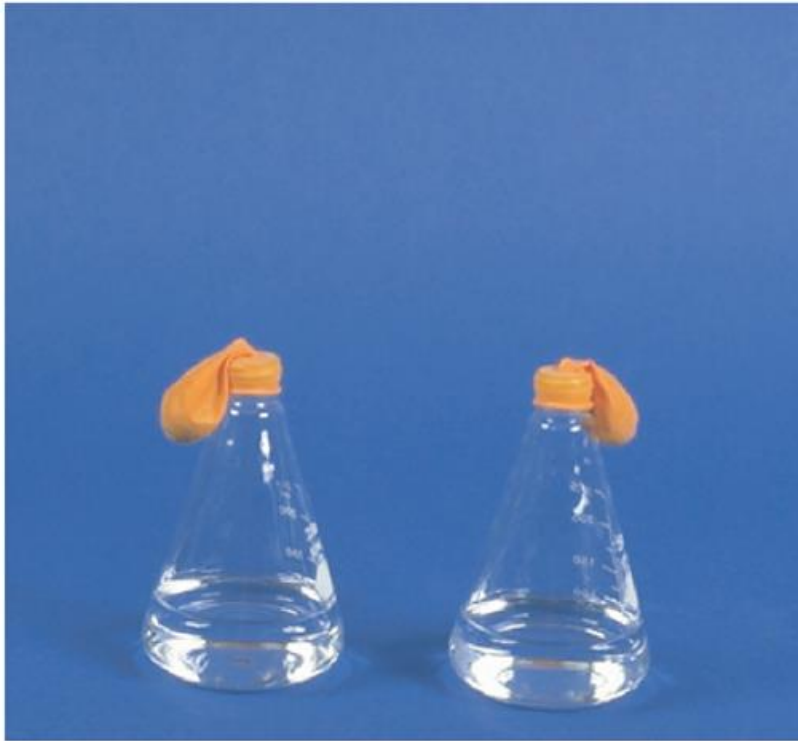
pK <sub>S</sub>	Säure	korrespondierende Base	pK <sub>B</sub>
vollständige Protonen- abgabe	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	keine Protonen- aufnahme
	HI	I <sup>-</sup>	
	HCl	Cl <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
-1.74	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	15.74
-1.32	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.32
1.92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.08
2.13	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11.87
2.22	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	11.78
3.14	HF	F <sup>-</sup>	10.86
3.35	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10.65
3.75	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	10.25
4.75	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9.25
4.85	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	9.15
6.52	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.48
6.92	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7.08
7.00	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7.00
7.20	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.80
9.25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	4.75
9.40	HCN	CN <sup>-</sup>	4.60
10.40	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.60
12.36	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.64
13.00	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1.00
15.74	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	-1.74
keine Protonen- abgabe	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	vollständige Protonen- aufnahme
	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	
	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	

Basenstärke nimmt zu

# Die Säure- und Base-Konstante

sehr starke Säure (Base)	$\text{pK}_S (\text{pK}_B) \leq - 1.74$
starke Säure (Base)	$- 1.74 < \text{pK}_S (\text{pK}_B) \leq 4.5$
schwache Säure (Base)	$4.5 < \text{pK}_S (\text{pK}_B) \leq 9.5$
sehr schwache Säure (Base)	$9.5 < \text{pK}_S (\text{pK}_B) \leq 15.74$
extrem schwache Säure (Base)	$\text{pK}_S (\text{pK}_B) \geq 15.74$

# Reaktivität starken und schwacher Säuren



1M CH<sub>3</sub>COOH

1M HCl



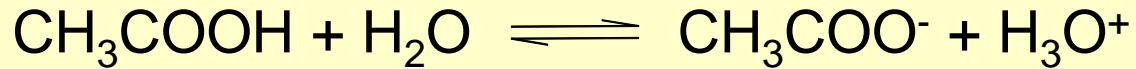
1M CH<sub>3</sub>COOH

1M HCl

(Luftballon füllt sich rechts schneller)

# pH-Wert Berechnung für schwache Säuren / Basen

schwache Säure, unvollständige Dissoziation – Beispiel Essigsäure:



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_s = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

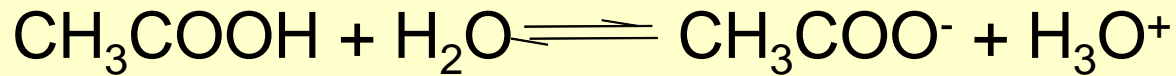
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

☛ 
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



# pH-Wert Berechnung für schwache Säuren / Basen

## 0.1 mol/l $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$$

$$\blacktriangleright [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \log([\text{CH}_3\text{COOH}]_0))$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,75 + 1) = 2,87$$

# Formeln zur pH-Wert Berechnung I

Starke Säure:  $[HA] = [H_3O^+]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log c_0$  (Säure)

Starke Base:  $[B] = [OH^-]$   
 $\Rightarrow \text{pOH} = -\log c_0$  (Base)  
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$

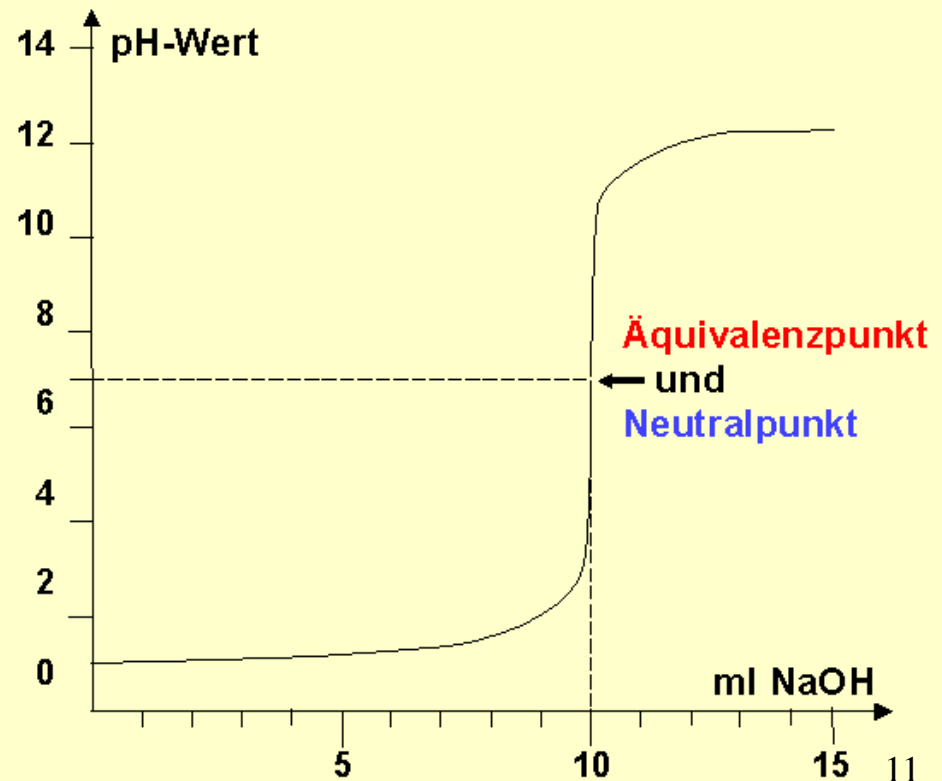
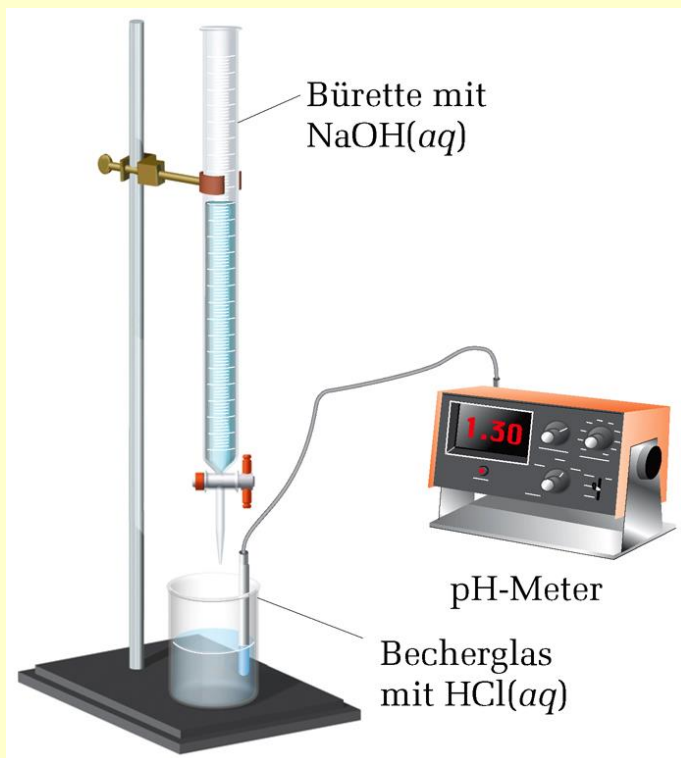
Schwache Säure:  $[H_3O^+] < [HA]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_S - \log c_0)$  (Säure))

Schwache Base:  $[OH^-] < [B]$   
 $\Rightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_B - \log c_0)$  (Base))  
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$

# Titration

**Titration:** Allmähliche Zugabe einer Base zu einer Säure (Alkalimetrie) oder umgekehrt einer Säure zu einer Base (Azidimetrie).

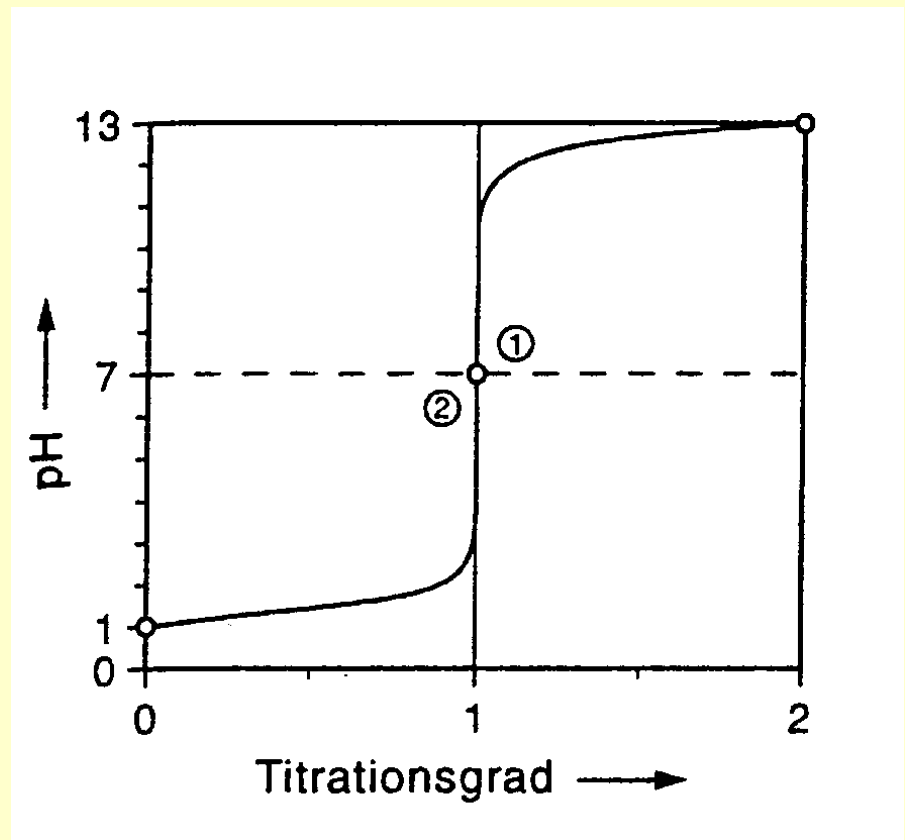
**Titrationsskurve:** Messkurve des pH-Werts während des Fortschritts der Titration



# Titration

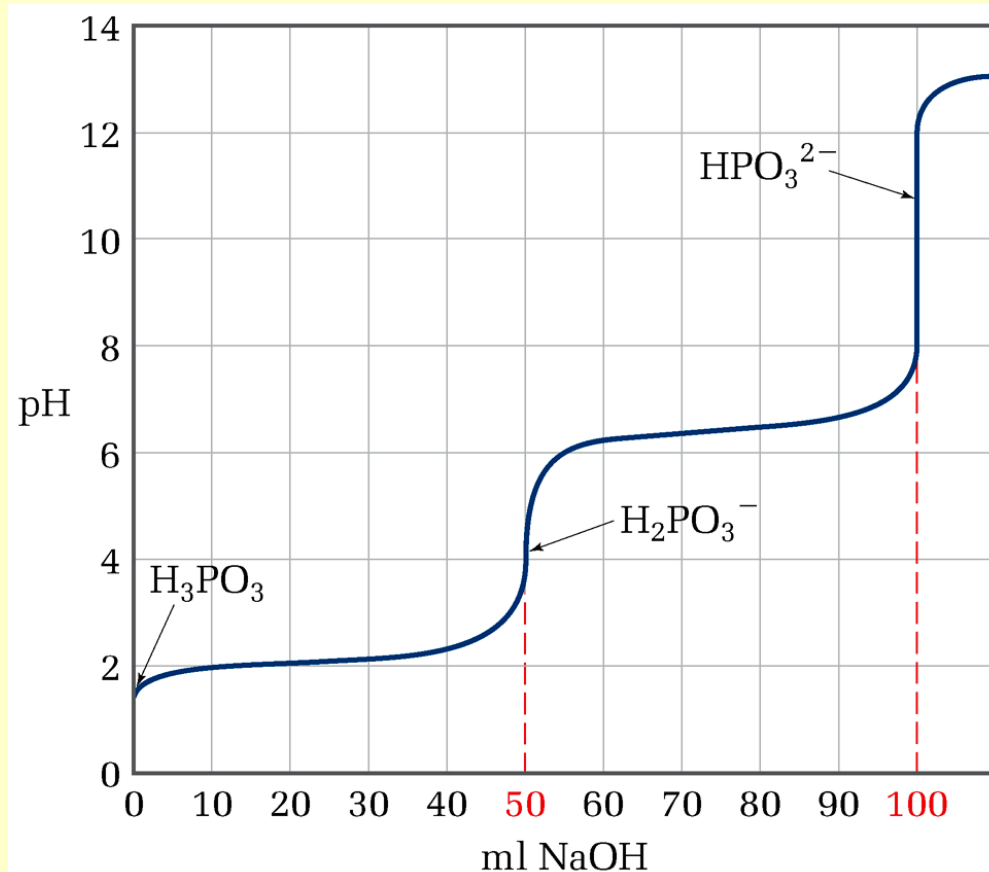
Der **Titrationsgrad** entspricht dem Molverhältnis der zugegebenen Base und der vorgelegten Säure (bzw. umgekehrt).

- 1 = Äquivalenzpunkt  
pH bei Titrationsgrad = 1
- 2 = Neutralpunkt  
(definitionsgemäß pH = 7)



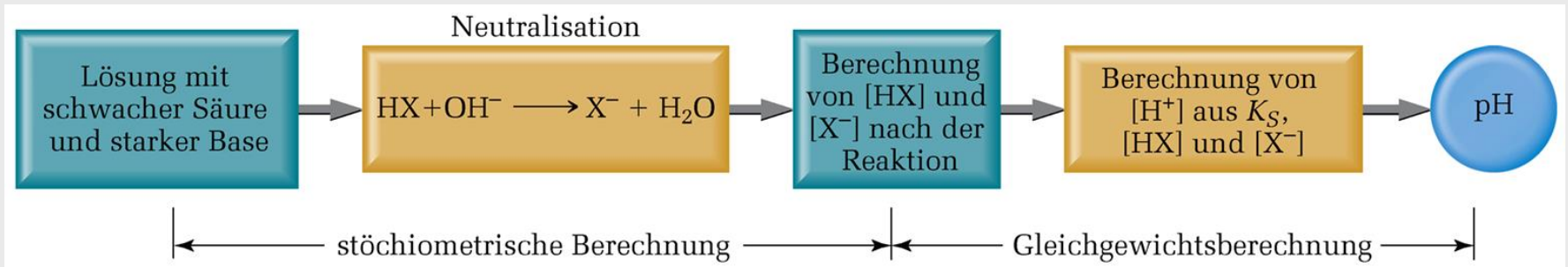
# Titration

Bei mehrprotonigen Säuren / mehrbasigen Basen gibt es mehrere Äquivalenzpunkte, Beispiel Phosphonsäure



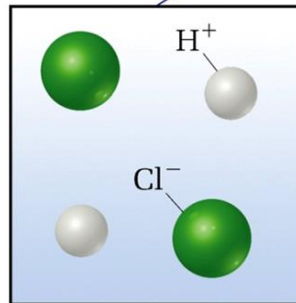
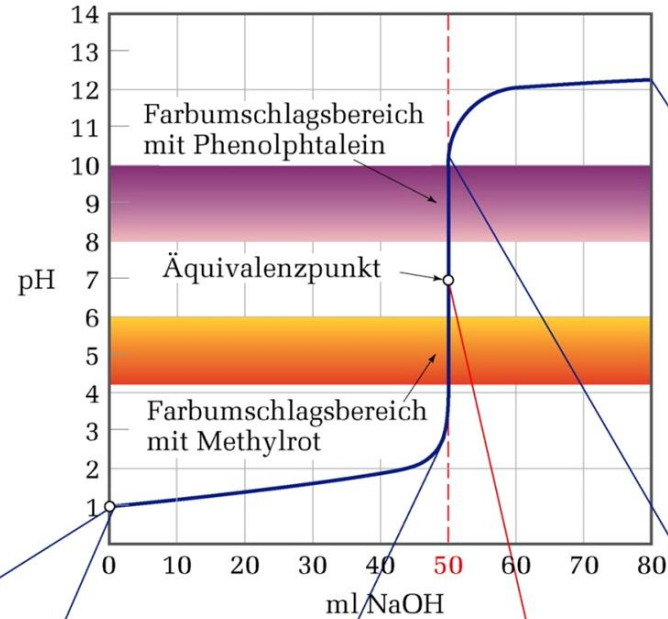
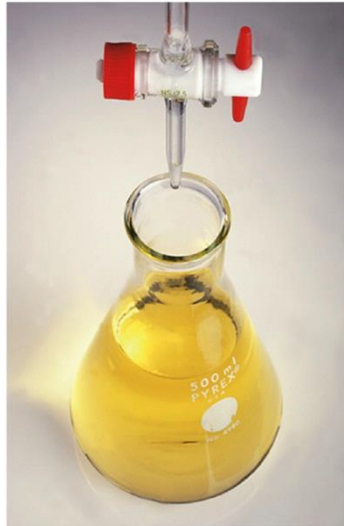
# Titration

Generelles Vorgehen zum Berechnen von pH-Werten für unterschiedliche **Titrationsgrade**

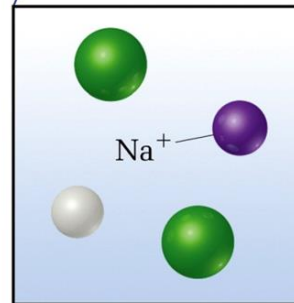


# Neutralisation → Titrationskurve

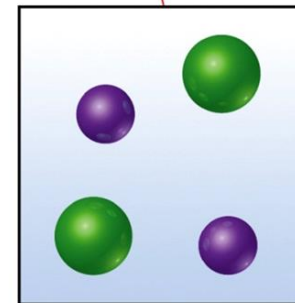
Reaktion einer **starken Säure** (HCl) mit einer **starken Base** (NaOH)



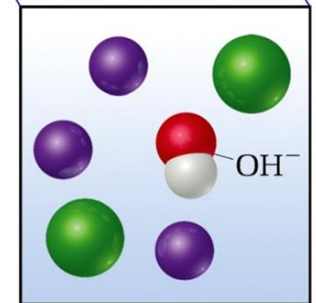
zu Beginn der Titration  
vorhandene Säure



verbleibende Säure



Äquivalenzpunkt



überschüssige Base

# Neutralisation → Titrationskurve

Reaktion einer **starken Säure** (HCl) mit einer **starken Base** (NaOH)  
(Vernachlässigung des Volumeneffektes)

Start: 0,1 M HCl

$$\begin{aligned}\Rightarrow \text{pH} &= -\log 10^{-1} \\ &= 1\end{aligned}$$

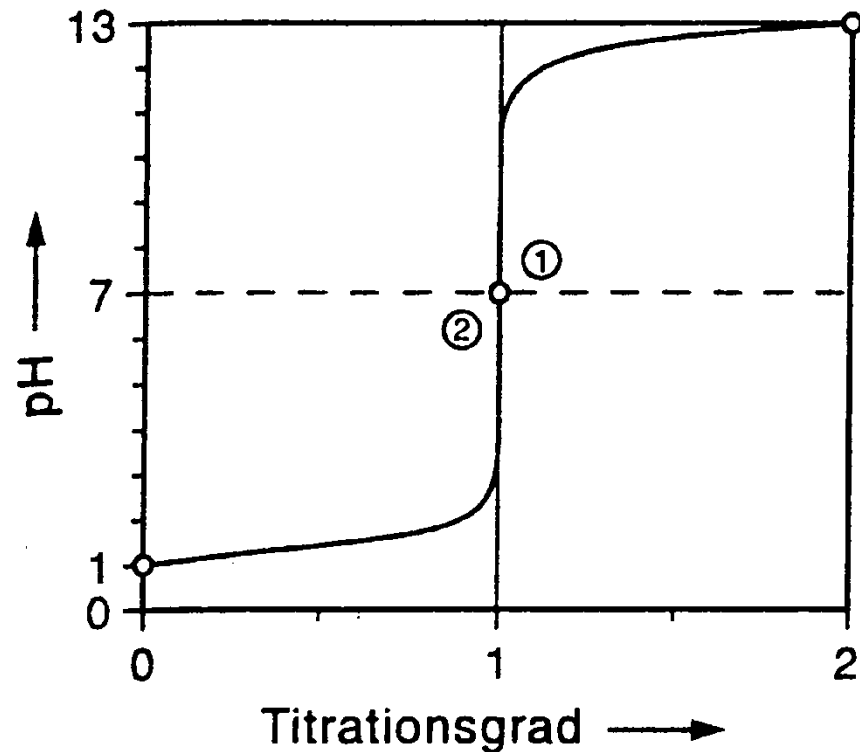
1: 0,1 M NaCl-Lösung

$$\Rightarrow \text{pH} = 7$$

Ende: 0,1 M NaOH

$$\begin{aligned}\Rightarrow \text{pOH} &= -\log 10^{-1} \\ &= 1\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$$

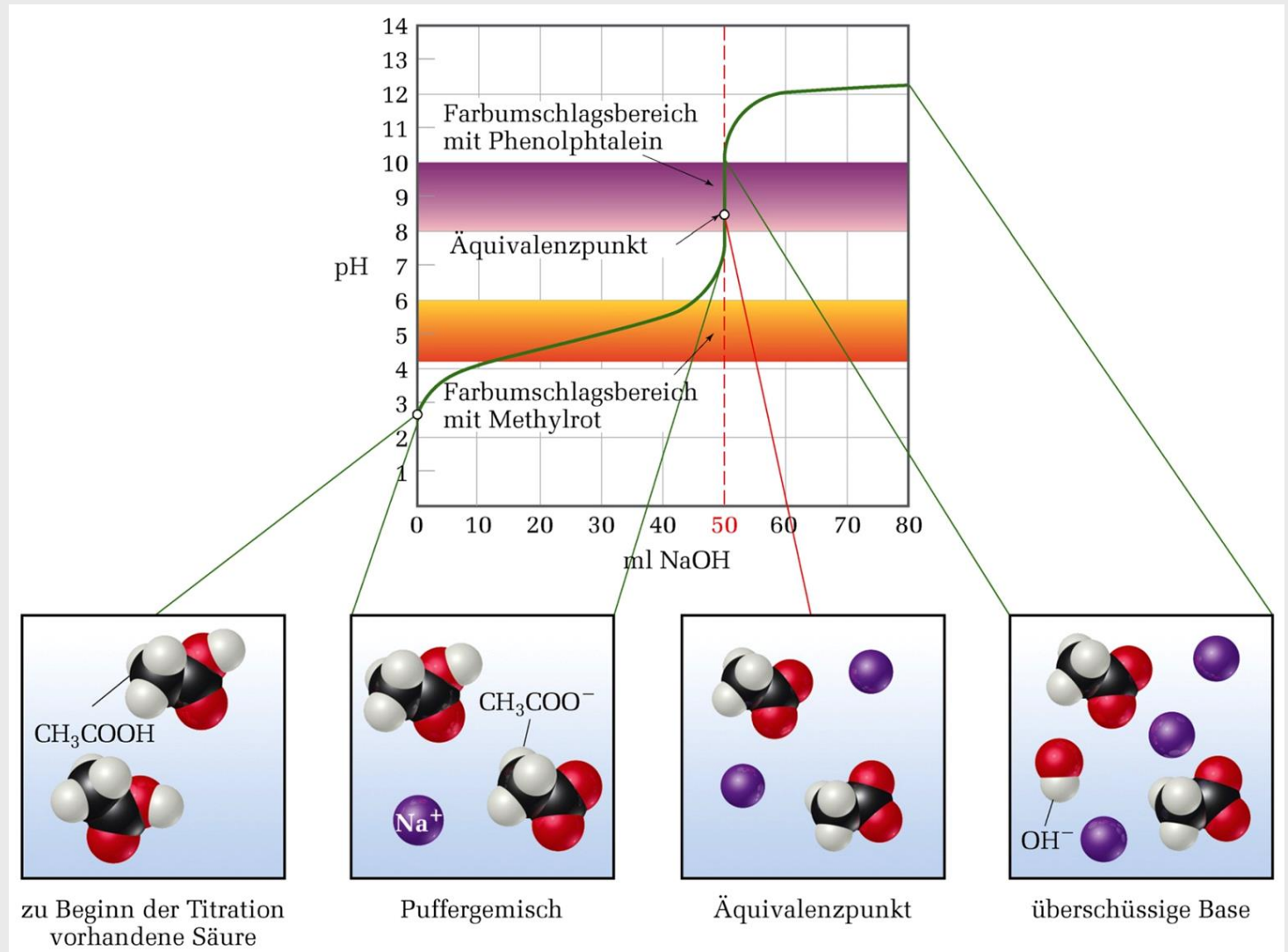


1 = Äquivalenzpunkt; 2 = Neutralpunkt (pH = 7)



# Neutralisation

Reaktion: **schwache Säure** (Essigsäure) mit **starker Base** (NaOH)



# Neutralisation

Reaktion: **schwache Säure** (Essigsäure) mit **starker Base** (NaOH)

Start: 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

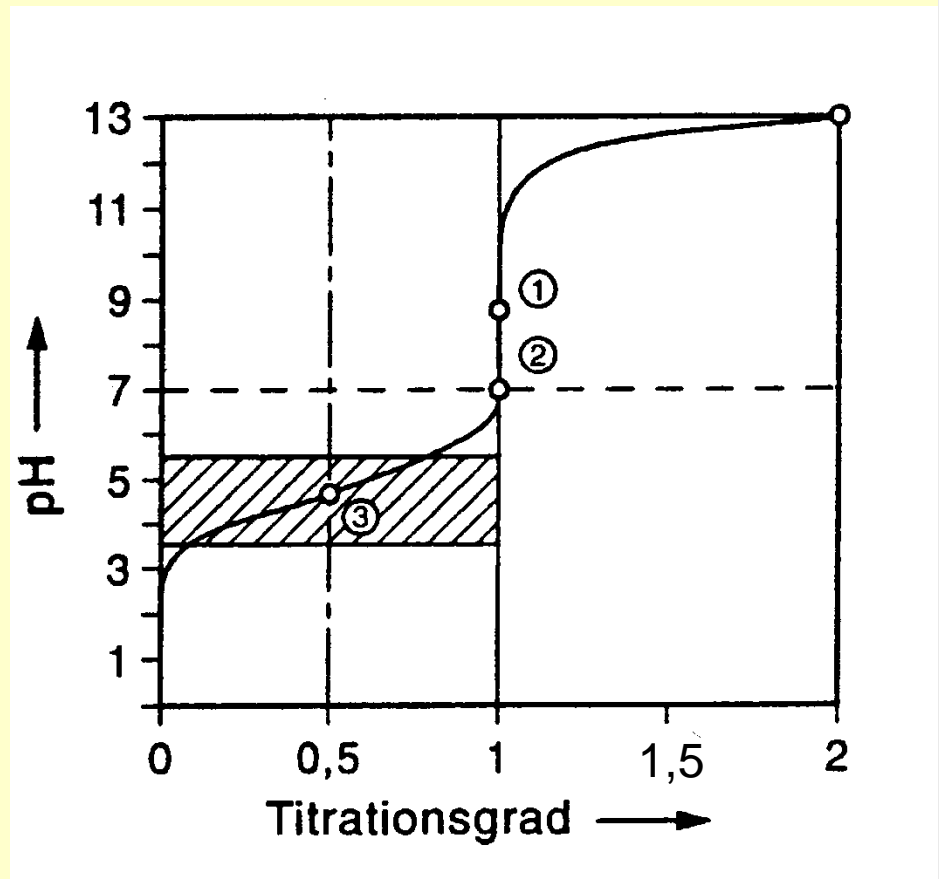
$$\begin{aligned}\Rightarrow \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_S - \log C_0) \\ &= \frac{1}{2} (4,75 - (-1)) \\ &= 2,9\end{aligned}$$

1: 0,1 M  $\text{NaCH}_3\text{COO}^-$   
Lösung

$$\begin{aligned}\Rightarrow \text{pOH} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_B - \log C_0) \\ &= \frac{1}{2} (9,25 + 1)\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 - 5,1 = 8,9$$

3 = Pufferpunkt;  $\text{pH} = \text{pK}_S$   
schraffiert: Pufferbereich ( $\text{pK}_S \pm 1$ )



1 = Äquivalenzpunkt; 2 = Neutralpunkt ( $\text{pH} = 7$ )

# Pufferlösungen

Mischungen aus gleichen Anteilen einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden (starken) Base, bzw. aus einer schwachen Base und ihrer korrespondierenden Säure werden Pufferlösungen genannt.

Sie sind in der Lage sowohl  $H^+$  - als auch  $OH^-$  -Ionen zu binden und halten daher den pH-Wert in weiten Konzentrationsbereichen „konstant“ (nur geringe Änderungen).

Quantitativ werden Pufferlösung durch die Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben.

# Pufferformel - Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Die Puffergleichung nach **Henderson-Hasselbalch** ergibt sich aus der Protolyse einer schwachen Säure:



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_S \quad \Longrightarrow \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \cdot K_S$$

Henderson-Hasselbalch  $\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Äquimolare Mengen:  $[\text{A}^-] = [\text{HA}] \Rightarrow [\text{H}^+] = K_S \quad \text{pH} = \text{p}K_S$

# Eigenschaften von Puffersystemen

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- der pH-Wert von Pufferlösungen bleibt beim Verdünnen konstant

## Pufferbereich:

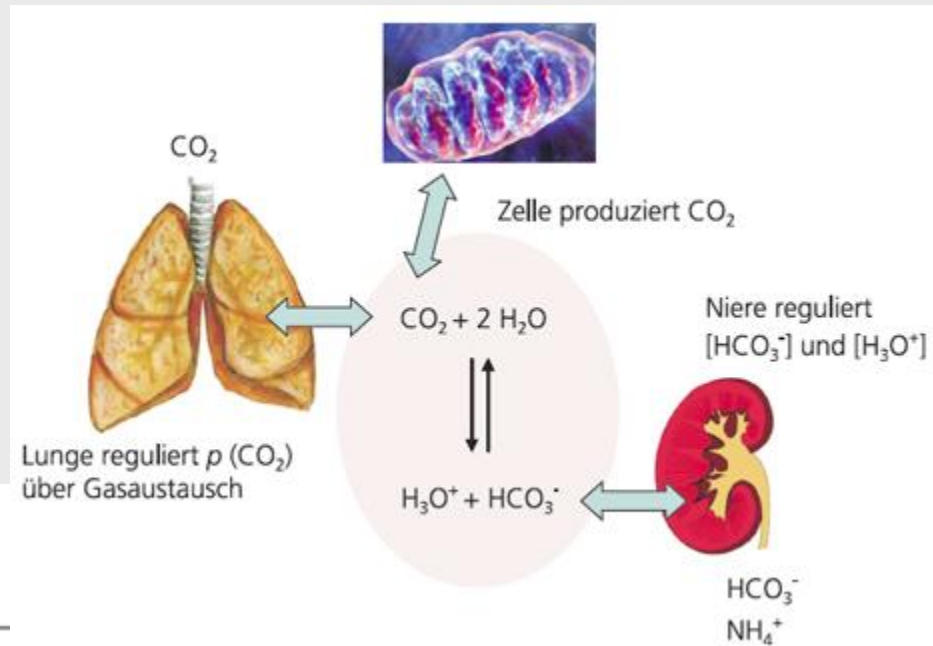
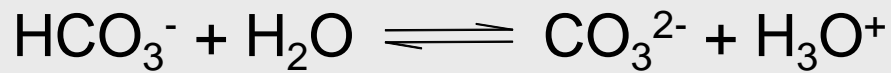
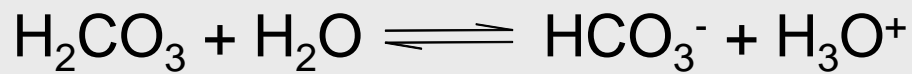
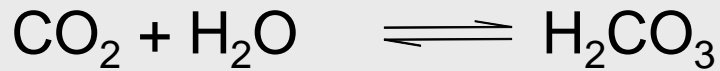
Einsatzbereich von Pufferlösungen:  $\text{pH} = \text{pK}_S \pm 1$

## Pufferkapazität:

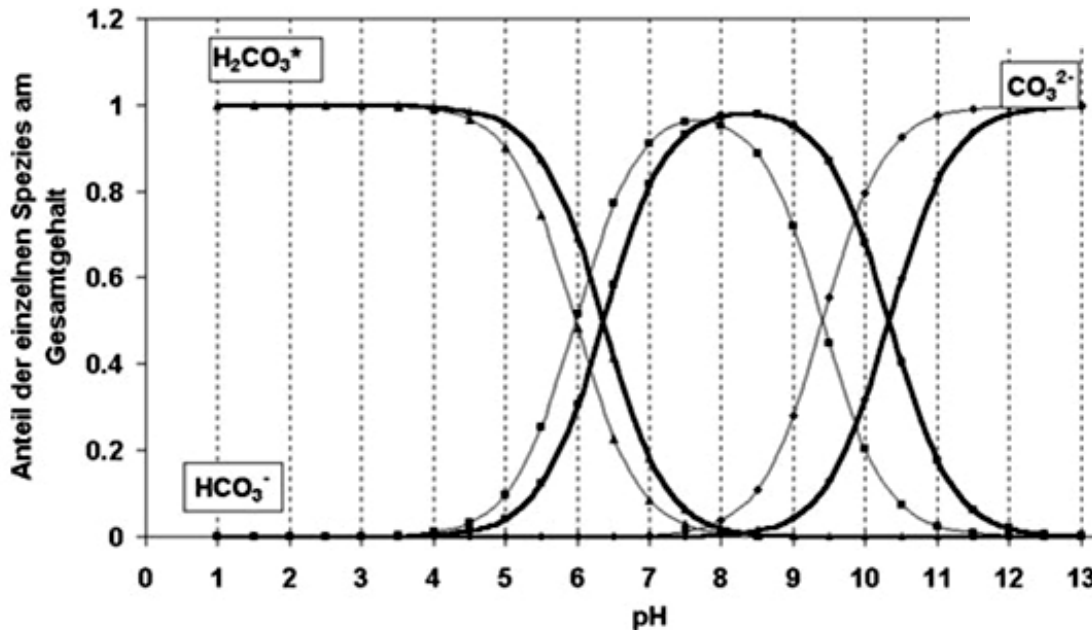
- Menge an Säure oder Base, die zugegeben werden muss, um pH-Wert um eine Einheit zu verändern.
- Gleiche Volumina verschieden konzentrierter Pufferlösungen unterscheiden sich in ihrer Pufferkapazität
- Je größer die Konzentration der Puffersubstanzen, umso größer die Pufferkapazität !

# Ein wichtiges Puffersystem: Kohlensäure / Carbonat

$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$  puffert biologische und geologische Systeme bei pH~6-7:



Carbonatgleichgewichte (25°C)  
fett: ideale Lösung    dünn: Meerwasser



## **Wichtige Begriffe:**

Stärke von Säuren und Basen

$pK_S$ - und  $pK_B$ -Wert

pH-Wert Berechnung für starke / schwache Säuren und Basen

Titrationen, Äquivalenzpunkt, Neutralpunkt

Puffer, Pufferbereich, Pufferkapazität,

Henderson-Hasselbalch-Gleichung