

Chemische Grundlagen I Säure-Base-Reaktionen

Der pH-Wert

- Säure: Stoff, der Protonen (H^+ -Ionen) abgeben kann
- Base: Stoff, der Protonen aufnehmen kann
- pH-Wert: $pH = -\lg c(H_3O^+)$
 (negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration von H_3O^+ -Ionen (Oxonium-Ionen) in wässriger Lösung)
- reines Wasser: $pH=7$, also ist $c(H_3O^+) = 10^{-7} \text{ mol/l}$ → Autoprotolyse des Wassers: $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
- saure wässrige Lösung: $pH < 7$, also $c(H_3O^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$;
- basische wässrige Lösung: $pH > 7$, also $c(H_3O^+) < 10^{-7} \text{ mol/l}$

Stärke von Säuren und Basen

- In wässriger Lösung stellt sich für alle Säuren und Basen ein chemisches Gleichgewicht ein:
 $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ (HA: beliebige Säure; A^- : Anion der Säure), bzw. $B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$
- Lage des Gleichgewichts ist für jede Säure bzw. Base unterschiedlich → Stärke der Säure bzw. Base
- Beschreibung der Lage des Gleichgewichtes durch die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{c(HB^+) \cdot c(OH^-)}{c(B) \cdot c(H_2O)}$$
- in verdünnter wässriger Lösung ist $c(H_2O)$ viel größer als die Konzentrationen der anderen Moleküle
 → kann als konstant angesehen werden
 → Definition der Säurekonstante K_S und der Basenkonstante K_B :

$$K_S = K \cdot c(H_2O) = \frac{c(A^-) \cdot c(H_3O^+)}{c(HA)} \quad \text{bzw.} \quad K_B = \frac{c(HB^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$

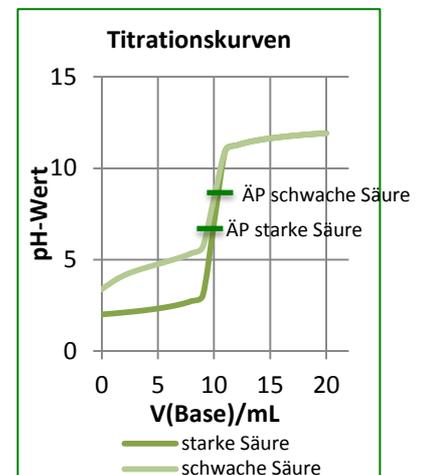
- analog zum pH-Wert gilt für den pK_S -Wert: $-\lg(K_S) = pK_S$ und $-\lg(K_B) = pK_B$
- pK_S klein = starke Säure = K_S groß, gleiches gilt für Basen
- Es gilt: $pK_S(HA) + pK_B(A^-) = 14$, also je stärker die Säure, desto schwächer basisch das Anion

Pufferwirkung

- pH-Wert wird trotz Zugabe von Säure/Base konstant gehalten
- Schwache Säuren und schwache Basen wirken als Puffer, da unvollständige Reaktion mit Wasser → sowohl protonierte als auch deprotonierte Moleküle in der Lösung → zusätzliche Säure/Base kann neutralisiert werden
 → $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ und $A^- + H_3O^+ \rightarrow HA + H_2O$
- funktioniert nur in begrenztem pH-Bereich bis entweder $c(A^-)$ oder $c(HA)$ zu klein
- beste Pufferkapazität bei $pH = pK_S$
- Henderson-Hasselbalch-Gleichung: $pH = pK_S + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$ beschreibt Verhältnis von $c(A^-)$ zu $c(HA)$ bei einem bestimmten pH-Wert

Titration

- Bestimmung der Konzentration einer Säure in einer Probelösung durch Neutralisation mit einer basischen Lösung bekannter Konzentration (oder umgekehrt), benötigtes Volumen der Maßlösung wird bestimmt
- Äquivalenzpunkt: Neutralisation vollständig: $n(\text{zugegebene Base}) = n(\text{Säure in der Probelösung})$, falls beide einprotonig. Wendepunkt in Titrationskurve
- pH-Wert am Äquivalenzpunkt:
 Titration einer starken Säure mit starker Base: $pH \approx 7$; schwache Säure mit starker Base: $pH > 7$; starke Säure mit schwacher Base: $pH < 7$
 → Umschlagbereich des Farbindikators entsprechend wählen!
- Halbäquivalenzpunkt: zweiter Wendepunkt in Titrationskurve bei Titration einer schwachen Säure: Hälfte der Säuremoleküle ist neutralisiert, $c(A^-) = c(HA)$
 → Puffergleichgewicht



Beispielaufgabe:

Ein Oligopeptid aus den Aminosäuren Glu-His-Gly-Ala-Lys liegt in wässriger Lösung vor. Welche Nettoladung hat es jeweils, wenn die Lösung einen pH-Wert von $pH = 2$, $pH = 7$ bzw. $pH = 12$ hat?

Zusätzliche Angaben: endständige Carboxylgruppe des Peptids: $pK_S = 3,1$; endständige Aminogruppe: $pK_S = 8,0$; zusätzliche Carboxylgruppe der Glutaminsäure: $pK_S = 4,1$; Aminogruppe der Lysin-Seitenkette: $pK_S = 10,8$; Histidin-Rest: $pK_S = 6,0$