

## Basics in Science WS 2022/23

Dr. Lars Birlenbach  
Physikalische Chemie 1 (PC1)  
Raum AR-F0102  
Tel.: 0271 740 2817  
eMail: birlenbach@chemie.uni-siegen.de

- Webseite zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter):
- <http://www.chemie.uni-siegen.de/pc/lehre/bis/>

### Zugangsdaten:

User: Ludwig  
Passwort: Boltzmann

## Eigenschaften von Lösungen

- Löslichkeit von Festkörpern
- Löslichkeit von Gasen
- Dampfdruck von Lösungen
- Destillation
- Siedepunkterhöhung
- Gefrierpunkterniedrigung
- Stabilitätsbedingung von Phasen

### Destillationsapparatur

wichtigstes Stofftrennungsverfahren  
 Auftrennung von Rohöl zu div. Produkten  
 Abtrennung von Verunreinigungen

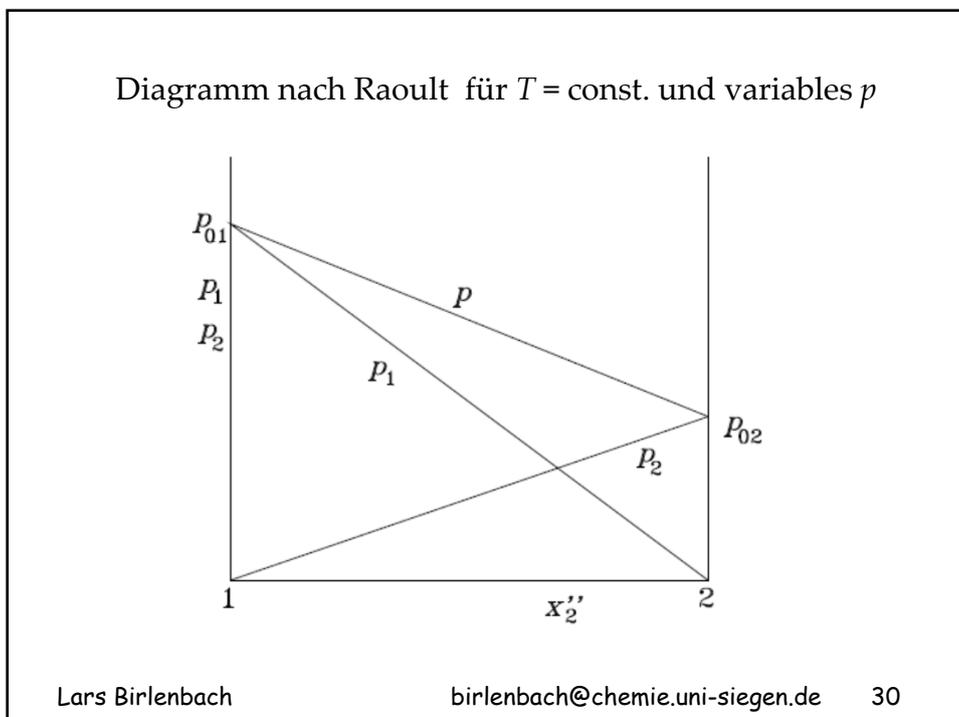
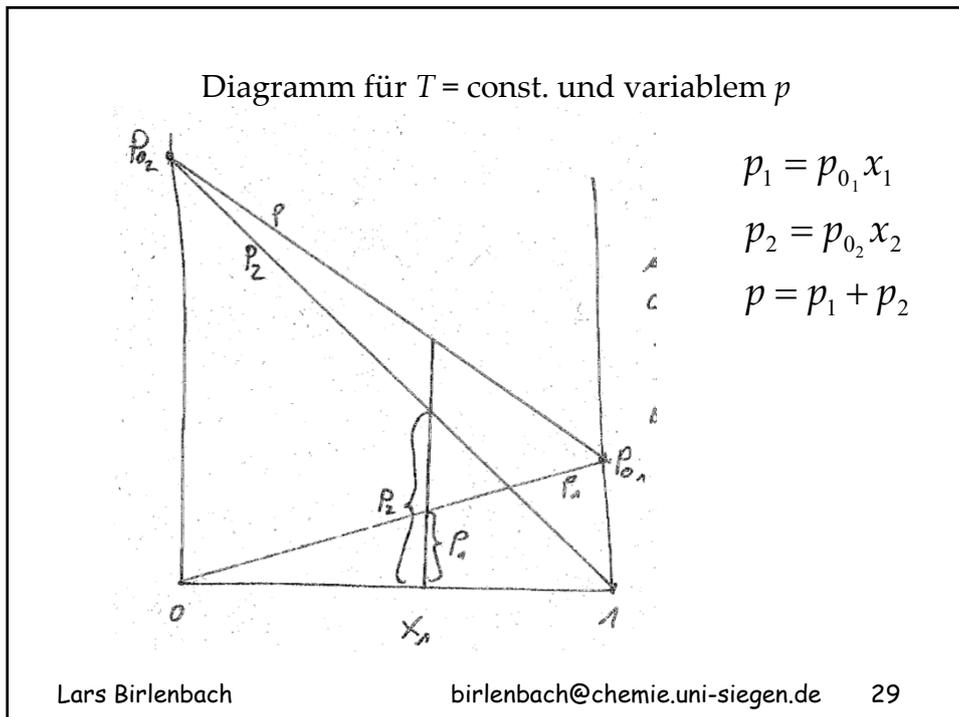
aus Wikipedia

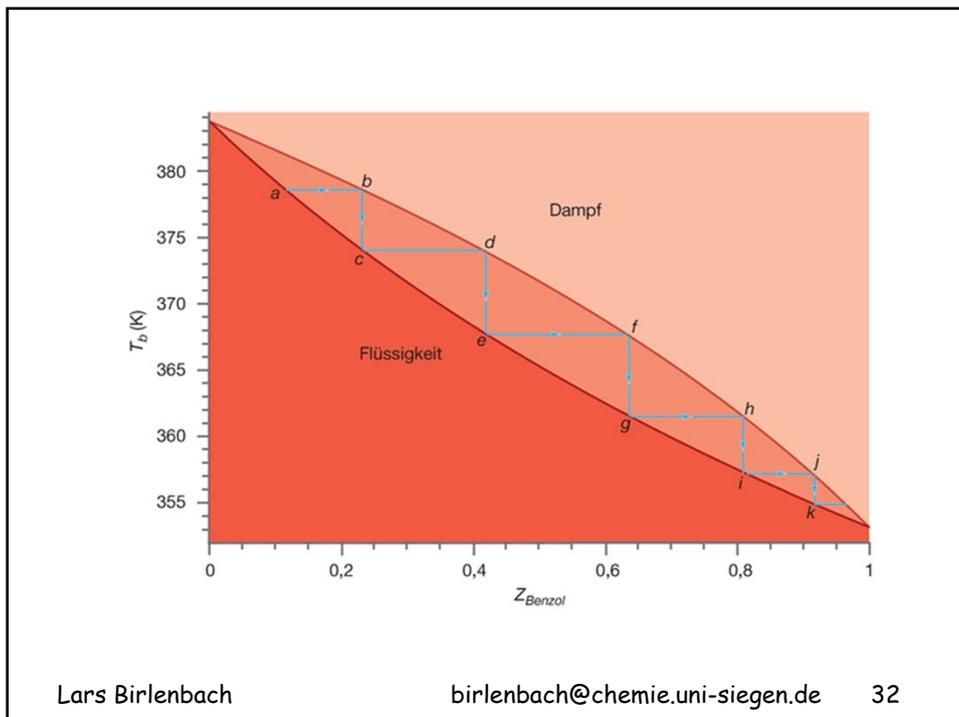
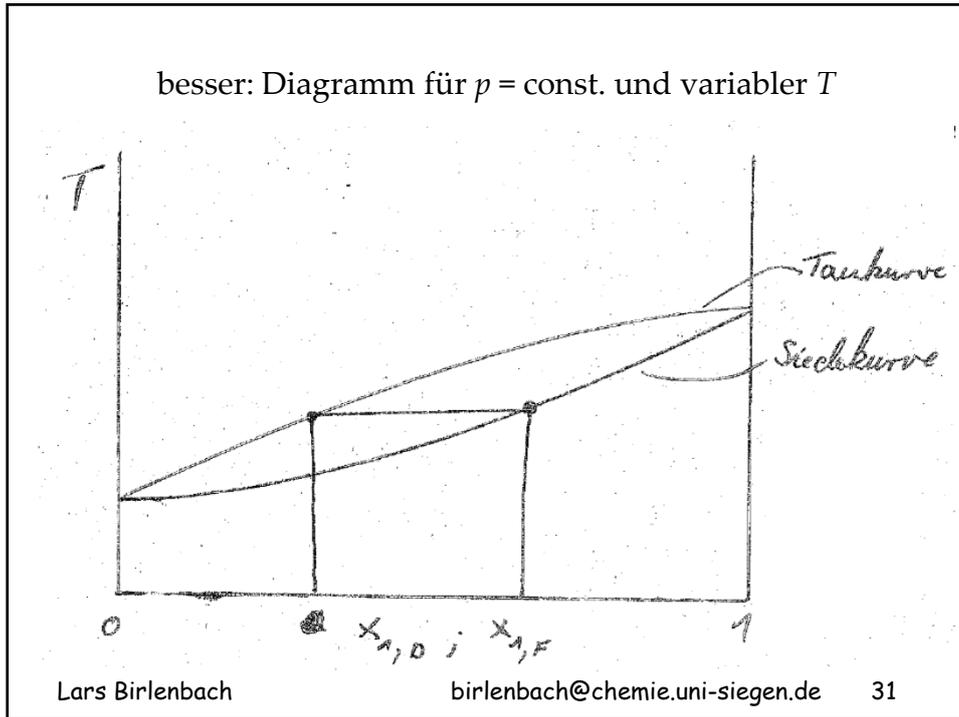
Lars Birlenbach      birlenbach@chemie.uni-siegen.de      27

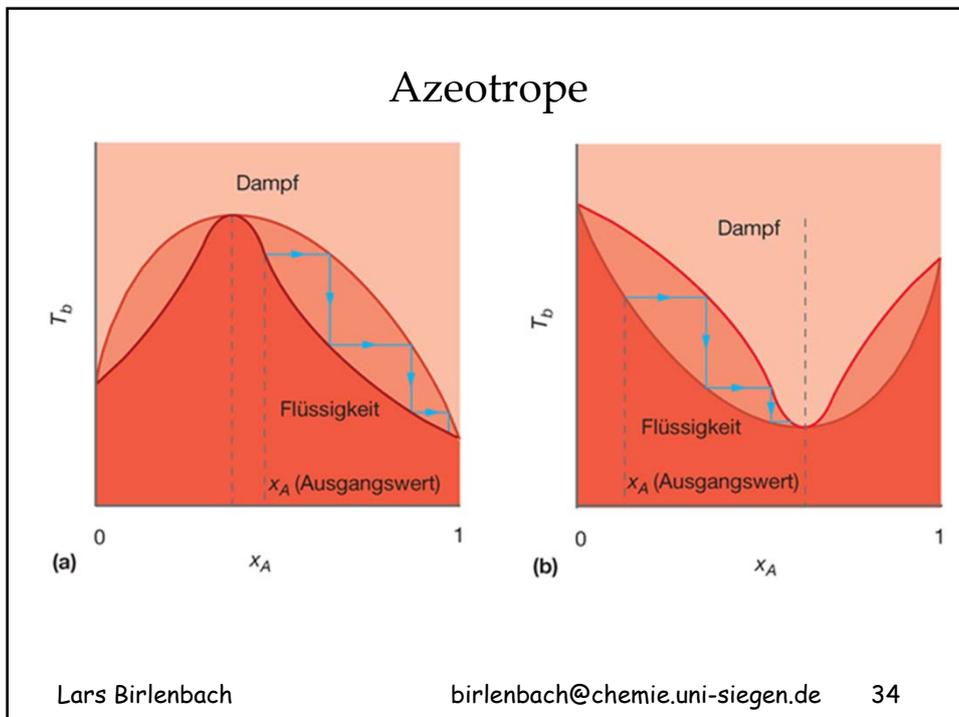
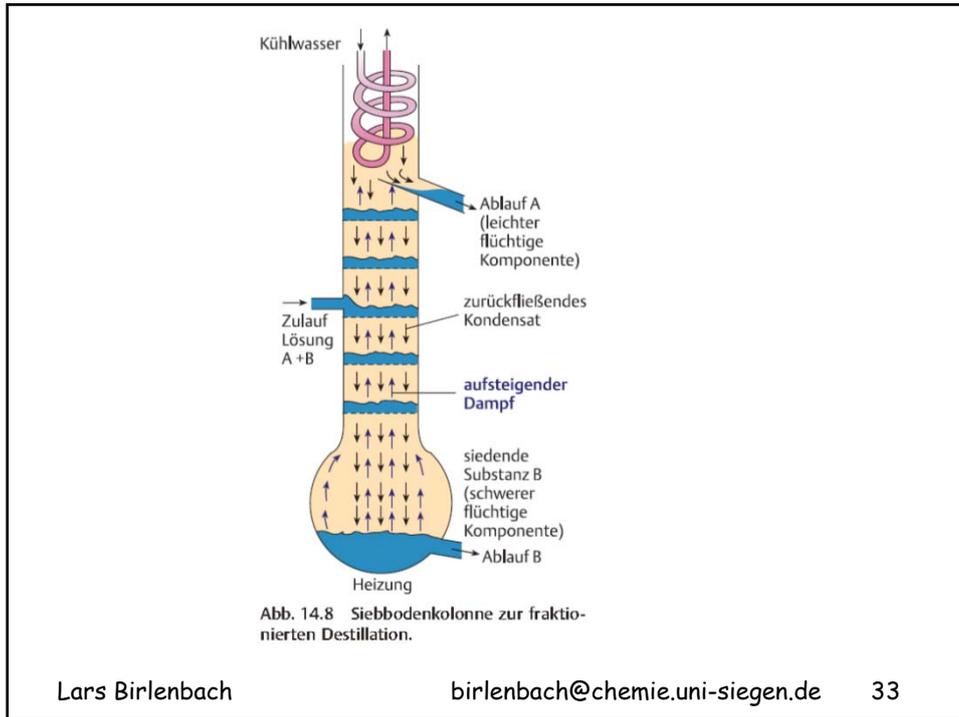
### Temperaturverlauf bei einer Destillation

Komponente A      Komponente B

Lars Birlenbach      birlenbach@chemie.uni-siegen.de      28







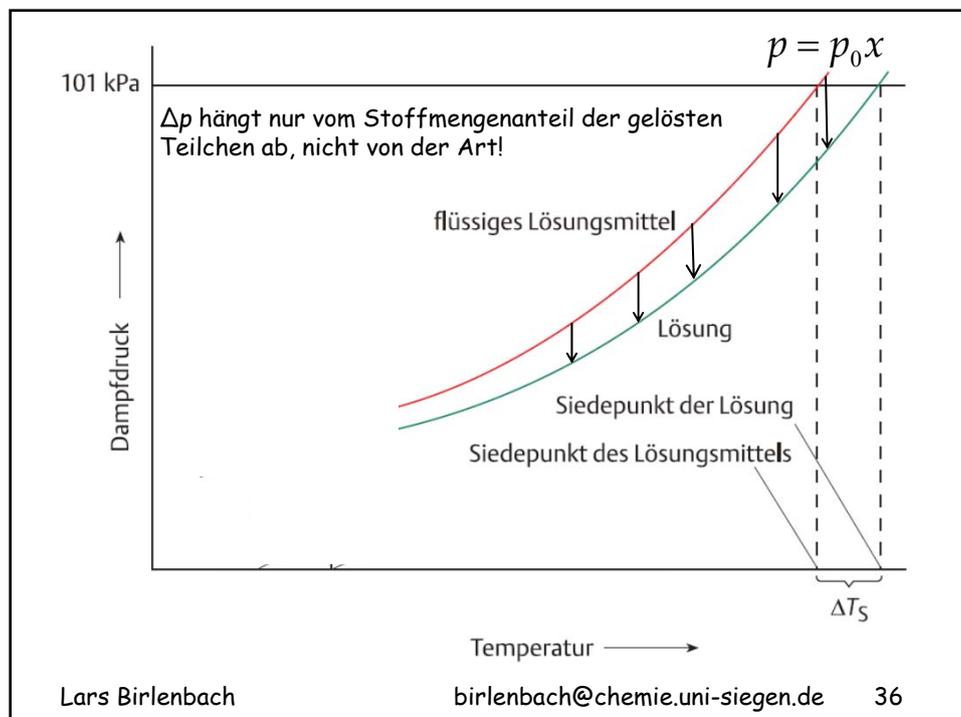
## Siede- und Gefrierpunkt von Lösungen

- Lösung: Lösungsmittel mit Gelöstem
- Lösungen haben andere Eigenschaften als reine Lösungsmittel
- Siedepunkt: Temperatur, bei der  $p_{\text{Dampf}} = 1,013 \text{ bar}$
- Raoult'sches Gesetz:  $p_{\text{Lösung}} < p_{\text{Lösungsmittel}}$
- Siedepunkt von Lösungen liegt höher!

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

35



- Siedepunktserhöhung nicht über Raoult, sondern mit eigener Formel

$$\Delta T_S = K_B \bar{m}$$

- $K_B$ : Ebullioskopische Konstante
- $\bar{m}$ : Molalität (mol/kg)
- Dissoziation: mehr Teilchen!
- Beispiel: Salzwasser zum kochen von Nudeln

Lösungs- mittel	Siede- punkt /°C	$K_B$ /(°C · kg · mol <sup>-1</sup> )
Essigsäure	118,1	+3,07
Benzol	80,1	+2,53
Tetrachlor- methan	76,8	+5,02
Trichlor- methan	61,2	+3,63
Ethanol	78,3	+1,22
Wasser	100,0	+0,512

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

37

- Gefrierpunktserniedrigung
  - auch mit eigener Formel

$$\Delta T_G = K_G \bar{m}$$

- $K_G$ : Kryoskopische Konstante

$$\Delta T_G = K_G \bar{m} = K_G \frac{n_g}{m_l} = K_G \frac{m_g}{M_g m_l}$$

$$M_g = \frac{K_G m_g}{\Delta T m_l}$$

Index l: Lösungsmittel, g: Gelöstes

Lösungs- mittel	Gefrier- punkt /°C	$K_G$ /(°C · kg · mol <sup>-1</sup> )
Essigsäure	16,6	-3,90
Benzol	5,5	-5,12
Campher	179	-39,7
Tetrachlor- methan	-22,8	-29,8
Trichlor- methan	-63,5	-4,68
Ethanol	-114,6	-1,99
Naphthalin	80,2	-6,80
Wasser	0,0	-1,86

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

38

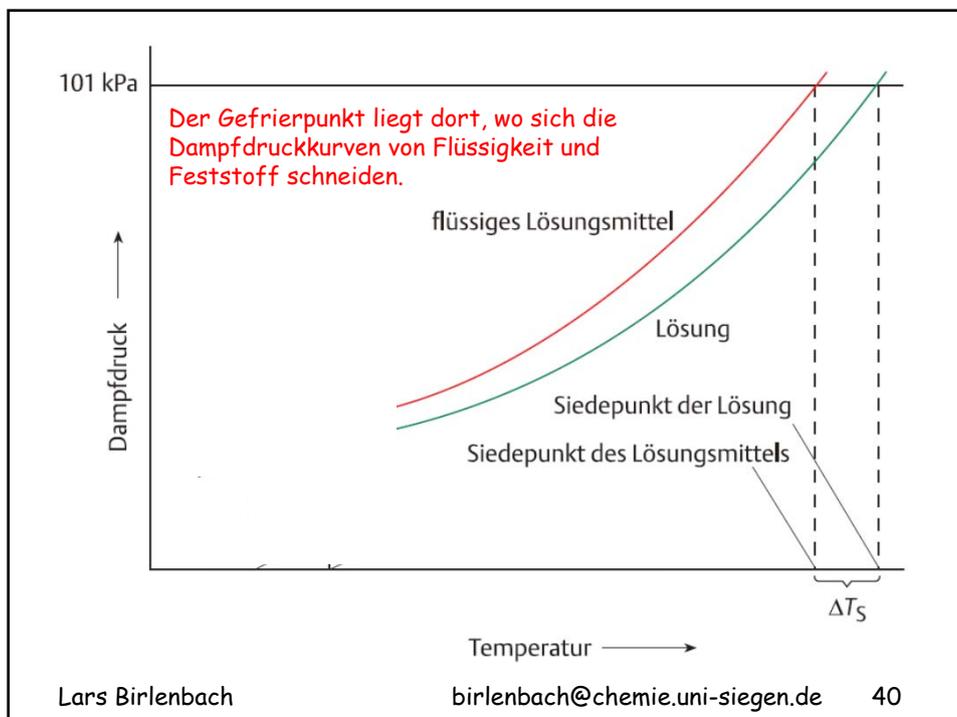
## Praktische Anwendungen der Gefrierpunktniedrigung

- Bestimmung der molaren Masse
- Kältemischungen
  - Eis+Wasser+Salz: Gefrierpunkt liegt tiefer als  $0^{\circ}\text{C}$ , abhängig von Salzkonzentration
  - tiefste erreichbare  $T$  bei gesättigter Salzlösung
- Streusalz im Winter zum Auftauen von Schnee und Eis
  - nur bis Schmelzpunkt der ges. Lösung, viel Salz bei tiefen  $T$ !
  - Problem für Tiere:  $T$  evtl. deutlich unter  $0^{\circ}\text{C}$ , Erfrierungen an Pfoten möglich

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

39



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

40



## Reaktionen im Gleichgewicht

- sowohl Hin- als auch Rückreaktion sind möglich
- beliebige Startzustände sind möglich
- bei gleichen Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, ...) stellt sich nach Erreichen des Gleichgewichts immer die selbe Zusammensetzung der Mischung ein.
- dabei gibt es (aus dieser Betrachtung) keine Aussage darüber, wie lange es dauert, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

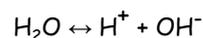
43

## Was sind Säuren, was sind Basen?

Arrhenius: Säuren geben Protonen ab  
Basen geben Hydroxidionen ab

Brønsted: Säuren: Protonendonatoren  
Basen: Protonenakzeptoren

manche Stoffe können beides: amphotere Stoffe

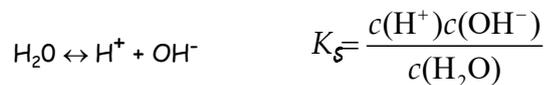


Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

46

## Autoprotolysegleichgewicht des Wassers



d.h.: falls  $K_s \neq 0$ , gilt in reinem Wasser:  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) > 0$

Definition: Neutral (weder sauer noch basisch)  
ist Wasser dann, wenn  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

Bestimmung zB elektrochemisch:  $c(\text{OH}^-)$  vorgeben,  $c(\text{H}^+)$  messen

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

47

$$K = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} \quad \leftarrow \text{(fast) konstant, } c(\text{H}_2\text{O}) = 55,5 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_w = 1,1 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$K_w$ : Ionenprodukt des Wassers

Wasser bei 25 °C ist neutral, wenn  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$

Was ist bei anderen Temperaturen? (Le Chatelier / Braun)	$T/^\circ\text{C}$	pH	$T/^\circ\text{C}$	pH
	0	7,47	30	6,92
	10	7,27	37	6,81
	20	7,08	50	6,63
	25	7,00	100	6,13

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

48

## pH, pOH und pK<sub>s</sub>

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \quad \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) \quad \text{pK}_s = -\lg K_s$$

$$\text{immer gilt bei } 25 \text{ }^\circ\text{C: } c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$$\text{also gilt auch immer: } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{bei neutralem Wasser: } \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

50

### pK<sub>s</sub>-Werte einiger Säure-Base-Paare (Wasser, 25°C)

Säure	Base	pK <sub>s</sub>
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-10
HCl	Cl <sup>-</sup>	-7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-3,0
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	-1,74
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,37
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+1,96
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+1,90
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+2,16
[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>	+2,46
HF	F <sup>-</sup>	+3,18
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+4,75
[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>	+4,97
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+6,35
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+6,74
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	+6,99
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+7,20
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+7,21
[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	+8,96
HCN	CN <sup>-</sup>	+9,21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	+9,25
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+10,33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+11,65
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+12,32
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	+12,89
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	+15,74
OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	+29

Stärke der Säure nimmt zu ↑

↓ Stärke der Base nimmt zu

## Starke und schwache Säuren und Basen

Definition: Starke Säuren und Basen dissoziieren vollständig

Definition: Schwache Säuren und Basen dissoziieren **nicht** vollständig, sondern nur (sehr) wenig.

Bei starken S+B ist die Berechnung von pH bzw. pOH einfach:

$$\begin{array}{ll} \text{pH} = -\lg c_0(\text{HS}) & \text{pOH} = -\lg c_0(\text{BOH}) \\ \text{für HS} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^- & \text{für BOH} \rightarrow \text{B}^+ + \text{OH}^- \end{array}$$

S<sup>-</sup>: Säurerest      B<sup>+</sup>: Basenrest

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

52

## pH-Werte schwacher Säuren

$$\text{für HS} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^- : \quad K_s = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^-)}{c(\text{HS})}$$

2 Vereinfachungen für die Berechnung:

1.: schwache Säuren: (sehr) wenig dissoziiert, daher  $c(\text{HS}) \approx c_0(\text{HS})$

2.: trotz geringer Dissoziation:  $c_{\text{Wasser}}(\text{H}^+) \ll c_{\text{Säure}}(\text{H}^+)$

$$\text{damit ist } c(\text{H}^+) \approx c(\text{S}^-) \quad \text{und} \quad K_s = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^-)}{c(\text{HS})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{HS})}$$

$$c^2(\text{H}^+) = K_s \cdot c_0(\text{HS}) \quad c(\text{H}^+) = \sqrt{K_s \cdot c_0(\text{HS})}$$

$$\text{logarithmiert:} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \lg c_0(\text{HS}))$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

53

## Wie stark dissoziieren schwache Säuren?



Gerechnet für Essigsäure mit  $K_S = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

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

$c_0 / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{H}^+) / \text{mol L}^{-1}$	pH
$10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
$10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
$10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,9

Gelten hier  $\longrightarrow$   
die Annahmen noch?

Für  $c_0 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  ergibt  
das MWG 50% Dissoziation

Also  $\text{pH} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,74$

$$K_S = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

54

## Dissoziationsgrad $\alpha$

$$\alpha = \frac{c(\text{S}^-)}{c_0(\text{HS})} = \frac{c(\text{H}^+)}{c_0(\text{HS})}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HS})}}{c_0(\text{HS})} = \sqrt{\frac{K_S}{c_0(\text{HS})}}$$

Tab. 19.2 Ionenkonzentrationen und Dissoziationsgrade für Lösungen von Essigsäure bei 25° C.

Gesamtkonzentration $c_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ $/ (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Dissoziations- grad $\alpha$ (%)
1,00	0,00426	2,37	0,426
0,100	0,00134	2,87	1,34
0,0100	0,000418	3,38	4,18
0,00100	0,000126	3,90	12,6

Lars Birkenbach

birkenbach@chemie.uni-siegen.de

55