

Vorlesung Allgemeine Chemie für DBHS 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/dbhs/>

Zugangsdaten:

User: Ludwig

Passwort: Boltzmann

Was sind Säuren, was sind Basen?

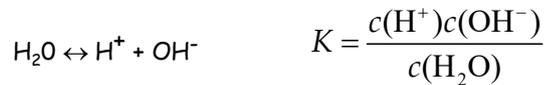
Arrhenius: Säuren geben Protonen ab
 Basen geben Hydroxidionen ab

Brønsted: Säuren: Protonendonatoren
 Basen: Protonenakzeptoren

manche Stoffe können beides: amphotere Stoffe



Autoprotolysegleichgewicht des Wassers



d.h.: falls $K \neq 0$, 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

61

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

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

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)	$T/\text{°C}$	pH	$T/\text{°C}$	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

62

pH, pOH und pK_s

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

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

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

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

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

64

pK_s-Werte einiger Säure-Base-Paare (Wasser, 25°C)

Säure	Base	pK _s
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HCl	Cl ⁻	-7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-3,0
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

Starke und schwache Säuren und Basen

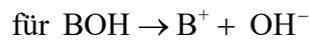
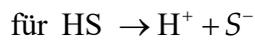
Definition: Starke Säuren und Basen dissoziieren vollständig

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

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

$$\text{pH} = -\lg c_0(\text{HS})$$

$$\text{pOH} = -\lg c_0(\text{BOH})$$



S⁻: Säurerest

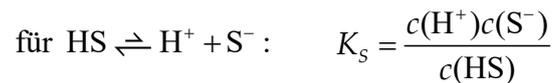
B⁺: Basenrest

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

66

pH-Werte schwacher Säuren



2 Vereinfachungen für die Berechnung:

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

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

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

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

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

logarithmiert:

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

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

67

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 Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

68

Dissoziationsgrad α

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

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 α (%)
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 Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

69

Berechnung von Puffersystemen

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

logarithmieren, dann mit -1 multiplizieren:

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

$$\text{p}K_s = \text{pH} - \lg \frac{c(\text{S}^-)}{c(\text{HS})} \quad \text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{c(\text{S}^-)}{c(\text{HS})}$$

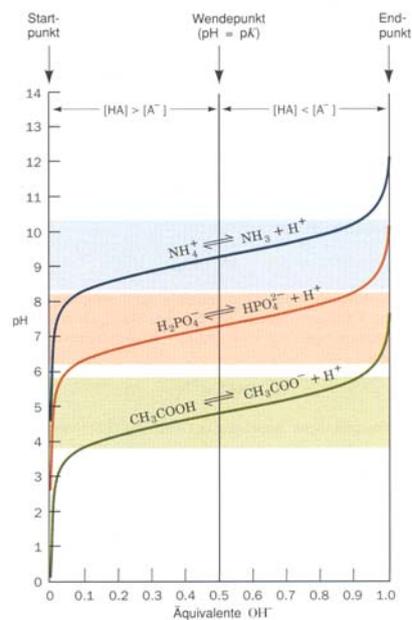
$$\text{pH} = \text{p}K_s \text{ für } c(\text{S}^-) = c(\text{HS})$$

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

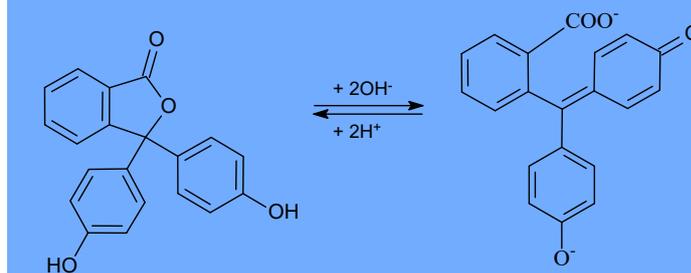
70

Pufferungskurven



Pufferbestandteile	Anwendung im pH-Bereich
Glycin/HCl	1,2 - 3,5
Citronensäure/ Natriumcitrat	2,2 – 6,6
Citronensäure/ Na_2HPO_4	2,2 – 8,0
Essigsäure/Natriumacetat	3,7 - 5,7
$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	4,8 – 8,0
Tris(hydroxymethyl)- aminomethan/HCl	7,2 – 9,0
Borax/HCl	7,6 – 9,2
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	8,2 – 10,2
Borax/NaOH	9,4 – 11,0
Glycin/NaOH	8,6 – 12,6

Phenolphthalein (farbloses Lacton)

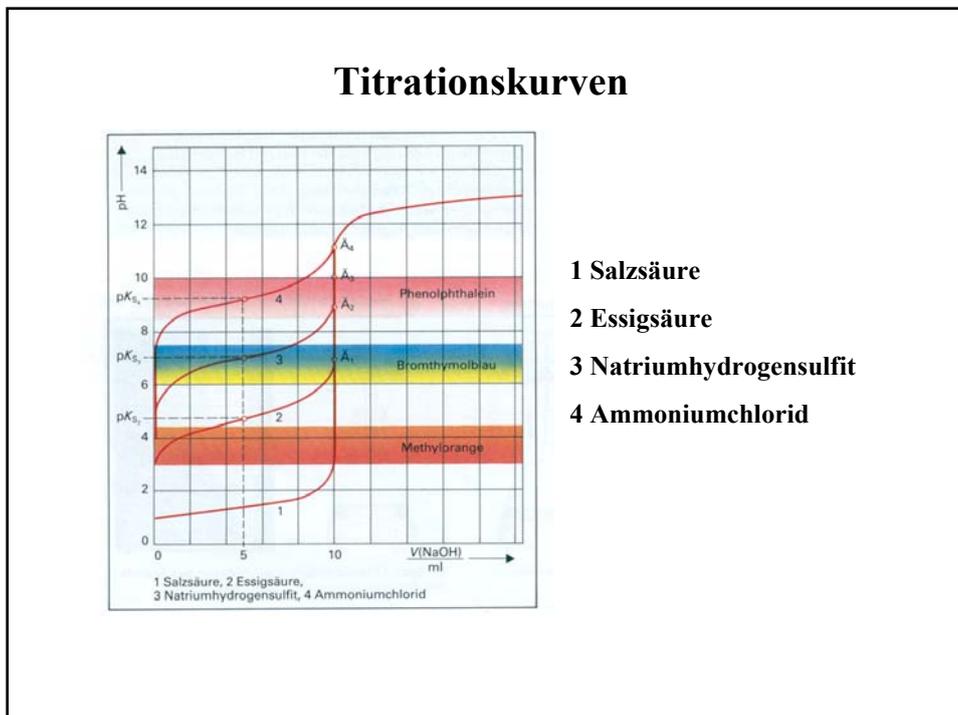


Tab. 19.6 Stoffmengen und H⁺-Ionenkonzentration bei der Titration von 50,0 mL Salzsäure, c(HCl) = 0,100 mol/L, mit Natronlauge, c(OH⁻) = 0,100 mol/L.

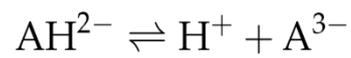
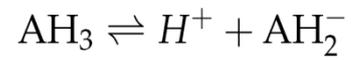
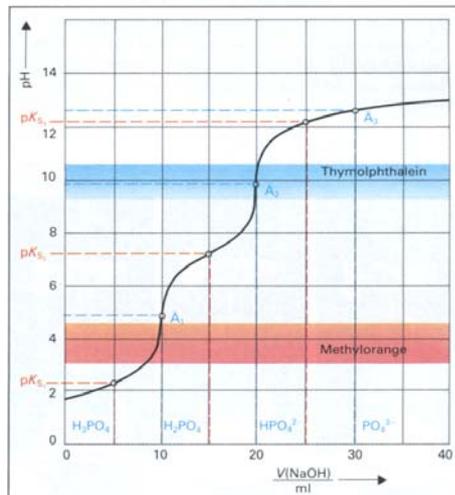
zugegebene Menge NaOH		verbliebene Menge H ⁺ -Ionen	überschüssige Menge OH ⁻ -Ionen	Lösungsvolumen V	c(H ⁺) = n(H ⁺)/V	pH
/mL	n(OH ⁻) /mmol	n(H ⁺) /mmol	n(OH ⁻) /mmol	/mL	/(mmol · mL ⁻¹)	
0,0	0,00	5,00	–	50,0	1,00 · 10 ⁻¹	1,00
10,0	1,00	4,00	–	60,0	6,67 · 10 ⁻²	1,18
20,0	2,00	3,00	–	70,0	4,29 · 10 ⁻²	1,37
30,0	3,00	2,00	–	80,0	2,50 · 10 ⁻²	1,60
40,0	4,00	1,00	–	90,0	1,11 · 10 ⁻²	1,95
49,0	4,90	0,10	–	99,0	1,01 · 10 ⁻³	3,00
49,9	4,99	0,01	–	99,9	1,00 · 10 ⁻⁴	4,00
50,0	5,00	1,00 · 10 ^{-5*}	1,00 · 10 ^{-5*}	100,0	1,00 · 10 ⁻⁷	7,00
50,1	5,01	–	0,01	100,1	1,00 · 10 ⁻¹⁰	10,00
51,0	5,10	–	0,10	101,0	1,01 · 10 ⁻¹¹	11,00
60,0	6,00	–	1,00	110,0	1,10 · 10 ⁻¹²	11,96
70,0	7,00	–	2,00	120,0	6,00 · 10 ⁻¹³	12,22
80,0	8,00	–	3,00	130,0	4,33 · 10 ⁻¹³	12,36
90,0	9,00	–	4,00	140,0	3,50 · 10 ⁻¹³	12,46
100,0	10,00	–	5,00	150,0	3,00 · 10 ⁻¹³	12,52

Lars Birler * aus der Eigendissoziation des Wassers

74



Titration curve for H_3PO_4



Eine Pufferlösung ist effektiv im Bereich $\text{p}K_s \pm 1$

