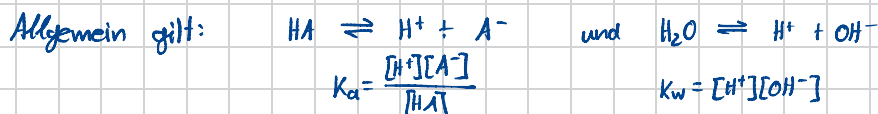


Säuren & Basen II

Herleitungen der Vereinfachungen (Nachbesprechung)

Wir unterscheiden drei Fälle für die Konzentration zugegebener Säure:

	$[HA]_{\text{tot}}$	α	Wichtig	Vernachlässigbar	
(i)	10^{-1} M	5.1%	$[HA]$	$[A^-], [OH^-]$	Säure kaum dissoziiert ($[A^-]$ unwichtig) Beitrag der Autoprotolyse klein ($[OH^-]$ unwichtig)
(ii)	10^{-3} M	27%	$[HA], [A^-]$	$[OH^-]$	Säure bemerkbar dissoziiert ($[A^-]$ wichtig) Beitrag der Autoprotolyse klein ($[H^+]$ unwichtig)
(iii)	10^{-6} M	99.01%	$[A^-], [OH^-]$	$[HA]$	Säure fast vollständig dissoziiert ($[HA]$ vernachlässigbar) Beitrag der Autoprotolyse in derselben Größenordnung



PHG: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ Massebilanz: $[HA]_{\text{tot}} = [HA] + [A^-]$

(i) PHG: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ Massebilanz: $[HA]_{\text{tot}} = [HA] + [A^-]$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \xrightarrow{[H^+] = [A^-]} K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \xrightarrow{[HA]_{\text{tot}} = [HA]} K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_{\text{tot}}} \Leftrightarrow [H^+]^2 = K_a [HA]_{\text{tot}} \Rightarrow H^+ = \sqrt{K_a [HA]_{\text{tot}}}$$

(ii) PHG: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ Massebilanz: $[HA]_{\text{tot}} = [HA] + [A^-] \Leftrightarrow [HA] = [HA]_{\text{tot}} - [A^-]$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \xrightarrow{[HA] = [HA]_{\text{tot}} - [A^-]} K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_{\text{tot}} - [A^-]} \Leftrightarrow K_a ([HA]_{\text{tot}} - [A^-]) = [H^+]^2 \xrightarrow{[H^+] = [A^-]} [H^+]^2 + [H^+] K_a - [HA]_{\text{tot}} K_a = 0$$

(iii) PHG: $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ Massebilanz: $[HA]_{\text{tot}} = [HA] + [A^-]$ $K_w = [H^+][OH^-] \Leftrightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \xrightarrow{\substack{[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \\ [A^-] = [HA]_{\text{tot}}}} [H^+] = [HA]_{\text{tot}} + \frac{K_w}{[H^+]} \xrightarrow{[H^+]} [H^+]^2 - [H^+][HA]_{\text{tot}} - K_w = 0$$

Säurenstärke vs. Basenstärke



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \left\{ \begin{array}{l} pK_a(HB^+) + pK_b(B) = 14 = pK_w \\ pK_a(HA) + pK_b(A^-) = 14 = pK_w \end{array} \right.$$



$$K_b = \frac{[OH^-][HB^+]}{[B]}$$

Bsp.: Ihr gelobt im AC-Lab eine gewisse Menge KCN in eine wässrige Lösung und habt keine Ahnung in welchen waste-container die Lösung entsorgt werden soll. ($pK_a(\text{HCN}) = 9.40$) Es entsteht eine 0.01 M Lsg.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \cancel{[\text{H}^+]} + [\text{HCN}]$$

- relativ starke Base $\Rightarrow$ Autoprotolyse vernachlässigbar
- HCN und $\text{CN}^\ominus$ nicht vernachlässigbar

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]_{\text{tot}} - [\text{HCN}]}$$

$$[\text{CN}^\ominus]_{\text{tot}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]_{\text{tot}} - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b[\text{CN}^-]_{\text{tot}} = 0$$

Puffergleichung

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Kubische Gleichung

Aus der allgemeinen PHG, Massenbilanz, Def. von K_a und K_w lässt sich eine Gleichung 3. Ordnung herleiten, die den pH-Wert jeder Lösung berechnen kann.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

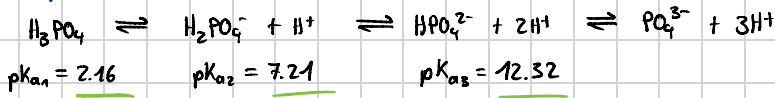
$$[\text{A}]_{\text{tot}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (K_w + [\text{A}]_{\text{tot}}K_a)[\text{H}^+] - K_wK_a = 0$$

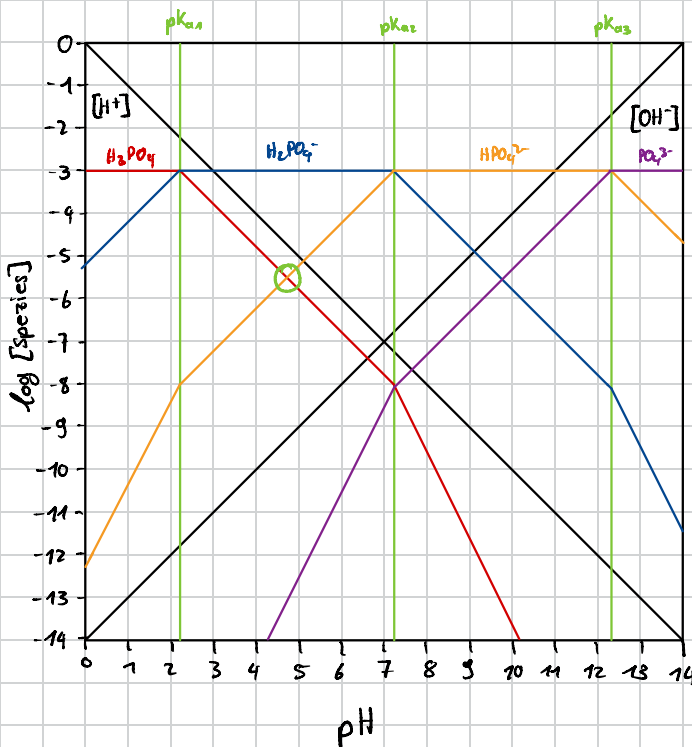
Mehrprotonige Säuren

Jede Dissoziationsstufe einer mehrprotonigen Säure ist ein eigenes Säure-Base-System mit eigenem pK_a -Wert.

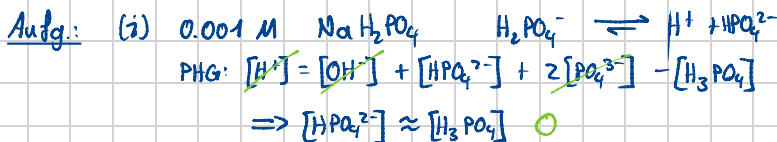
Bsp. Phosphorsäure

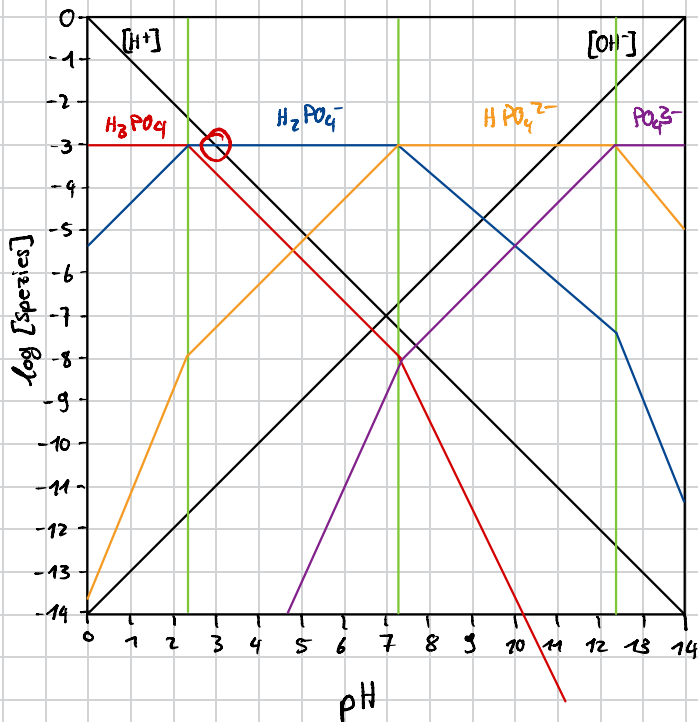


Sillén - Diagramme



- 1.) H^+/OH^- -Linie einzeichnen
- 2.) senkrechte Linien der pK_a -Werte einzeichnen
- 3.) Wir verwenden 0.001 M Lösungen.
Zeichnet Linien für alle Dissoziationsstufen ein.





$$[\text{H}^+] = \cancel{[\text{OH}^-]} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \cancel{[\text{HPO}_4^{2-}]} + 3 \cancel{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\text{pH} = 3$$