

Seminar zu den Physikalisch-Chemischen Übungen für Pharmazeuten

Versuche:

V1: Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion

V2: Verbrennungswärme organischer Stoffe

**V3: Bestimmung der Säurekonstante
von o-Nitro-p-kresol**

V3: Bestimmung der Säurekonstante von o-Nitro-p-kresol

Theoretische Grundlagen:

(i) Absorption von Licht durch Moleküle

Lichtenergie:
$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Anregung von Molekülen:

$$\Delta E = \underbrace{\Delta E(e^- - \text{Orb.})}_{\text{UV / Vis}} + \underbrace{\Delta E(\text{vib})}_{\text{IR}} + \underbrace{\Delta E(\text{rot})}_{\mu\text{-Wellen}} \approx \Delta E(e^- - \text{Orb.})$$

Das Lambert-Beersche-Gesetz:

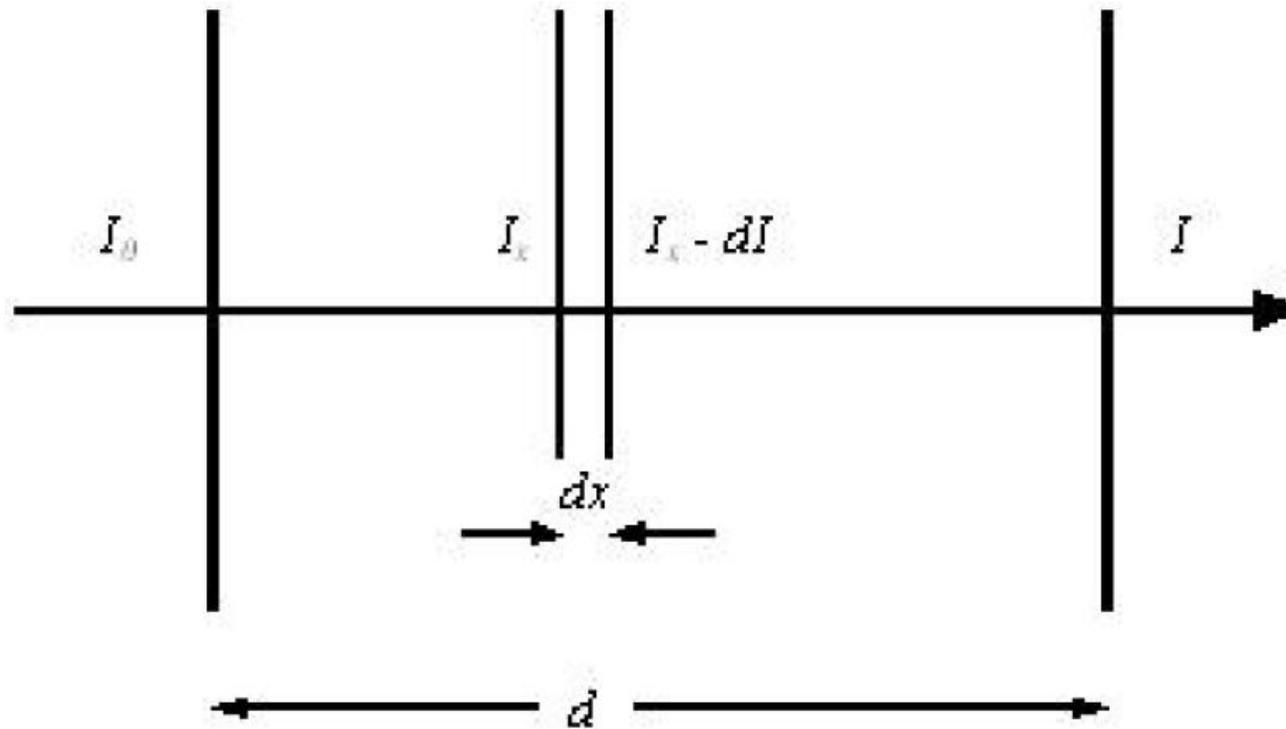


Abbildung 3.1: Zur Herleitung des Lambertschen Gesetzes

$$-dI \sim c \cdot d \cdot I \quad \Rightarrow \text{Absorbanz}$$

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

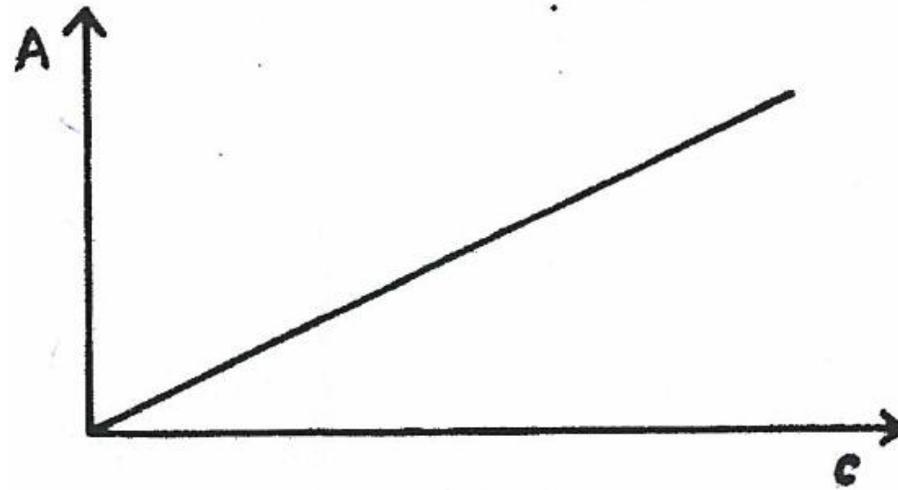


Abb. 2

Abbildung 3.2: Absorbanz gegen Konzentration

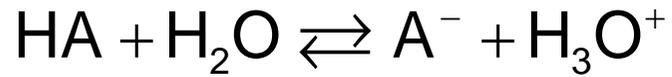
Annahme: 2 “farbige“ Stoffe nebeneinander

$$A_1(\lambda_1) = \varepsilon_{A,1} \cdot c_A + \varepsilon_{B,1} \cdot c_B$$

$$A_2(\lambda_2) = \varepsilon_{A,2} \cdot c_A + \varepsilon_{B,2} \cdot c_B$$

d.h. 2 Gleichungen, 2 Unbekannte

(ii) Dissoziationsgleichgewicht schwacher Säuren:



Säurekonstante:
$$K_s = \frac{c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HA}}}, \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konst.}$$

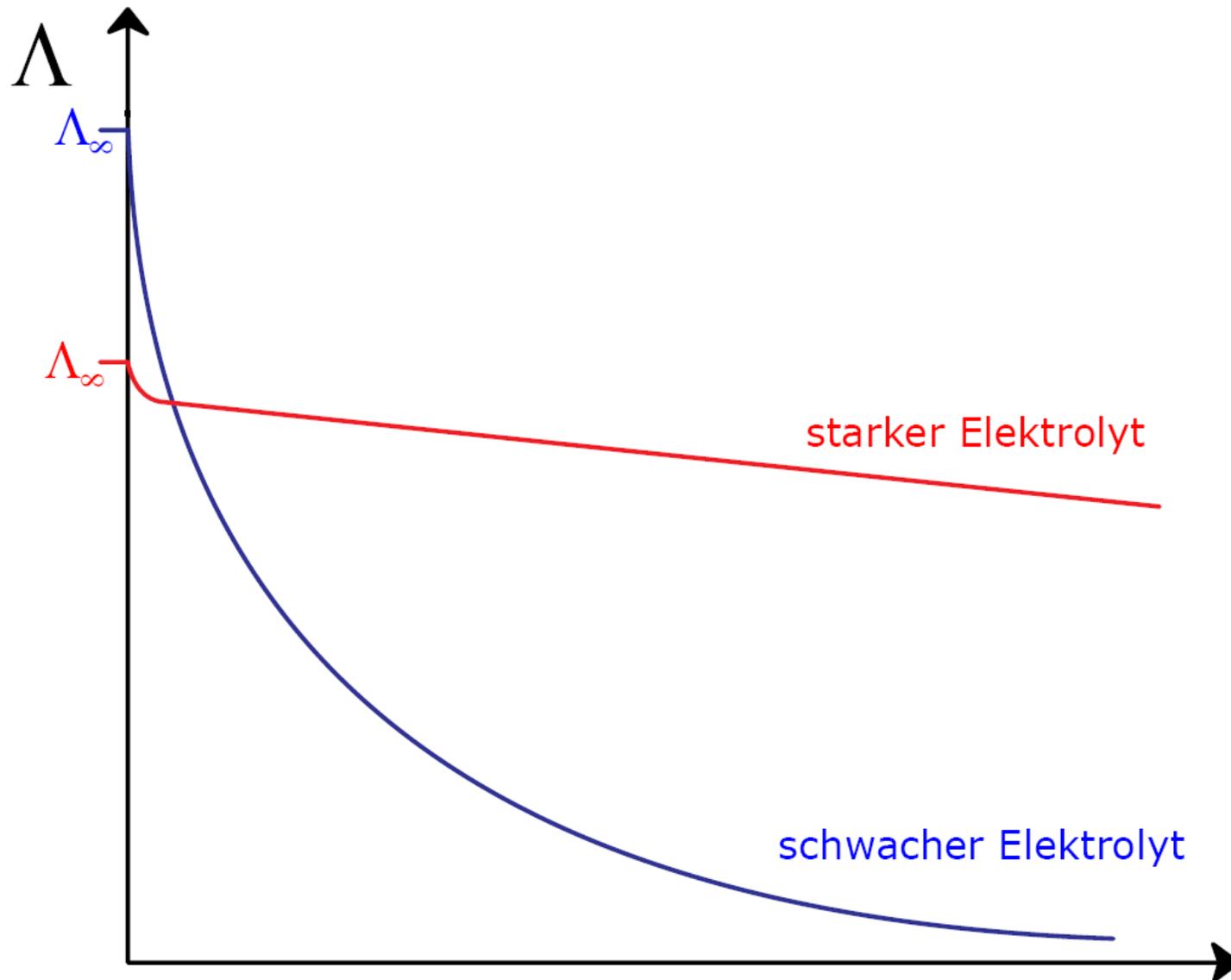
Dissoziationsgrad:
$$\alpha = \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA},0}}, \quad c_{\text{HA},0} = \text{Einwaage}$$

pH-Wert:

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(c_{\text{H}_3\text{O}^+} \right) \Rightarrow \text{p}K_s = -\log_{10} (K_s) = \text{pH} + \log_{10} \left(\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \right)$$

Praktische Bedeutung: Puffersysteme, pH-Farbindikatoren

Dissoziationsgrad: s.a. elektrische Leitfähigkeit schwacher Elektr.



Messung des Dissoziationsgrades: über Lichtabsorption

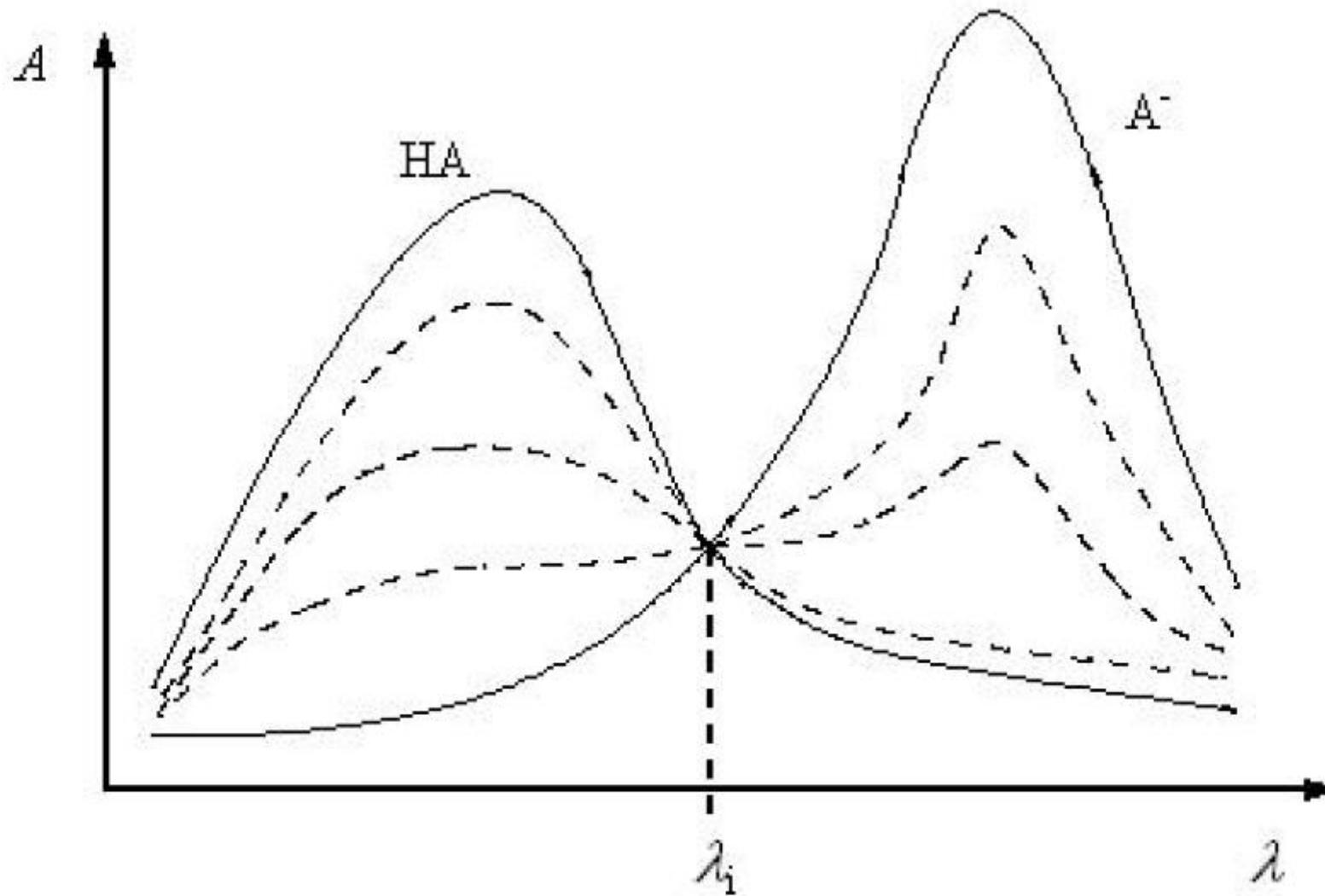


Abbildung 3.4: Spektren einer schwachen Säure als Funktion des pH-Wertes

$$A = \varepsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} + \varepsilon_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} \quad , \quad c_{\text{A}^-} + c_{\text{HA}} = c_{\text{HA},0}$$

⇒ Messung bei einer Wellenlänge, aber 3 versch. pH-Werten:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + 2: \quad c_{\text{HA}} = 10^{-2} \cdot c_{\text{A}^-} \quad \Rightarrow \quad c_{\text{A}^-} \approx c_{\text{HA},0} \quad \Rightarrow \quad A_{\text{A}^-}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_s - 2: \quad c_{\text{HA}} = 10 \cdot c_{\text{A}^-} \quad \Rightarrow \quad c_{\text{HA}} \approx c_{\text{HA},0} \quad \Rightarrow \quad A_{\text{HA}}$$

$$\text{pH} \approx \text{pK}_s \quad c_{\text{HA}} \approx c_{\text{A}^-} \quad \Rightarrow \quad A$$

Erweitern und Einsetzen ergibt:

$$A \cdot (c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}) = \varepsilon_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA},0} + \varepsilon_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{HA},0} = A_{\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} + A_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-}$$

$$\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = \frac{A_{\text{A}^-} - A}{A - A_{\text{HA}}} \quad \Rightarrow \quad \text{pK}_s = \text{pH} + \log_{10} \left(\frac{A_{\text{A}^-} - A}{A - A_{\text{HA}}} \right)$$

Am isosbestischen Punkt λ_i :

$$\varepsilon_{\text{HA}}(\lambda_i) = \varepsilon_{\text{A}^-}(\lambda_i) = \varepsilon(\lambda_i)$$

d.h.:

$$A_{\text{A}^-}(\lambda_i) = A_{\text{HA}}(\lambda_i) = A(\lambda_i) = \varepsilon(\lambda_i)$$

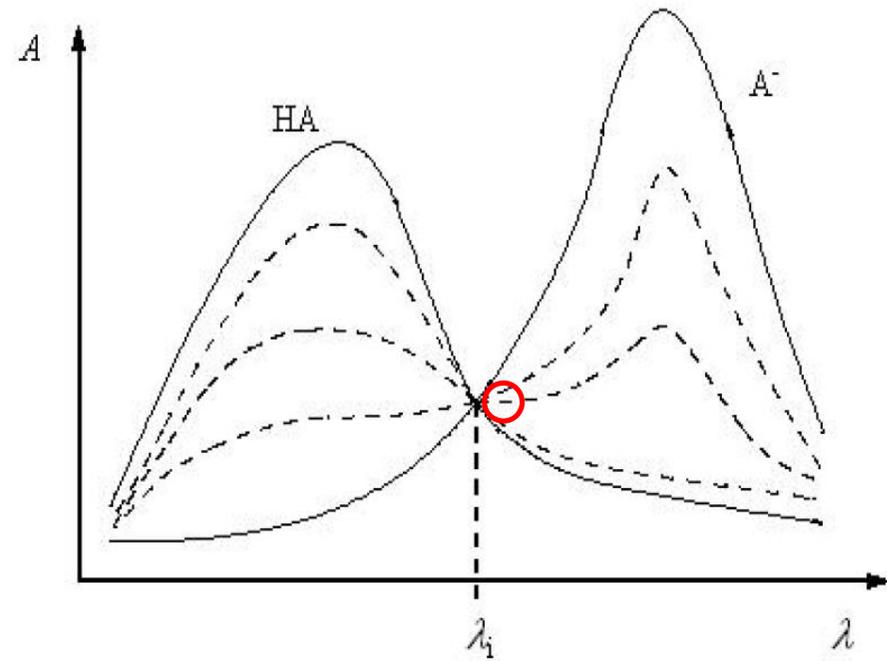


Abbildung 3.4: Spektren einer schwachen Säure als Funktion des pH-Wertes

Konsequenzen:

1. Kein pK_s bestimmbar aus Absorptionsmessungen
2. Reaktionsmechanismus: es gibt keine Zwischenprodukte (nur HA und A^-)

Bestimmung von K_s :

$$\frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = \frac{A_{A^-} - A}{A - A_{HA}} \Rightarrow \text{p}K_s = \text{pH} + \log_{10} \left(\frac{A_{A^-} - A}{A - A_{HA}} \right)$$

1. Absorbanzmessungen (s.o.), 2. pH-Messung (elektrochemisch)

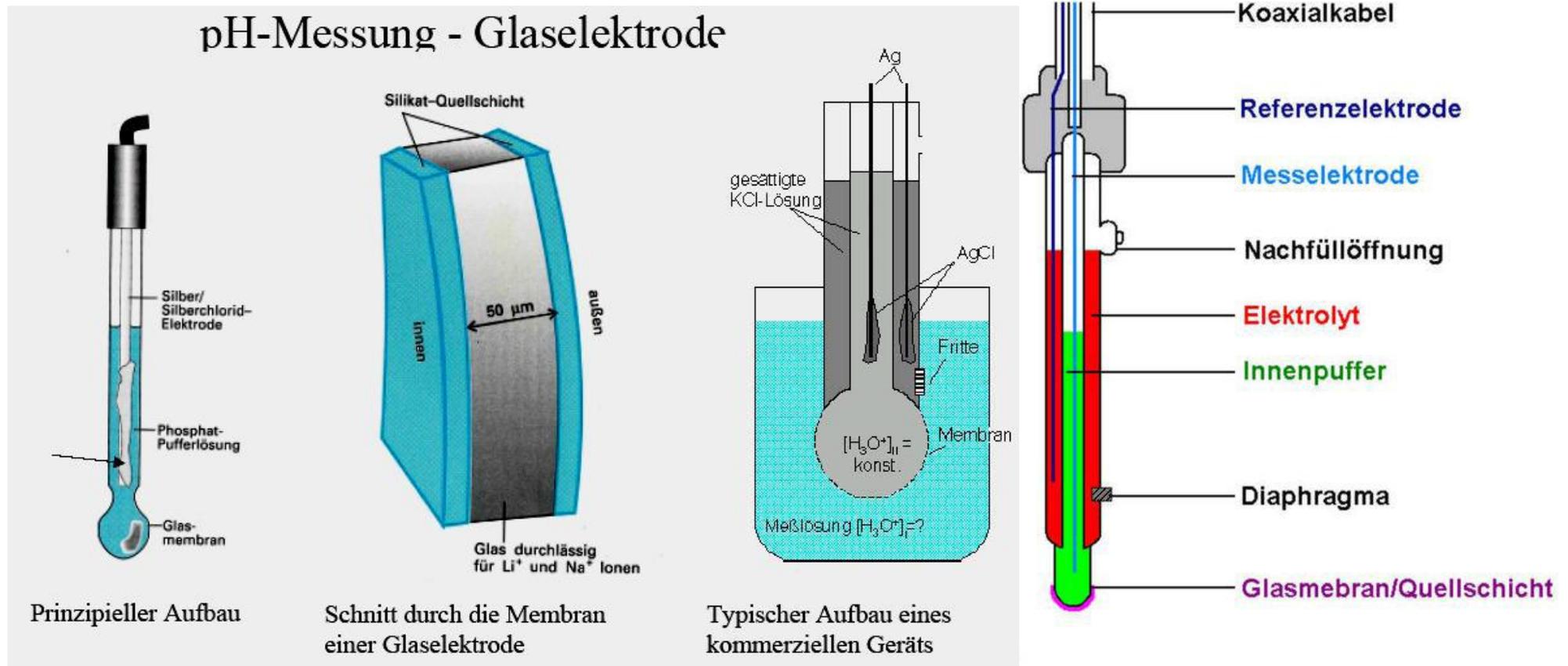
Die Wasserstoffelektrode:

Pt/H₂/H⁺

Redoxreaktion: $0.5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$

Elektrodenpotential: $E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^* + \frac{RT}{F} \log(c_{\text{H}^+}) = 0 \text{ V} + \frac{RT}{F} \log(c_{\text{H}^+})$

In der Praxis: Glaselektrode



entspricht H^+ -Konzentrationskette bzw. Membranpotential!