



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Massenwirkungsgesetz, Prinzip des kleinsten Zwangs, Löslichkeitsprodukt,

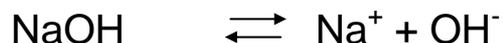
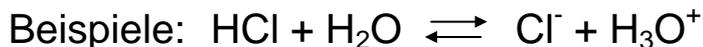
Themen heute: Säuren und Basen, Redoxreaktionen



Säure-/Base-Definitionen

1) Arrhenius:

Eine Säure HA bildet in Wasser Hydronium-Ionen H_3O^+ und Basen Hydroxid-Ionen OH^-



2) Brønsted-Lowry:

Säuren sind Stoffe, die H^+ -Ionen abspalten (**Protonendonatoren**), Basen sind Stoffe, die OH^- -Ionen abspalten bzw. H^+ -Ionen aufnehmen (**Protonenakzeptoren**).



Säure konjugierte Base + Proton



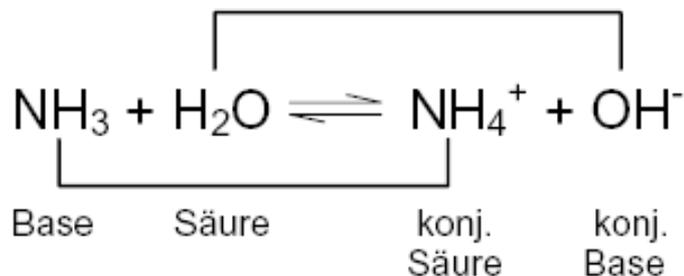
konjugierte Base + Proton \rightleftharpoons Säure

Protolysereaktionen sind chemische Reaktionen, bei denen H^+ -Ionen übertragen werden:

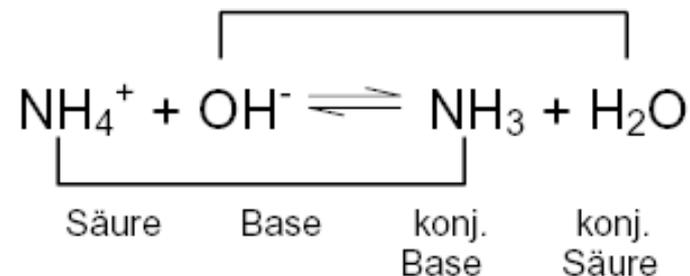


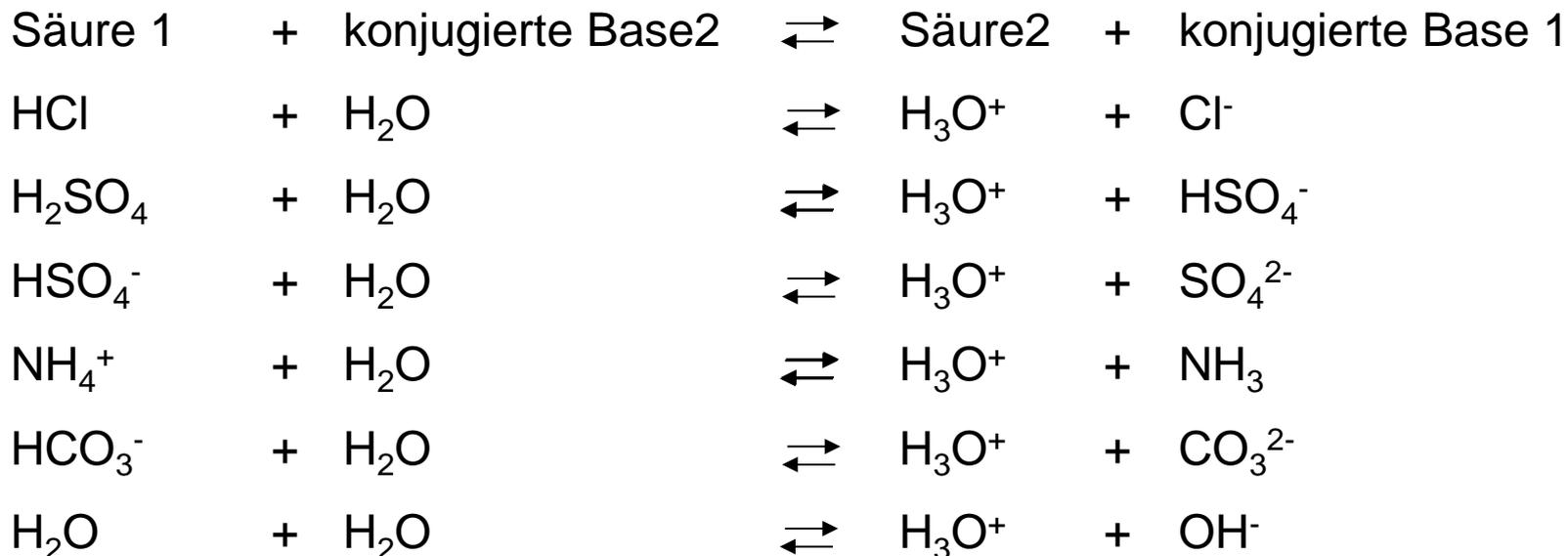
Jede Säure als Protonendonator braucht einen Protonenakzeptor.

Gleiches gilt sinngemäß für Basen. Die Base A^- , die durch eine Protonenabgabe aus der Säure HA entstanden ist, wird als korrespondierende (oder konjugierte) Base der Säure HA bezeichnet. Ebenso ist BH^+ die konjugierte Säure der Base B. Säure und Base in einer Reaktion bilden zusammen ein **Säure-Basen-Paar**. Je leichter eine Säure ihr Proton abgibt (je stärker sie ist), umso schwächer ist folglich ihre konjugierte Base.



UND



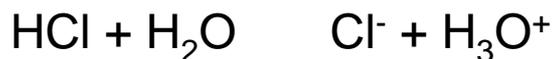


Um beschreiben zu können, wie groß die Menge an gebildeten Hydroniumionen ist, benötigt man das **Massenwirkungsgesetz**.

Organische Säuren, Aminosäuren

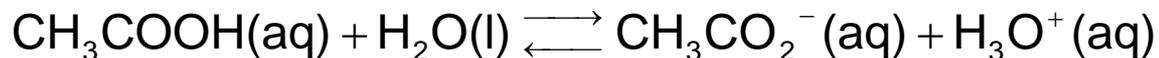


Auf Säure-Base-Reaktionen angewendet lautet das Massenwirkungsgesetz (z.B. für)



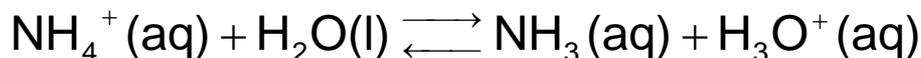
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Da für verdünnte Systeme die Konzentration des Wassers $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant angesehen werden kann, gibt es für jede Säure eine Säurekonstante (acidity constant) (Stoffkonstante) K_a :



$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$



$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{NH}_3)}{a(\text{NH}_4^+)}$$



Werte für K_a fallen in den Bereich von $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$ (für NH_4^+) bis 0.16 (für HIO_3), daher werden häufig die dekadischen Logarithmen angegeben:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Starke Säuren liegen in wässriger Lösung stark (vollständig) dissoziiert vor. Sie haben einen $\text{p}K_S < 0$ (z.B. HCl mit $\text{p}K_S = -7.0$).

Schwache Säuren liegen in wässriger Lösung nur schwach (unvollständig) dissoziiert vor. Sie haben einen $\text{p}K_S > 0$ (z.B. Essigsäure mit $\text{p}K_S = 4.75$).



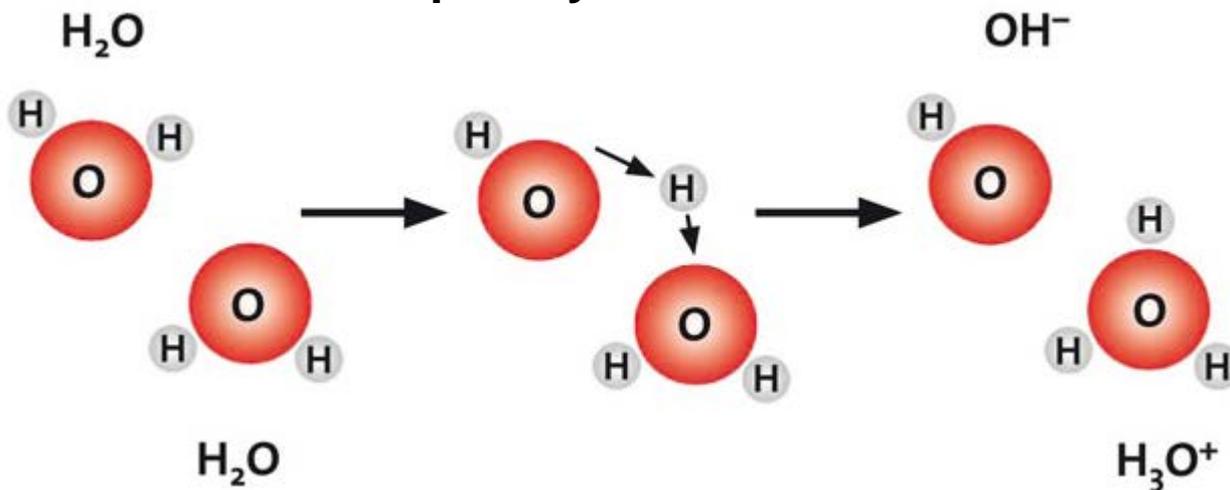
Je größer der Wert von K_S -Wert um so stärker dissoziiert eine Säure in Wasser.



	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Essigsäure (CH_3COOH)	4,75		
Ammonium-Ion (NH_4^+)	9,25		
Kohlensäure (H_2CO_3)	6,37	10,25	
Phosphorsäure (H_3PO_4)	2,12	7,21	12,67

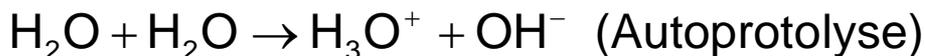
Spezialfall Wasser: kann sowohl Säure als auch Base sein:

Autoprotolyse des Wassers





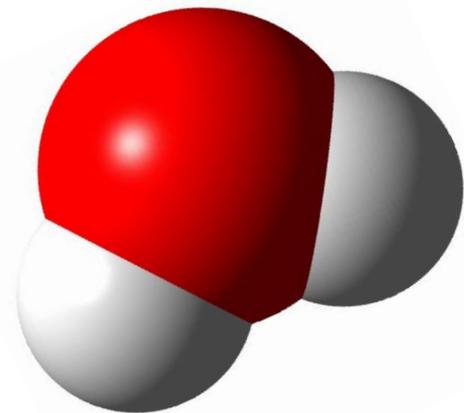
Ein Spezialfall ist die Autoprotolyse des Wassers. Wasser dissoziiert in geringem Masse zu H_3O^+ und OH^- .



Die zu Wasser konjugierte Säure H_3O^+ wird **Hydronium-Ion** genannt (andere Schreibweisen: H^+ , $\text{H}^+_{(\text{aq})}$).

Die zu Wasser konjugierte Base OH^- heißt **Hydroxid-Ion**.

Gleichgewichtskonstante
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$





Die Konzentration von Wasser kann hier wie auch in verdünnten Lösungen als konstant angenommen werden. Man kann daher eine neue Konstante K_w definieren:

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Ionenprodukt des Wasser

Der Wert beträgt bei 25 °C: $K_w = 10^{-14} \text{ M}^2$





Bestimmung z.B. durch Leitfähigkeitsmessungen an hochreinem Wasser!

In reinem Wasser sind pro Liter 10^{-7} mol H_3O^+ -Ionen und 10^{-7} mol OH^- -Ionen vorhanden. Rein rechnerisch heißt das, dass in ca. 556 Millionen Wassermolekülen genau ein H_3O^+ und ein OH^- Ion zu finden ist. Angenommen man mischt nach diesem Verhältnis einen hebräischen Buchstaben mit 556 Millionen lateinischen Buchstaben.

Das vorliegende Skript (komplett) bis hierher enthält ca. 112.000 Buchstaben auf 254 Seiten. Legt man das Skript 4847 mal aneinander, was 1.231.072 Seiten entspricht, so würde sich unter dieser Anzahl von Buchstaben genau einmal der hebräische Buchstabe finden lassen. Die Anzahl der Hydroxid- und Hydroniumionen in reinem Wasser ist also verschwindend klein.



Relevanz?

Im menschlichen Blut findet man eine $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ von ca. $4,0 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Ein Anstieg auf über $4,5 \cdot 10^{-8}$ mol/l oder ein Abfall auf unter $3,5 \cdot 10^{-8}$ mol/l hat lebensbedrohliche Folgen für den menschlichen Organismus. Kleine Effekte, große Wirkung.

In wässrigen Systemen, die Säuren oder Basen enthalten, wird die Gesamtkonzentration an H_3O^+ -Ionen durch den

pH-Wert

angegeben!



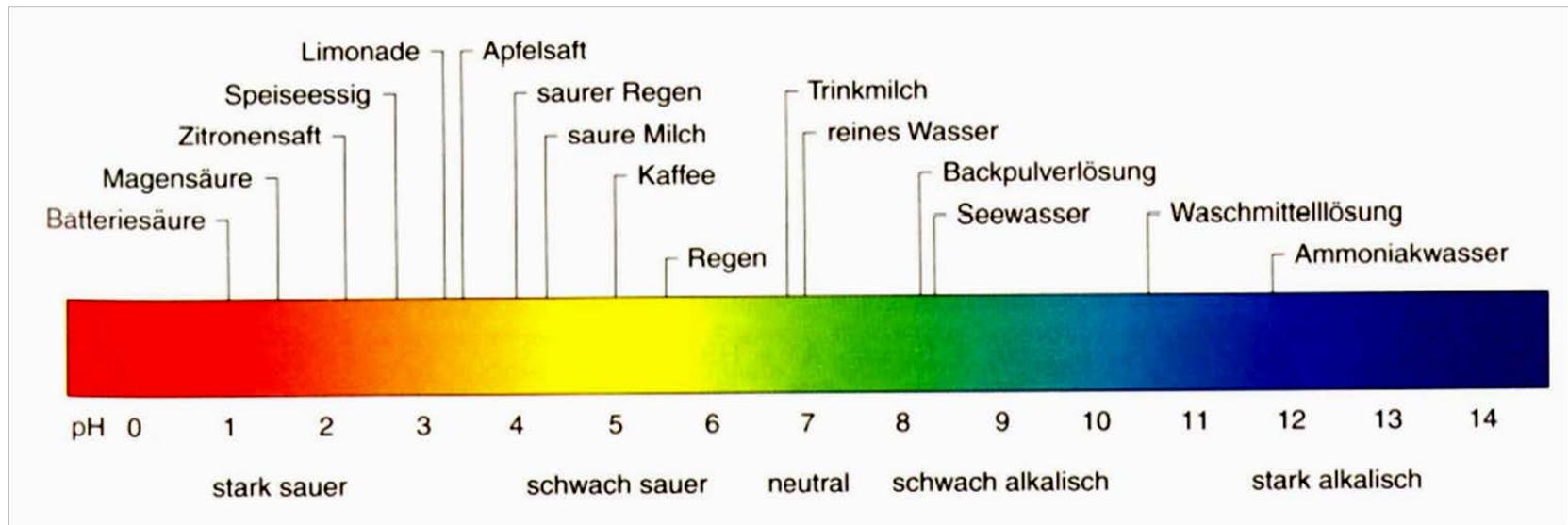


Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration.

$$\text{pH} = -\lg (c(\text{H}_3\text{O}^+))$$

$$\text{pOH} = -\lg (c(\text{OH}^-))$$

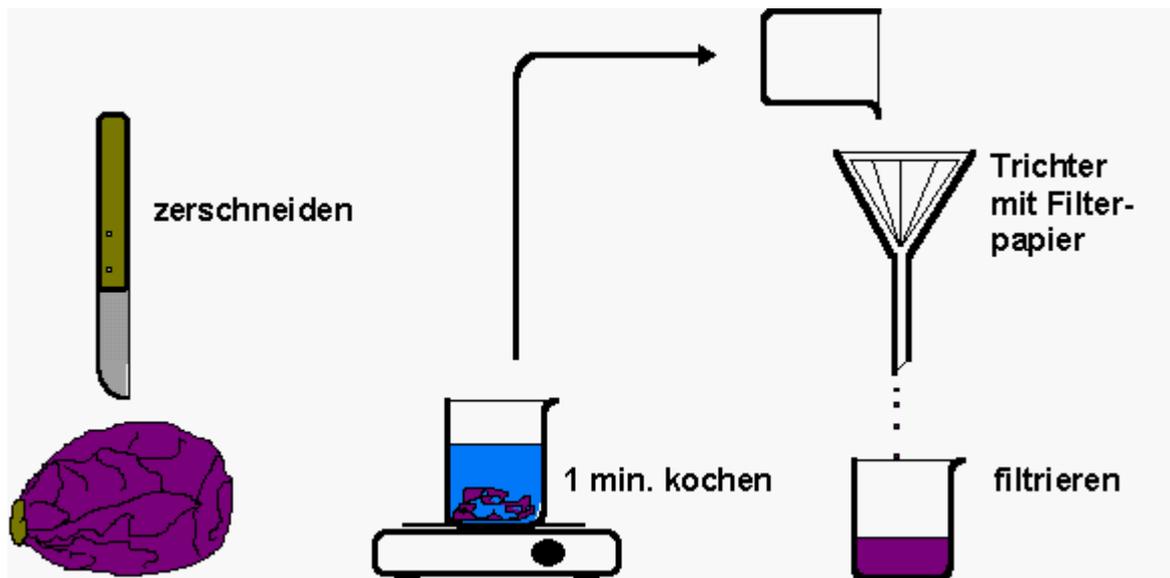
$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$$





Versuch

Rotkohlindikator



Stoffprobe	Natronlauge	Amoniak	Natriumhydrogencarbonat	Leitungswasser	Mineralwasser	Dest. Wasser	Apfelsaft	Salzsäure
Farbe	Gelb	Grün	Blau	Lila	Violett	Pink	Rosa	Rot



Aciditätskonstanten in wäßriger Lösung bei 25 °C.

Säure	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Iodwasserstoff	HI	I ⁻	10 ¹¹	-11
Perchlorsäure	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
Bromwasserstoff	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9
Chlorwasserstoff	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2
Hydronium-Ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0
Schweflige Säure	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.5 × 10 ⁻²	1.81
Hydrogensulfat-Ion	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2 × 10 ⁻²	1.92
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.5 × 10 ⁻³	2.12
Fluorwasserstoff	HF	F ⁻	3.5 × 10 ⁻⁴	3.45
Pyridinium-Ion	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.6 × 10 ⁻⁶	5.25
Kohlensäure	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3 × 10 ⁻⁷	6.37
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	HS ⁻	9.1 × 10 ⁻⁸	7.04
Ammonium-Ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	5.6 × 10 ⁻¹⁰	9.25
Blausäure	HCN	CN ⁻	4.9 × 10 ⁻¹⁰	9.31
Hydrogencarbonat-Ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4.8 × 10 ⁻¹¹	10.32
Hydrogenarsenat-Ion	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3.0 × 10 ⁻¹²	11.53
Hydrogensulfid-Ion	HS ⁻	S ²⁻	1.1 × 10 ⁻¹²	11.96
Hydrogenphosphat-Ion	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2.2 × 10 ⁻¹³	12.67



Puffersysteme

Puffer sind Lösungen, die bei Zusatz von Säuren und Basen den pH-Wert weitgehend konstant halten. Pufferlösungen enthalten immer ein schwaches korrespondierendes Säure/Base-Paar, idealerweise im Konzentrationsverhältnis von 1:1.

Beispiel:

Mischung aus Essigsäure + Natriumacetat oder Ammoniak + Ammoniumchlorid

Berechnung der pH-Werte von Pufferlösungen mittels der Henderson-Hasselbach Gleichung:

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

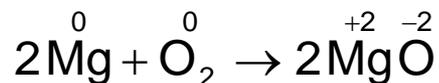


Puffersysteme spielen im menschlichen Blut eine sehr wichtige Rolle!

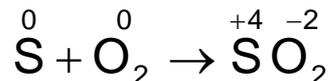


Redoxreaktionen

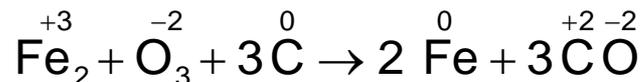
Redoxreaktionen sind chemische Vorgänge, bei denen Elektronen von einem Reaktionspartner auf einen anderen übertragen werden. Dabei ändern sich die Oxidationszahlen!



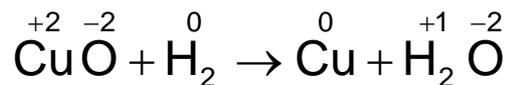
Oxidation von Magnesium



Oxidation von Schwefel



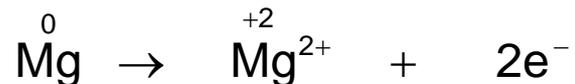
Reduktion von Eisenoxid



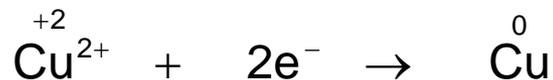
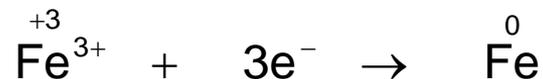
Reduktion von Kupferoxid



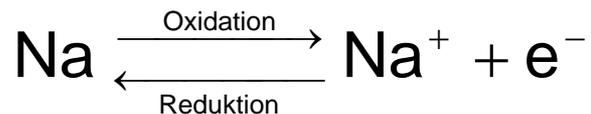
Bei einer Oxidation werden Elektronen abgegeben:



Bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen:

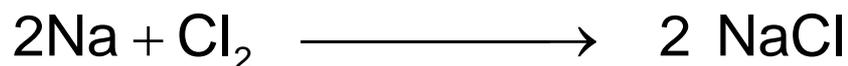
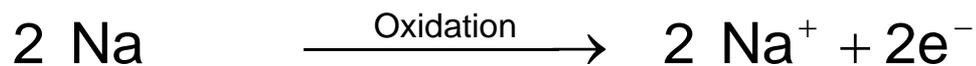


Eine Oxidation ist immer mit einer Reduktion verbunden und umgekehrt.
Man spricht dann von einer Redoxreaktion:





Vergleichbar zu Säure-Base-Paaren entstehen so korrespondierende Redoxpaare:



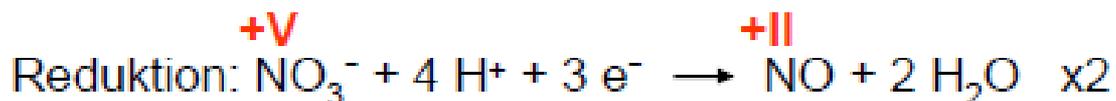
Redoxreaktionen sind Elektronenübergangsreaktionen:

Oxidation	Elektronenabgabe	Gibt ein Teilchen Elektronen ab, spricht man davon, dass es oxidiert wird. (Bei der Oxidation werden Elektronen ob dachlos.)
Reduktion	Elektronenaufnahme	Nimmt ein Teilchen Elektronen auf, so wird es reduziert.
Oxidationsmittel	Elektronenakzeptor	Stoffe, die andere Stoffe oxidieren bezeichnet man als Oxidationsmittel. Da sie von den anderen Stoffen zwangsläufig Elektronen aufnehmen, werden sie selbst reduziert.
Reduktionsmittel	Elektronendonator	Stoffe, die andere Stoffe reduzieren, bezeichnet man als Reduktionsmittel. Da sie zwangsläufig an die anderen Stoffe Elektronen abgeben, werden sie selbst oxidiert.



Beispiel einer Redoxreaktion:

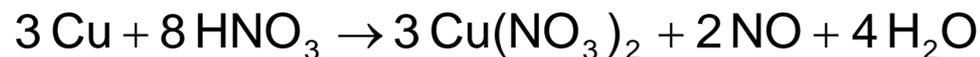
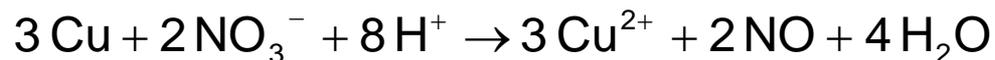
Reaktion von Kupfer mit Salpetersäure:



Summe der abgegebenen Elektronen

=

Summe der aufgenommenen Elektronen



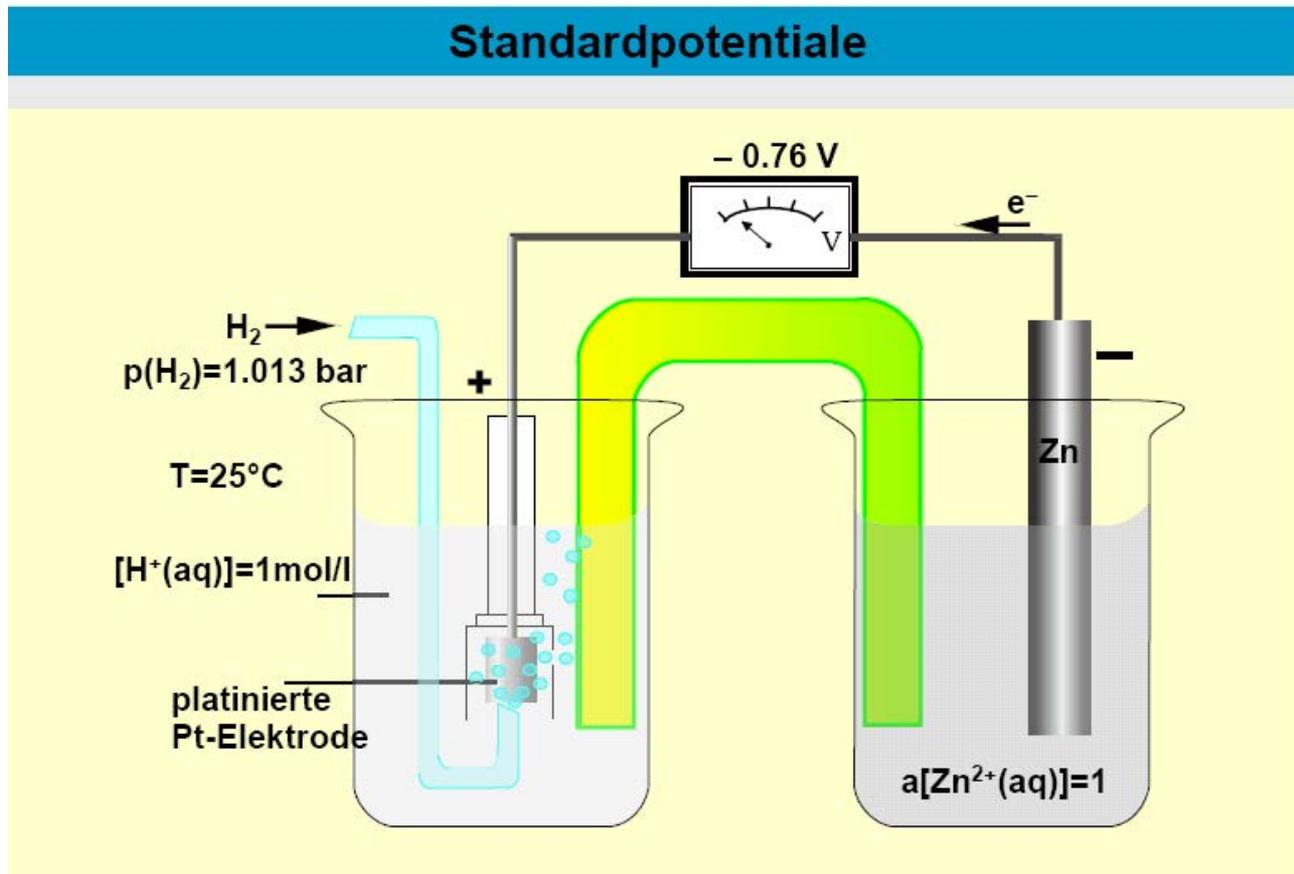


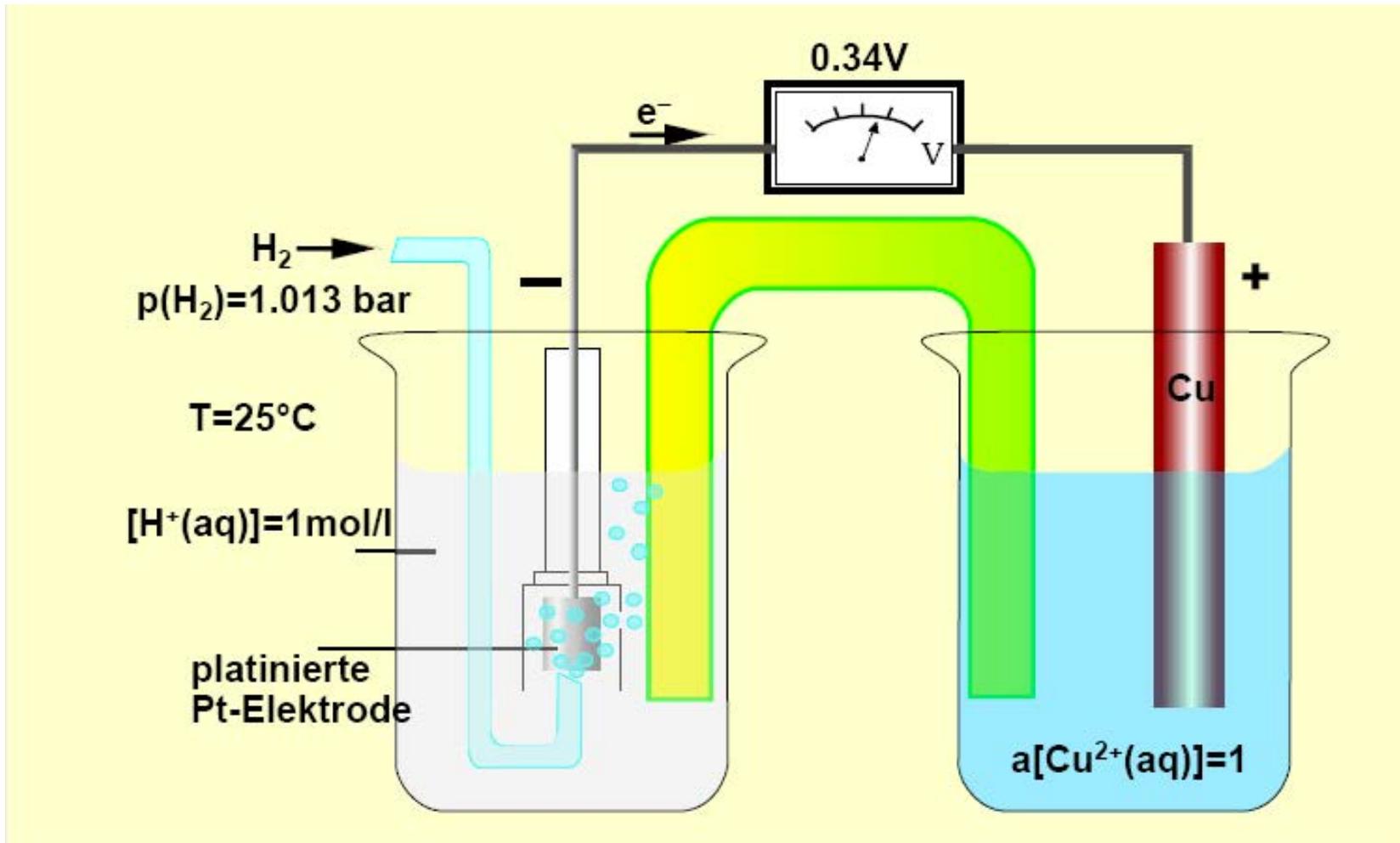
Die Elemente und Verbindungen haben eine unterschiedlich hohe Tendenz Elektronen abzugeben oder aufzunehmen (ein unterschiedlich hohes Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen) (vergleichbar Säurestärke)

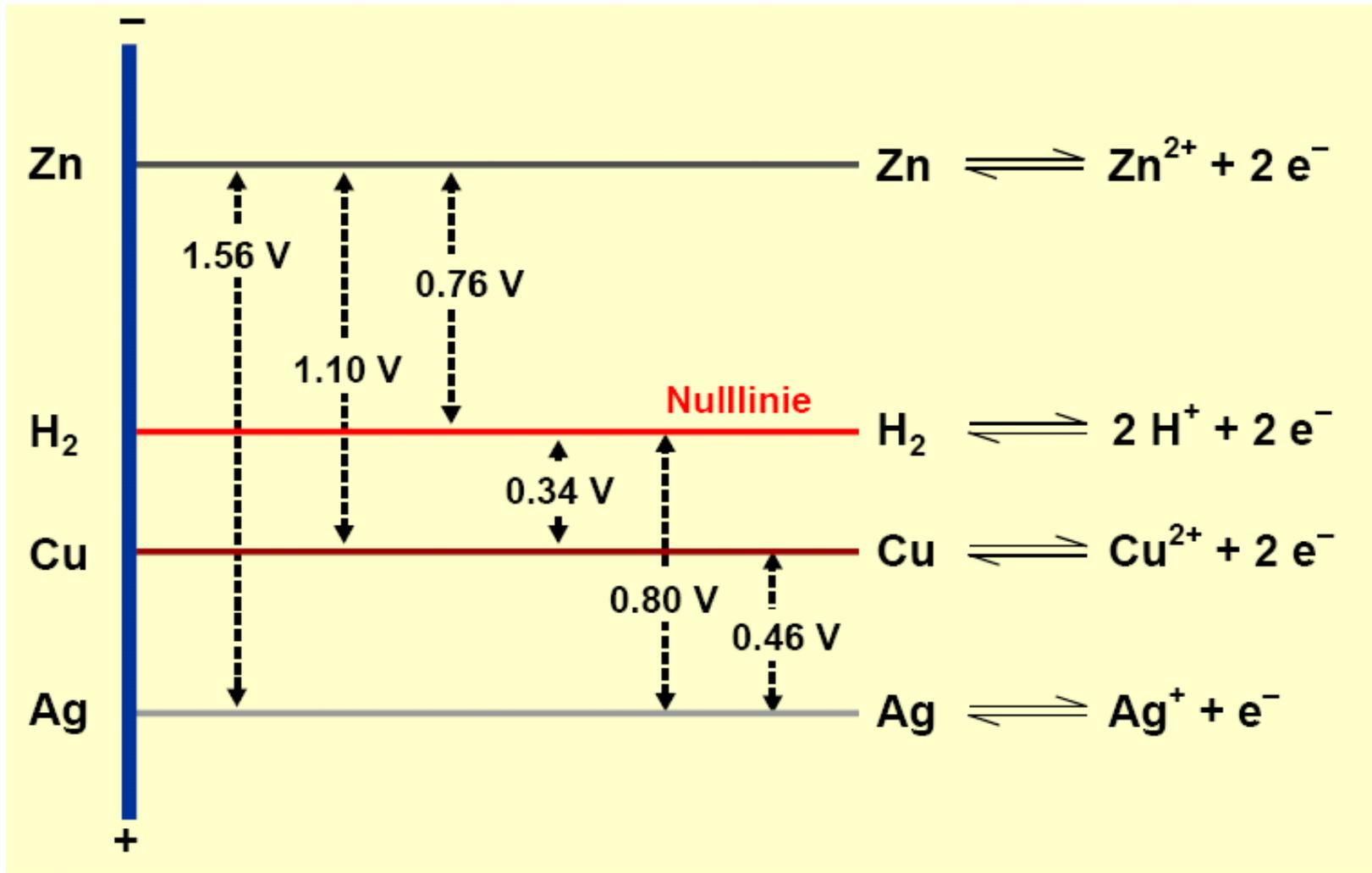
	reduzierte Form	\rightleftharpoons	oxidierte Form	+ e ⁻	
 Zunehmende Tendenz der Elektronenabgabe, zunehmende reduzierende Wirkung	Na	\rightleftharpoons	Na ⁺	+ 1 e ⁻	Zunehmende Tendenz der Elektronenaufnahme; zunehmende oxidierende Wirkung 
	Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	
	Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	
	H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	
	2 I ⁻	\rightleftharpoons	I ₂	+ 2 e ⁻	
	Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	
	Fe ²⁺	\rightleftharpoons	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	
	2 Br ⁻	\rightleftharpoons	Br ₂	+ 2 e ⁻	
	2 Cl ⁻	\rightleftharpoons	Cl ₂	+ 2 e ⁻	



Die Oxidations-/Reduktionskraft wird durch elektrochemische Potentiale ausgedrückt, die relativ zu dem Potential der **Normal-Wasserstoffelektrode** (Pot. = 0 V) angegeben.









Red. Form \leftrightarrow Ox. Form saure Lösung ($a_{\text{H}^+} = 1$)	+ z e ⁻	Standardpotential E ₀ in V
Li \leftrightarrow Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3.04
K \leftrightarrow K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2.93
Ca \leftrightarrow Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2.84
Na \leftrightarrow Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2.71
Mg \leftrightarrow Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2.36
Al \leftrightarrow Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1.68
Mn \leftrightarrow Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1.18
Zn \leftrightarrow Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.76
Cr \leftrightarrow Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	- 0.74
Fe \leftrightarrow Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.44
Cd \leftrightarrow Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.40
Co \leftrightarrow Co ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.28
Sn \leftrightarrow Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.14
Pb \leftrightarrow Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0.13
Fe \leftrightarrow Fe ³⁺	+ 3 e ⁻	- 0.04
H ₂ \leftrightarrow 2 H ⁺	+ 2 e ⁻	0.000
Sn \leftrightarrow Sn ⁴⁺	+ 4 e ⁻	0.15
Cu \leftrightarrow Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	0.34
Cu \leftrightarrow Cu ⁺	+ 1 e ⁻	0.52
Fe ²⁺ \leftrightarrow Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	0.77
Ag \leftrightarrow Ag ⁺	+ 1 e ⁻	0.80
Hg \leftrightarrow Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	0.86
Pd \leftrightarrow Pd ²⁺	+ 2 e ⁻	0.92
Pt \leftrightarrow Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	1.19
Au \leftrightarrow Au ³⁺	+ 3 e ⁻	1.50

Reduktionskraft

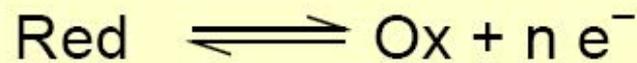
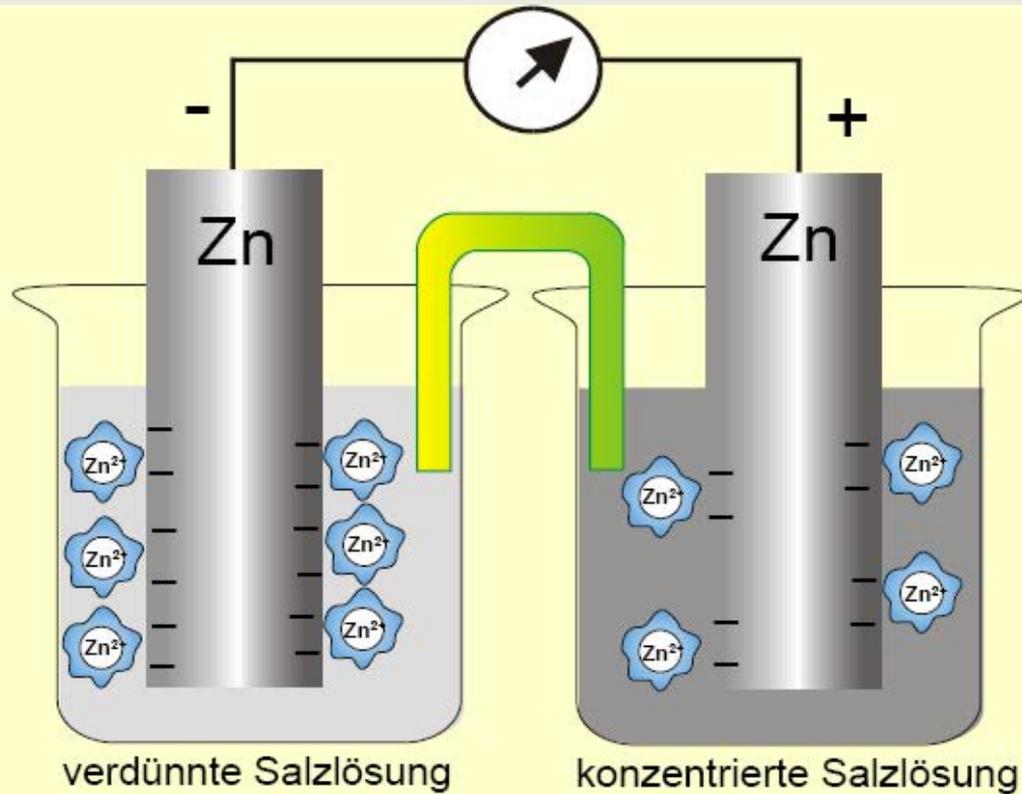
Oxidationskraft



	Reduzierte Form \rightleftharpoons Oxidierte Form saure Lösung ($a_{\text{H}^+} = 1$)	+ z e ⁻	Standardpotential E ₀ in V	
Reduktionskraft	$\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}$	+ 2 e ⁻	- 0.48	Oxidationskraft
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+$	+ 2 e ⁻	- 0.28	
	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e ⁻	0	
	$\text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e ⁻	0.17	
	$2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$	+ 2 e ⁻	0.54	
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e ⁻	0.68	
	$\text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 3 e ⁻	0.96	
	$2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2$	+ 2 e ⁻	1.07	
	$6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 4 e ⁻	1.23	
	$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 6 e ⁻	1.33	
	$2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	+ 2 e ⁻	1.36	
	$\text{Pb}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e ⁻	1.46	
	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+$	+ 5 e ⁻	1.51	
	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	+ 2 e ⁻	2.07	
	$2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2$	+ 2 e ⁻	2.87	



Konzentration- und Druckabhängigkeit des Elektrodenpotentials





Die Nernstsche Gleichung



Walther Hermann Nernst

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E_0 = Standardpotential des Redoxpaares

n = Zahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

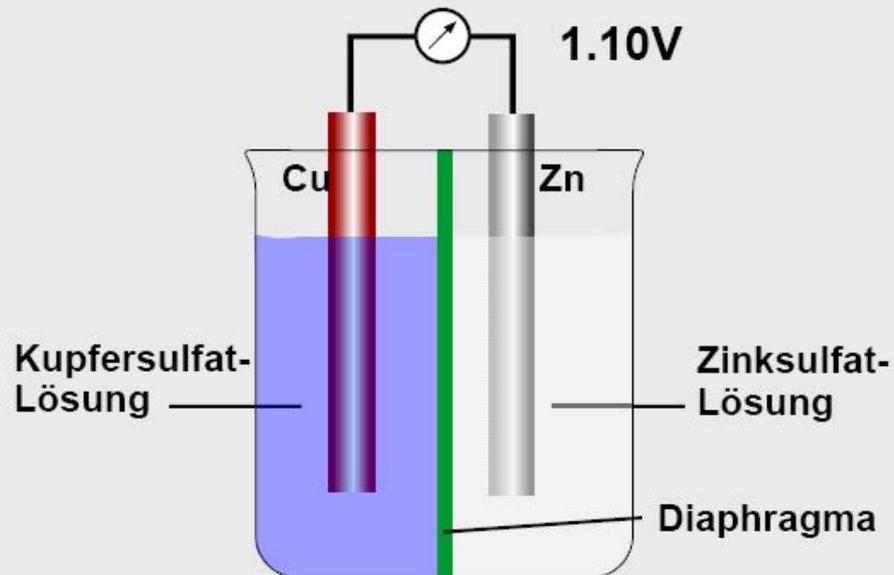
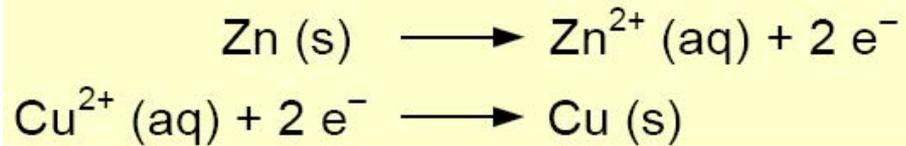
$F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = Temperatur in Kelvin



Elektrische Spannungsquellen: Batterien

Das Daniell-Element



Galvanisches Element: $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \mid \text{Cu (s)}$



Der Blei-Akku

