1.)
Def. nach Brônsted (1923)

Säure – Base - Eigenschaften bezogen auf Protonenübergang (H^+)
Säuren: Protonendonatoren Basen: Protonenakzeptoren

- jede Säure entspricht eine best. Base, die durch Abgabe (eines) Protons aus ihr entstehen kann → reversible protolyt. Systeme → heißen korrespondierende Säure – Base – Paare

- stärkste Brônsted – Säure hat schwächste korr. Base und umgekehrt.

- Säure – Base – Reaktionen (protolyt. Reakt.) ergeben sich immer durch zwei gekoppelte Säure – Basen – Paare.

- von Art des Lösungsmittels unabhängig, sogar auf Gasphase anwendbar → Voraussetzung: Protonen können ausgetauscht werden.

- Neutralsäuren (HCl), Kationensäuren (NH_4^+), Anionensäuren (HSO_4^-), Ampholyte (HSO_4^-) Base od. Säure

Bsp.

$$\underset{\text{Säure I}}{HCl} + \underset{\text{Base II}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Säure II}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base I}}{Cl^-}$$

Säure: H^+-abgabe
Base: H^+-aufnahme

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \qquad H^+ + H_20 \rightleftharpoons H_3O^+$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- (Ac^-)$$

Schwache Säure : H^+ ist gebunden

Säurekonstante: $K_c = \frac{\mathbf{c(H_3O+)c(AC-)}}{\mathbf{c(HAC)c(H_2O)}}$ $c(H_2O) : n = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{M}} \; [\mathbf{mol/l}]$

$$K_c * c(H_2O) = K_s = \frac{\mathbf{c(H_3O+)c(AC-)}}{\mathbf{c(HAC)}}$$

$$K_c = \frac{\mathbf{c(H_3O+)c(OH-)}}{\mathbf{c^2(H_2O)}}: \qquad K_c * c^2(H_2O) = K_w = C(H_3O^+) * C(OH^-) = 10^{-14}\ mol^2/l^2$$

Def. nach Lewis: (E¯paare werden abgegeben)

- Verlagerung der Elektronen eines Partners bei Bildung einer kovalenten Bindung → Gegensatz zu Brônsteds Austausch von Teilchen und Ausbildung von Ionenbindungen.

- Säuren sind Stoffe, die zwischen Bildung einer Bindung befähigte nichtbesetzte Orbitale haben.

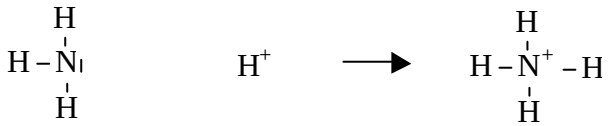
- Basen zeichnen sich durch Existenz entsprechender besetzter Orbitale für Verbindungsbildung aus

Lewis – Säuren:
- freie und gebundene Atome mit Oktetlücke (BF_3,$AlCl_3$,SO_3)
- allg. Atome und Verbindungen mit ungesättigter Koordination: ($FeBr_3$,$TiCl_2$,SbF_5, Mg^+)
- Kationen zw. Bildung von Zentralatomen in einer Komplexverb.

- dass Verbindungen teilw. saure Eigenschaften (nach Brônsted) im Sinne einer Freisetzung von Protonen bzw. Hydroniumionen zeigen, ist Resultat ihrer Reaktion mit Lösungsmittel

Lewis – Basen:
- Moleküle und Atome mit besetzten Orbitalen großer räumlicher Ausdehnung
- Anionen zw. Bildung von Zentralatomen in einer Komplexverb.
- Moleküle mit Doppel- bzw. Dreifachbindung

Lewis Base – freies E^--paar Lewis Säure – kann E^- aufnehmen



2.) pH –Wert – Berechnung

0,01 mol l^{-1} HCl:

$HCl + H_20 \Leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

→ gleiche Konz. (vollst. Umsatz)

$pH = - lg\ c(H_30^+)$

→ 0,01 mol/l (HCl) = 0,01 mol/l (H_3O^+)

pH = 2 pOH = 12

→ 0,5 mol/l (HCl) = 0,5 mol/l (H_3O^+)

pH = 0,3 pOH = 13,7

→ 0,4 mol/l (NaOH) = 0,4 mol/l (OH^-)

pH = 0,4 pOH = 13,6

→ 0,07 mol/l (KOH) = 0,07 mol/l (OH^-)

pH = 1,2 pOH = 12,8

→ 0,05 mol/l (H_2SO_4) = 0,05 mol/l (H_3O^+)

pH = 1 pOH = 13

→ 0,025 mol/l (HCN) pK_s = 9,25 (schwache Säure)

pH = 1 pOH = 13

$$HCN + H_20 \Leftrightarrow H_3O^+ + CN^-$$

$$K_g = \frac{\mathbf{c(H_20)c(CN-)}}{\mathbf{c(HCN)}} \qquad c(CN^-) = C(H_3O^+)$$

$$K_g = \frac{\mathbf{c^2(H_30+)}}{\mathbf{c(HCN)}} = 10^{-9,25} = \frac{\mathbf{c^2(H_30+)}}{0,025}$$

$c^2(H_3O^+) = 10^{-9,25} * 0,025$ pH = 5,4 pOH = 8,6

→ 0,1 mol/l NH_3 : pK_B = 4,75 (analoge Berechnung)

pOH = 2,9 pH = 11,1

3.)

a) schwächste Säure (ohne gleichionige Zusätze)
Bsp. Essigsäure

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- (Ac^-)$$

$$K_s = \frac{\mathbf{c(H_3O+)c(CH_3COO-)}}{\mathbf{c(CH_3COOH)}} \qquad 10^{-4,73} = \frac{\mathbf{c^2(H_3O+)}}{(10-3)} \quad pH = 3, 9$$

Näherung!

b) schwache Säure und ihr Salz (gleichioniger Zusatz)
Bsp. Essigsäure plus Natriumacetat

$$K_s = \frac{\mathbf{c(H_3O+)c(CH_3COO-)}}{\mathbf{c(CH_3COOH)}}$$

Salzkonz.

Säurekonz.

$10^{-4,73} = \frac{\mathbf{c(H_3O+)}(10-^3)}{(10-^3)}$ → Gl. logarithmieren und mit –1 multiplizieren

$K_s = c(H_3O^+)$

$pK_s = pH = 4,79$ → wenig sauer, da MWG gilt

4.)

<u>Redoxreaktion:</u>

2 Teileaktionen: Oxidation (E^- Abgabe) Reduktion (E^- Aufnahme)

Oxidationsmittel sind Stoffe, die Elektronen aufnehmen und dabei reduziert werden!

Reduktionsmittel sind Stoffe, die Elektronen abgeben und dabei oxidiert werden

<u>Säure – Base – Reaktion: (Vgl.)</u>

anderer Bindungsaufbau, keine vollständige Abgabe d. Elektronen

bei beiden Reaktionstypen: es laufen immer 2 Teilreaktionen ab!

Bsp.:

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$

$H^+ + H_20 \rightleftharpoons H_3O^+$

→ starke Säure: vollständige Umsetzung → schwache Säure: nicht vollständige Umsetzung
→→ zu erkennen an der Säure(Base)-Konstante ←←

5.) Normalbedingungen, ansonsten Nernstsche Gleichung anwenden wegen E° oder E

$Ag + Zn^{2+}$:

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \ (-0{,}76V); \quad Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \ (0{,}80V)$$

→ keine Reaktion , da $Zn + Ag^+$

$Zn + Ag^+$:

$$\left.\begin{array}{ll} Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- & \\ & \text{Teilvorgänge} \\ Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag & |*2 \end{array}\right\}$$

$$Zn + 2Ag^+ + \cancel{2e^-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + \cancel{2e^-} + 2\,Ag$$

$Ag^+ + Fe^{3+}$

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \ ; \ Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \ ; \quad Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e^-$$

$NO_3^- + Cu^+$

$$NO + 6H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \quad (0{,}96V)$$

$$Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^- \ (0{,}15V)$$

$$3Cu^+ + NO_3^- + 4\,H_3O^+ \rightleftharpoons 3Cu^{2+} + NO + 6H_2O$$

$Sn^{2+} + Fe$

$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn \quad ; \quad Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Sn^{2+} + \cancel{2e^-} + Fe \rightleftharpoons Sn + Fe^{2+} + \cancel{2e^-}$$

$Ag + Cu^{2+}$

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^- \quad |*2$$

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + \cancel{2e^-} + 2Ag \rightleftharpoons Cu + 2Ag^+ + \cancel{2e^-}$$

6.)

1) Berechnungen von Redoxpotentialen

NERNSTsche Gleichung: $E = E° + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Oxform}}{c_{Redform}}$

a) $H_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$

$$E = E° + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E = 0 + \frac{0{,}059}{2} \lg [H_3O^+]^2$$

$$E = 0{,}059 \lg [H_3O^+]$$

pH = 0 $[H_3O^+] = 10^0 = 1$ $E = 0{,}059 \lg 1 = 0$

pH = 10 $[H_3O^+] = 10^{-10}$ $E = 0{,}059 \lg 10^{-10} = -0{,}59$

b) $Mn^{2+} + 12\,H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^-$ $E° = 1{,}51$ V

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^2}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[0{,}5][10^{-3}]^2}{[0{,}1]} = 1{,}51 - 0{,}27 = 1{,}24 \quad \text{in V}$$

c) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ $E° = 0{,}77$ V

$$E = 0{,}77 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 + 0{,}059 \lg \frac{[0{,}2]}{[0{,}8]} = 0{,}77 - 0{,}04 = 0{,}73$$

2)

$\Delta E = E_{Oxm} - E_{Redm}$

$\Delta E = 1{,}24\ V - 0{,}73\ V$ ...