

# INHALTSÜBERSICHT

Konzentrationsangaben	3
Analytische Konzentration, Wahre Konzentration	3
Aktivität, Ionenstärke	4
Berechnung der Ionenstärke und des Aktivitätskoeffizienten	4
Praktische Beispiele	5
Energieverhältnisse bei chemischen Reaktionen	7
Reaktionsenthalpie, Hess'scher Wärmesatz	7
Aktivierungsenergie	8
Theorie des Übergangszustandes, aktivierter Komplex	9
Reaktionsgeschwindigkeit	9
Arrhenius-Gleichung	10
Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit	10
Konzentrationserhöhung	10
Temperaturerhöhung	10
Katalysatoren	11
Homogene Katalysatoren	11
Heterogene Katalysatoren	11
Katalysatoren die den Reaktionsweg verändern	12
Das chemische Gleichgewicht	13
Aktivierter Komplex	13
Reaktionsgeschwindigkeit	13
Dynamisches Gleichgewicht	14
Massenwirkungsgesetz	14
Verschiebung des Gleichgewichts	15
Mit Hilfe der Temperatur	15
Mit Hilfe von Druck	15
Prinzip vom kleinsten Zwang (Le Chatelier - Braun)	16
Zugabe oder Entfernung von Reaktionskomponenten	16
Elektrolytische Dissoziation	18
Angabemöglichkeiten zur Lage des Dissoziationsgleichgewichts	18
Dissoziationskonstante, Dissoziationsgrad	18
Zusammenhang zwischen $K_{\text{DISS}}$ und $\alpha$	19
Ostwald'sches Verdünnungsgesetz	19
Dissoziation des Wassers	21
Ionenprodukt des Wassers	21
pH-Wert	22

Säuren und Basen	24
Säure-Basen-Theorie nach Arrhenius	24
neutrale und saure Salze	24
Wasserstoffsäuren, Sauerstoffsäuren	25
Säure-Basen-Theorie nach Brönsted und Lowry	26
Korrespondierende Säure - Basen - Paare	26
Zusammenhang zwischen $K_W$ , $K_S$ und $K_B$	27
Stärke von Säuren und Basen	28
Säurestärke – stark saure Lösung	28
Auswirkung der Säurestärke	29
Berechnung von $[H^+]$ bei schwachen Säuren	31
Berechnung von $[H^+]$ bei schwachen zweibasigen Säuren	33
Puffermischungen	34
Puffermischungen mit mehrwertigen Säuren und deren Salzen	36
Hydrolyse von Salzen	37
Hydrolysekonstante	37
Hydrolysegrad $\gamma$	38
pH-Berechnung bei gelösten, hydrolisierenden Salzen	39
Hydrolyse bei Salzen zweibasiger Säuren	39
Schwache Basen und Salze schwacher Basen	41
Löslichkeitsprodukt	43
Berechnungen mit dem Löslichkeitsprodukt	44
Berechnungen bei einzelnen Reinstoffen	44
Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten	46
Berechnung bei gleichionigen Zusätzen	47
Gasgesetze	51
Gesetz von Boyle - Mariotte	51
Einfluss der Temperatur, absoluter Nullpunkt	52
Gesetz von Gay-Lussac	53
Zustandsgleichung idealer Gase	53
Rechenbeispiele	54
Ideale Gase - Reale Gase	55
Joule-Thomson-Effekt, Inversionstemperatur	55
Gleichung nach van der Waals	56
kritische Daten	56
Übungsbeispiele	57
Lösungen zu den Übungsbeispielen	63

**Hinweis:**

*Kursiv geschriebener Text enthält Erklärung, Anleitung und Hilfestellung!*

## Konzentrationsangaben

Bei allen im Folgenden verwendeten Konzentrationsangaben handelt es sich (bis auf wenige Ausnahmen) um **Stoffmengenkonzentrationen**. Die korrekte Angabe erfolgt nach der Regel:  $c(\text{Stoffdefinition}) = x \text{ mol/L}$ , also z.B.  $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$ .

Bei vielen Berechnungen von Reaktions- oder Ionengleichgewichten wäre diese Schreibweise zu umständlich und würde bei konsequenter Anwendung bewirken, dass der Rechengang ziemlich unübersichtlich wird. Darüber hinaus ist bei vielen Berechnungen auch zwischen verschiedenen **Konzentrationsarten** zu unterscheiden, die bei Berechnungen im Rahmen quantitativ-analytischer oder präparativer Arbeiten meist keine Rolle spielen.

Man unterscheidet daher bei der Berechnung von Reaktions- oder Ionengleichgewichten die folgenden Konzentrationsarten und verwendet im Verlauf von Berechnungen kurze, gut überschaubare Formelschreibweisen:

### Analytische Konzentration

Sie gibt die Stoffmenge einer Substanz an, die pro Liter in die Lösung eingebracht wurden bzw. die bei einer einfachen nasschemischen Analyse gefunden werden.

Formelschreibweise (zwei Möglichkeiten):

$$c_{0\text{Stoff}} \quad \text{z.B. } c_{0\text{HCl}}, c_{0\text{NaOH}} \quad \text{oder} \quad (\text{Stoff}) \quad \text{z.B. } (\text{HCl}), (\text{NaOH})$$

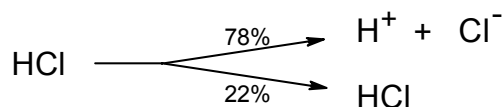
### Wahre Konzentration

Sie gibt die Stoffmengenkonzentration aller Teilchen an, die **wirklich** in der Lösung **vorhanden** ist. Diese wird neben der analytischen Konzentration noch von verschiedenen Dissoziationsgleichgewichten der einzelnen Stoffe bestimmt. Die wahre Konzentration ist meist nur indirekt feststellbar oder berechenbar. Messbar ist sie oft durch die Bestimmung elektrischer Potentiale oder durch photometrische Messungen. (Alle diese Messungen dürfen keinerlei Eingriff in die vorliegenden Gleichgewichte bewirken!)

Formelschreibweise (zwei Möglichkeiten):

$$c_{\text{Stoff}} \quad \text{z.B. } c_{\text{HCl}}, c_{\text{H}^+} \quad \text{oder} \quad [\text{Stoff}] \quad \text{z.B. } [\text{HCl}], [\text{H}^+]$$

Z.B.: Salzsäure mit  $c(\text{HCl}) = 1,0 \text{ mol/L}$ :



$$c_{0\text{HCl}} = 1 \text{ mol/L} \quad c_{\text{HCl}} = 0,22 \text{ mol/L} \quad c_{\text{H}^+} = 0,78 \text{ mol/L} \quad c_{\text{Cl}^-} = 0,78 \text{ mol/L}$$

$$\text{oder: } (\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} \quad [\text{HCl}] = 0,22 \text{ mol/L} \quad [\text{H}^+] = 0,78 \text{ mol/L} \quad [\text{Cl}^-] = 0,78 \text{ mol/L}$$

Man beachte: Die Summe aller wahren Konzentrationen ist durch die Dissoziation deutlich höher als die analytische Konzentration.  $c_{0\text{HCl}} = 1 \text{ mol/L}$   $c_{\text{HCl}} + c_{\text{H}^+} + c_{\text{Cl}^-} = 1,78 \text{ mol/L}$ .

**Anmerkungen:**

Bei den oben angegebenen Schreibweisen für die einzelnen Konzentrationsarten sollte man sich jeweils auf eine der zwei Möglichkeiten festlegen und zumindest innerhalb eines Dokuments nicht variieren.

Selbstverständlich kann man auch die exakte Schreibweise einsetzen. Umfangreichere Berechnungen werden dann aber etwas unübersichtlicher.

Wie man dann aber zwischen den beiden Konzentrationsarten unterscheidet, bleibt offen. Man betrachte z.B. die folgende Feststellung für eine verdünnte Essigsäurelösung:

$$c_{0\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad \text{bzw.} \quad c(\text{HAc}) = c(\text{HAc}_{\text{undiss.}}) + c(\text{Ac}^-) ???$$

**Aktivität, Ionenstärke**

Die meisten Gesetzmäßigkeiten werden für **idealisierte Systeme** abgeleitet.

Das bedeutet: keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen und damit keine gegenseitige Beeinflussung. Das gilt streng nur für sehr stark verdünnte Lösungen!

Durch die Wechselwirkung der Ionen mit anderen in der Lösung vorhandenen Ionen (auch mit völlig artfremden!) nimmt die nach außen wirksame Konzentration scheinbar ab. Man spricht dann von **wirksamer Konzentration** oder von der **Aktivität a** der jeweiligen Ionen.

Diese ist praktisch immer geringer als die wahre Konzentration.

Es gilt der Zusammenhang:  $\mathbf{a_{AB} = c_{AB} \cdot f_a}$

Den Korrekturfaktor  $\mathbf{f_a}$  bezeichnet man als **Aktivitätskoeffizient**. Er liegt praktisch immer zwischen fast 1 und fast 0 und korrigiert die wahre Konzentration auf einen niedrigeren, nach außen wirksamen Wert. Praktisch alle Messungen welche die Konzentration einer Ionenart direkt ergeben (z.B. potentiometrisch), ermitteln die jeweilige Aktivität und nicht die Konzentration!

**Berechnung der Ionenstärke und des Aktivitätskoeffizienten**

Der Aktivitätskoeffizient für eine Ionenart in der Lösung hängt von **der Konzentration und der Ladung aller in der Lösung vorhandener Ionen** (auch von Fremdionen!), also von der sogenannten **Ionenstärke I** in der Lösung ab.

Für die Ionenstärke I einer Lösung gilt:

$$\mathbf{I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2}$$

Dabei steht **i** für jede einzelne vorkommende Ionenart und **z** für die jeweilige Ladung.

Für verdünnte Lösungen lässt sich der Aktivitätskoeffizient nach der sog. Debye-Hückel-Theorie berechnen, wobei allerdings noch einige temperatur- und konzentrationsabhängige Konstanten bekannt sein müssen, was die Berechnung in der Praxis sehr erschwert:

$$-\lg f_a = \frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot k \cdot \sqrt{I}}$$

Für verdünnte wässrige Lösungen bei Raumtemperatur kann man mit brauchbarer Genauigkeit zur sogenannten **Davies-Gleichung** vereinfachen:

$$\lg f_a = -0,509 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right)$$

Der Faktor 0,509 ist die für Wasser bei 25 °C gültige Konstante. Für andere polare Lösungsmittel gelten andere Werte. Das Korrekturglied  $0,3 \cdot I$  kann ohne all zu großen Fehler bei  $I < 0,1$  weggelassen werden.

## Praktische Anwendungen

Beispiel: Gegeben: 0,1-molare NaCl-Lösung

Gefragt:  $I$  in der Lösung;  $f_a$  für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot \left( \underbrace{0,1 \cdot 1^2}_{\text{Na}^+} + \underbrace{0,1 \cdot 1^2}_{\text{Cl}^-} \right) = \underline{\underline{0,1}}$$

$$\begin{aligned} \lg f_a(\text{Na}^+) &= -0,509 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) = -0,509 \cdot 1^2 \left( \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} - 0,3 \cdot 0,1 \right) = \\ &= -0,509 \left( \frac{0,316}{1,316} - 0,03 \right) = -0,509 (0,240 - 0,03) = \underline{\underline{-0,1070}} \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{f_a = 0,782}} \end{aligned}$$

Dieser Wert gilt für alle einwertigen Ionen in der Lösung, also für  $\text{Na}^+$  und für  $\text{Cl}^-$  !

Die **Wirkung** der Ionen in einer 0,1-molaren NaCl-Lösung entspricht also nur einer Konzentration von  $c(\text{NaCl}) = 0,078 \text{ mol/L}$  wenn es um die Einstellung von Gleichgewichten geht!

Beispiel: Gegeben: 0,01-molare  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

Gefragt:  $I$  in der Lösung;  $f_a$  für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$

(Anmerkung: aus 0,01 mol  $\text{CaCl}_2$  entstehen bei der Dissoziation 0,02 mol  $\text{Cl}^-$  !)

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot \left( \underbrace{0,01 \cdot 2^2}_{\text{Ca}^{2+}} + \underbrace{0,02 \cdot 1^2}_{\text{Cl}^-} \right) = \underline{\underline{0,03}}$$

(Anmerkung: Bei einer Ionenstärke von 0,03 kann man das Korrekturglied  $0,3 \cdot I$  weglassen!)

$$\lg f_a(\text{Ca}^{2+}) = -0,509 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,509 \cdot 4 \cdot 0,1476 = \underline{\underline{-0,301}} \quad \Rightarrow \quad f_a(\text{Ca}^{2+}) = \underline{\underline{0,501}}$$

$$\lg f_a(\text{Cl}^-) = -0,509 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,509 \cdot 1 \cdot 0,1476 = \underline{\underline{-0,0751}} \quad \Rightarrow \quad f_a(\text{Cl}^-) = \underline{\underline{0,841}}$$

Aus dem Ergebnis kann man erkennen, dass mehrwertige Ionen nicht nur stärker zur Ionenstärke beitragen, sondern in ihrer Wirkung auch besonders stark von den anderen anwesenden Ionen beeinflusst werden.

**Beispiel:** Gegeben: Lösung mit 0,04 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Gefragt: Aktivität der Cu<sup>2+</sup>-Ionen

(Anmerkung: Um den Überblick nicht zu verlieren, lege man zuerst die Konzentrationen jedes einzelnen Ions in der Mischung fest!)

$$c(\text{Na}^+) = 0,08 \text{ mol/L} \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,04 \text{ mol/L} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L} \quad c(\text{NO}_3^-) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot \underbrace{(0,08 \cdot 1^2)}_{\text{Na}^+} + \underbrace{(0,04 \cdot 2^2)}_{\text{SO}_4^{2-}} + \underbrace{(0,05 \cdot 2^2)}_{\text{Cu}^{2+}} + \underbrace{(0,1 \cdot 1^2)}_{\text{NO}_3^-} = \underline{0,27}$$

$$\lg f_a(\text{Cu}^{2+}) = -0,509 \cdot 2^2 \left( \frac{\sqrt{0,27}}{1 + \sqrt{0,27}} - 0,3 \cdot 0,27 \right) = \underline{-0,5313} \quad \Rightarrow \quad \underline{f_a(\text{Cu}^{2+}) = 0,2943}$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot f_a(\text{Cu}^{2+}) = 0,05 \cdot 0,2943 = \underline{0,0147 \text{ mol/L}}$$

### Ergänzende Feststellungen:

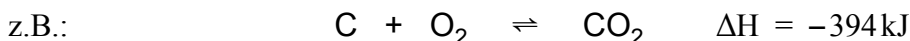
- Alle Ionen in einer Lösung mit der gleichen Ionenladung besitzen den gleichen errechneten Aktivitätskoeffizient.
- Definitionsgemäß werden die **Aktivitäten für alle Feststoffe** (unabhängig von ihrer Menge oder ihrer Größe) mit **1** festgelegt.
- Die Aktivitätskoeffizienten von reinen Lösungsmitteln oder von Lösungsmitteln in sehr verdünnten Lösungen werden mit 1 festgelegt.

Werte für $f_a$ bei verschiedenen Ionenstärken			
Ionen- stärke	Aktivitätskoeffizient bei		
	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,96	0,86	0,72
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,73	0,50
0,01	0,90	0,65	0,38
0,02	0,86	0,56	0,27
0,05	0,81	0,42	0,15
0,1	0,75	0,32	0,08

## Energieverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Betrachtet man eine beliebige Reaktionsgleichung, so gibt diese zwar die genauen Mengenverhältnisse an, sagt aber nichts darüber aus, ob diese Reaktion überhaupt stattfindet, mit welcher Geschwindigkeit und unter welchen Umständen sie abläuft.

Eine einfache Reaktionsgleichung sagt auch nichts über freiwerdende oder verbrauchte Wärmemengen aus. Will man diese angeben, so schreibt man die Werte neben die Reaktionsgleichung.



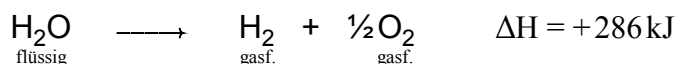
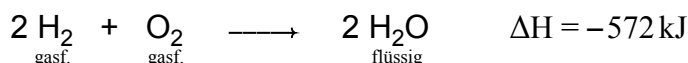
$\Delta H$  ist die sogenannte **Reaktionsenthalpie**. Man versteht darunter die Energiemenge, die umgesetzt wird, wenn Druck und Temperatur vor und nach der Reaktion gleich sind.

(Hält man hingegen das Volumen und die Temperatur konstant, dann spricht man von der Reaktionsenergie  $\Delta U$ . Diese wird aber seltener angewandt.)

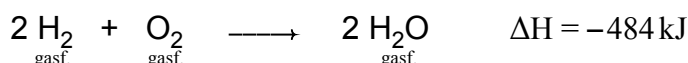
Die angegebene Energiemenge bezieht sich dabei immer auf die in der Reaktionsgleichung angegebene Stoffmenge ("Formelumsatz").

Nach Übereinkunft bedeuten negative  $\Delta H$ -Werte freiwerdende Energie (exotherme Reaktion), positive  $\Delta H$ -Werte bedeuten aufgenommene Energie (endotherme Reaktion). Genauere Angaben beziehen sich dabei auf den Standardzustand, also 25 °C und 1,0133 Bar.

Beispiele:



Führt man die Reaktion so aus, dass gasförmiges Wasser entsteht, so wird die gewonnene Energie bei der Verbrennung um die Verdampfungswärme des Wassers bei 25 °C (44 kJ/mol) kleiner:

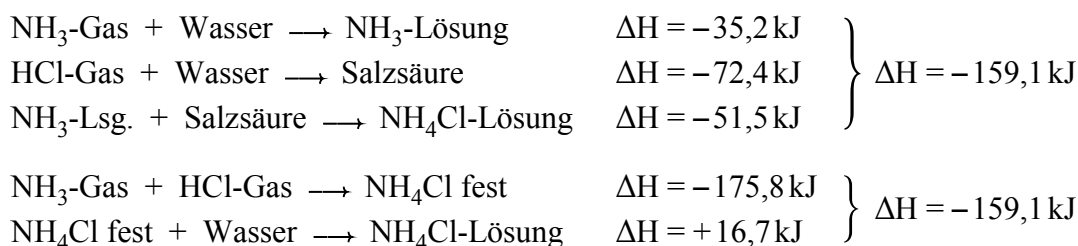


Für chemische Reaktionen gilt nicht nur der Satz von der Erhaltung der Masse, es gilt auch dass keine Energie verloren gehen kann. Das bedeutet, die Wärmetönung jeder Reaktion entspricht genau der Differenz zwischen dem Energieinhalt der Ausgangsstoffe und der Endprodukte.

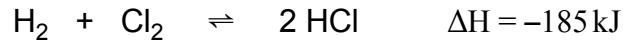
Aus dieser Tatsache folgt der **Hess'sche Wärmesatz** (Spezialfall des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Chemie übertragen):

"Die Gesamtwärmetönung einer Folge von chemischen und physikalischen Reaktionen ist gleich derjenigen einer beliebigen anderen Reaktionsfolge mit den gleichen Ausgangs- und Endprodukten."

Z.B.: Herstellung von Ammonchloridlösung aus  $\text{NH}_3$ -Gas +  $\text{HCl}$ -Gas:



Eine angegebene Reaktionsgleichung wie z.B.



gibt zwar die genauen Mengenverhältnisse und auch die Energie an, die beim Ablauf frei wird, aber nicht ob die Reaktion überhaupt bzw. unter welchen Voraussetzungen sie abläuft.

Das Gemisch  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  ist bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen stabil. Bei geringer Erwärmung oder bei Funkeneinwirkung setzt aber explosionsartig die Reaktion ein. Den Grund zeigen die folgenden Überlegungen:

Sollen zwei Teilchen miteinander reagieren, dann müssen zwei Grundvoraussetzungen erfüllt werden:

1. Sie müssen zusammenstoßen.

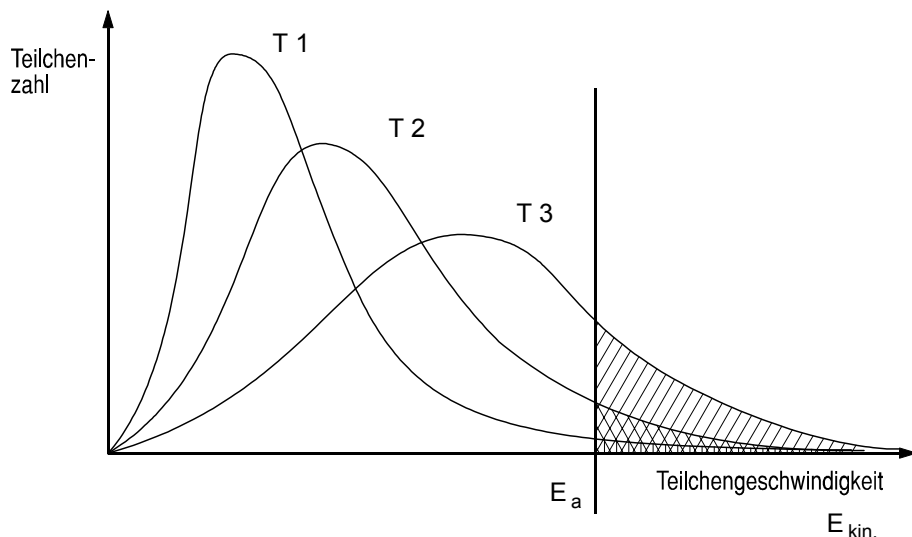
Bei Gasen unter Standardbedingungen ereignen sich pro Sekunde ca.  $10^8 - 10^{11}$  Zusammenstöße/Teilchen. (Freie Weglänge zwischen zwei Zusammenstößen ca.  $2 \cdot 10^{-5}$  cm !)

Gasreaktionen müssten daher alle fast unendlich schnell ablaufen, was aber nicht zutrifft.

2. Der Zusammenstoß muss mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit, d.h. Mindestenergie erfolgen. Nur dann kann jeweils eine Reaktion eintreten.

Diese Energie nennt man **Aktivierungsenergie  $E_a$** . (Bei Gasreaktionen liegt diese Energie zwischen 80 und 400 kJ/mol.)

Betrachtet man die Geschwindigkeitsverteilung von Gasteilchen (d.h. wieviele Teilchen sich jeweils mit welcher Geschwindigkeit durch den Raum bewegen und damit eine gewisse kinetische Energie besitzen), so hängt diese stark von der Temperatur ab.



Bei niederen Temperaturen ( $T_1$ ) besitzen nur sehr wenige Teilchen die Mindestenergie  $E_a$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist praktisch 0.

Mit steigender Temperatur ( $T_2, T_3$ ) nimmt der Bruchteil der Teilchen über dieser Schwelle zu. Dieser Bruchteil  $x$  errechnet sich mit  $x = e^{-E_a/RT}$

Ein umso größerer Anteil der Zusammenstöße führt dann zu einer Reaktion. (Wegen der höheren Durchschnittsgeschwindigkeit steigt auch die Zahl der Zusammenstöße etwas an.)



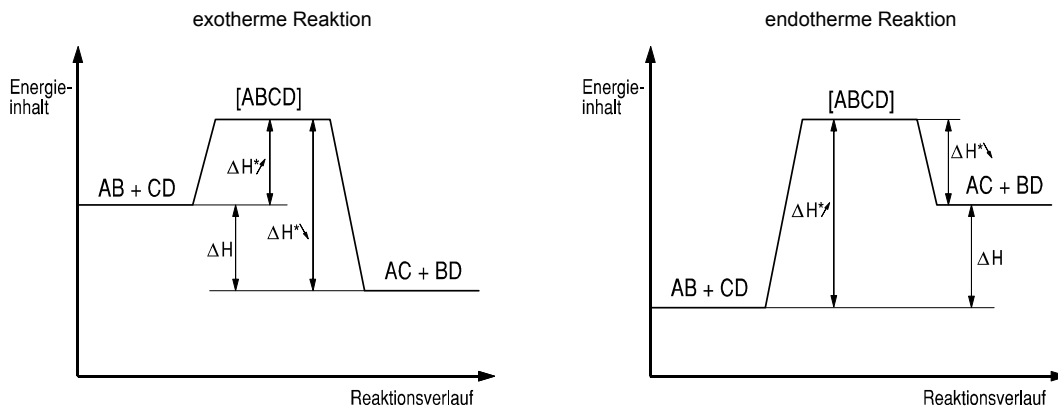
Um eine Reaktion in Gang zu bringen, muss man durch Zufuhr von Energie das Energieniveau anheben. Die Energiezufuhr kann erfolgen durch Wärme (kinetische Energie der Teilchen), durch Lichtstrahlung, elektrisch usw. Diese zugeführte Energie nennt man Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$ .

Man nimmt an, dass diese Energie die innere Energie der Teilchen erhöht und so zur Bildung eines energiereichen "aktivierten Komplexes" dient, welcher dann unter Energieabgabe zu den Endprodukten der Reaktion zerfällt. (**Theorie des Übergangszustandes** bzw. transition state theory.) Die Differenz zwischen der zugeführten  $\Delta H^*$  und der beim Zerfall abgegebenen Energie entspricht der Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion:

$$\Delta H^*_{\rightarrow} - \Delta H^*_{\leftarrow} = \Delta H$$

Der gesamte Vorgang wird gerne in ein Reaktionskoordinatendiagramm eingetragen.

Reaktion:

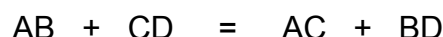


Bei exothermen Reaktionen besitzen die Endprodukte einen geringeren Energieinhalt, bei endothermen Reaktionen einen höheren Energieinhalt als die Ausgangsprodukte.

Bei nicht zu genauer Betrachtungsweise kann man die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  gleichsetzen.

## Reaktionsgeschwindigkeit

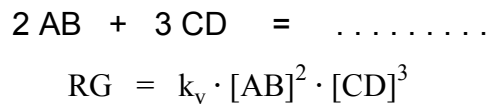
Unter **Reaktionsgeschwindigkeit RG** jeder Reaktion versteht man die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge an Ausgangsstoffen. Damit man von der eingesetzten Substanzmenge unabhängig wird, dient als Maß meistens die Konzentrationsänderung der Ausgangsstoffe in der Reaktionsmischung pro Zeiteinheit. (Bei Gasreaktionen kann man die Konzentrationen durch den jeweiligen Partialdruck der Gaskomponenten ersetzen.) Betrachtet man die allgemeine Reaktion



dann hängt die RG von der Konzentration der beteiligten Ausgangsstoffe und von der Temperatur ab. Es gilt bei bimolekularen Reaktionen:

$$RG = k_v \cdot [AB] \cdot [CD]$$

Kommen Moleküle in der Reaktionsgleichung mehrfach vor, so hängt die RG exponentiell von ihrer Konzentration ab. Z.B.:



In diesen Gleichungen sind  $k_v$  die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten, welche vor allem von der Temperatur und der Aktivierungsenergie  $E_a$  der beiden Reaktionen abhängen.

**Arrhenius** fand den folgenden Zusammenhang:

$$k_v = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

In dieser Gleichung nennt man **A** den Häufigkeits- oder Frequenzfaktor oder die Stoßkonstante.

Für A gilt:

$$A = p \cdot k_{\max}$$

$k_{\max}$  . . . . . größtmögliche  $k_v$ , wenn jeder Zusammenstoß auch zu einer Reaktion führt

$p$  . . . . . sterischer Faktor; er berücksichtigt räumliche Gegebenheiten am Molekül und kann

Werte von  $10^{-x}$  bis 1 annehmen.

$e^{-E_a/RT}$  . . . Anteil der Moleküle mit  $E_{\text{kin}} > E_a$

Mit der Arrhenius-Gleichung ist auch eine relativ einfache Bestimmung der  $E_a$  möglich.

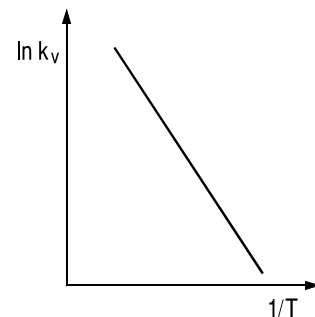
Man bestimmt die RG bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen und benützt die logarithmierte Form der Funktion:

$$\ln k_v = -E_a/RT + \ln A$$

Diese entspricht der Gleichung einer Geraden ( $y = kx + d$ ).

Trägt man daher  $\ln k_v$  gegen den Kehrwert der jeweiligen Temperatur in eine Diagramm ein, dann erhält man eine Gerade mit dem Anstieg  $E_a$ .

Statt  $\ln k_v$  kann auch der Logarithmus jeder anderen physikalischen Größe eingetragen werden, die der  $k_v$  proportional ist (z.B. Wärmetönung/Zeit, optische Daten usw.).



## Möglichkeiten zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit

### 1. Erhöhung der Konzentration (Bei Gasreaktionen: Druckerhöhung)

Weil mehr Teilchen pro Volumseinheit vorhanden sind, steigt die Anzahl der Zusammenstöße. Die Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist linear, quadratisch usw. je nach Reaktionsart.

### 2. Erhöhung der Temperatur

Diese Maßnahme ist besonders wirksam, weil sie zwei verschiedene Effekte verursacht:

- a) Wegen der höheren Durchschnittsgeschwindigkeit der Teilchen kommt es zu mehr Zusammenstößen.

- b) Ein größerer Teil der Teilchen besitzt eine kinetische Energie  $> E_a$ , wodurch ein größerer Anteil der Zusammenstöße auch zur Bildung des aktivierten Komplexes führt.

Bei den üblichen Werten für  $E_a$  ergibt sich eine Abhängigkeit der RG von der Temperatur, die Van't Hoff zu einer Regel zusammenfasste:

"Eine Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  steigert die Reaktionsgeschwindigkeit der meisten Reaktionen auf das 2 bis 4-fache."

### 3. Einsatz von Katalysatoren

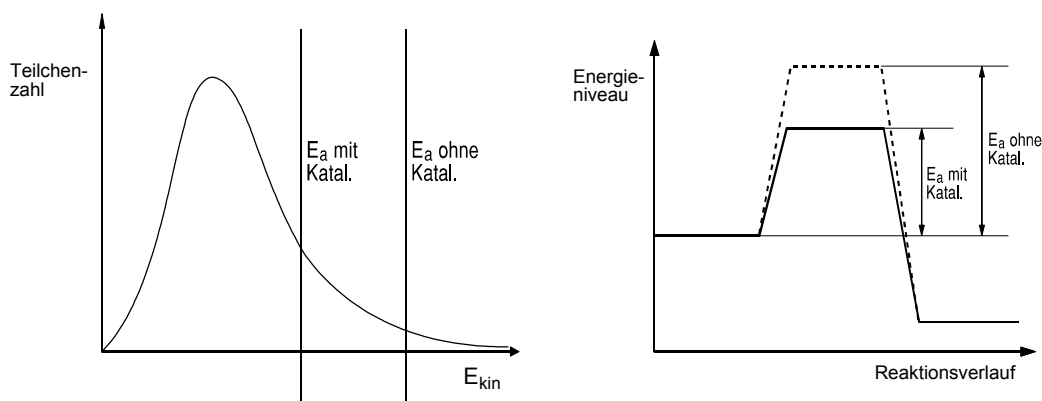
Katalysatoren sind Stoffe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Da die zugesetzte Katalysatormenge nicht abnimmt, genügt oft eine relativ kleine Menge davon, um große Stoffmengen umzusetzen.

Zur Wirksamwerden von Katalysatoren gibt es einige Vorstellungen, wobei man grob nach der Art des Katalysators unterscheidet:

#### a) Homogene Katalysatoren:

Diese sind homogen im Reaktionsgemisch gelöst. Die Katalysatormoleküle lagern sich an die Moleküle die reagieren sollen an und bewirken im Allgemeinen durch Ladungsverschiebung die Lockerung von Bindungen (manchmal auch noch eine Polarisierung).

Wegen der geschwächten Bindung führen auch Zusammenstöße mit geringerer Energie bereits zu einer Reaktion. Der Katalysator bewirkt als praktisch eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie wodurch ein größerer Anteil der Moleküle im Gemisch oberhalb dieser Grenze liegt und beim Zusammenstoß reagieren kann.



#### b) Heterogene Katalysatoren

Die Reaktion findet an der Oberfläche des Feststoffkatalysators statt, an welche sich eine Reaktionskomponente anlagert. Die Wirksamkeit ergibt sich nicht nur durch Ladungsverschiebung sondern teilweise auch durch eine räumliche Ausrichtung der Moleküle (Schraubstockeffekt), so dass beim Auftreffen der zweiten Reaktionskomponente die Reaktion mit höherer Wahrscheinlichkeit erfolgt (größerer sterischer Faktor).

Zur Wirkung von Feststoffkatalysatoren wird nur eine Schichtstärke von wenigen Atomen oder Molekülen benötigt. Bei sehr teuren Katalysatorsubstanzen (z.B. Edelmetallen) genügt es daher billige Trägermaterialien (z.B. Keramik) mit sehr dünnen, oft kaum sichtbaren Katalysatorschichten zu belegen.

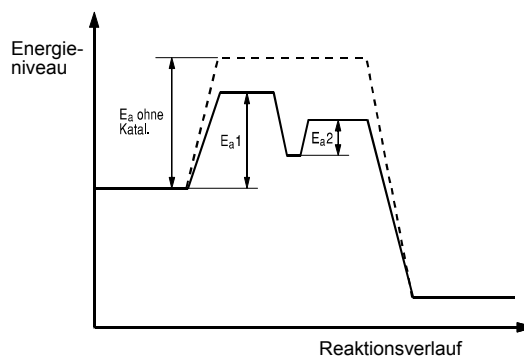
Bei beiden Katalysatortypen erfolgt nach der Reaktion eine Abtrennung des Reaktionsproduktes und der Katalysator ist für die nächsten Ausgangsstoffmoleküle bereit.

Sogenannte **Katalysatorgifte** sind Stoffe, die sich an die Katalysatoren anlagern, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aber nicht mehr abgespalten werden. Da sie die zur Reaktion nötigen Stellen blockieren wird der Katalysator unwirksam.

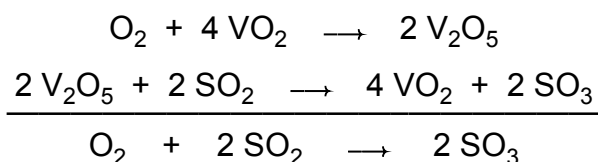
### c) Katalysatoren die den Reaktionsweg verändern

In vielen Fällen bewirkt ein Katalysator einen anderen Reaktionsablauf. Die Gesamtreaktion verläuft über zwei oder mehr Zwischenstufen, wobei jede dabei auftretende Einzelreaktion eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als die Gesamtreaktion ohne Katalysator.

In der ersten Teilreaktion reagiert der Katalysator mit einem der Ausgangsstoffe und wird erst bei einer späteren Teilreaktion wieder zurückgebildet. Er wird also nicht verbraucht sondern durchläuft nur einen Reaktionskreislauf. Der Katalysator scheint in der Gesamtreaktionsgleichung daher nicht auf.



Beispiel: SO<sub>3</sub>-Herstellung aus SO<sub>2</sub> und Luft-sauerstoff mit Vanadinoxid als Katalysator:



Bei vielen (vor allem biochemischen) Reaktionen kann sich dieser Kreislauf über eine größere Anzahl von Teilreaktionen erstrecken, bis das als Katalysator wirkende Teilchen wieder abgespalten wird.

Das Gegenteil von Katalysatoren sind **Inhibitoren**. Sie setzen die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Wirksam werden sie meist, indem sie unerwünschte Katalysatoren behindern oder irgendwelche Reaktionszwischenstufen abfangen (z.B. Radikale). Sie werden dabei allerdings meist verbraucht und sind so gesehen nicht das genaue Gegenteil von Katalysatoren.

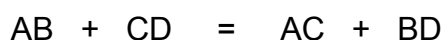
# Das chemische Gleichgewicht

## Qualitative Erkenntnisse:

Viele Reaktionen laufen nicht ganz (also zu 100 %) ab. Sie bleiben anscheinend mehr oder weniger weit vor einem 100%igen Umsatz stehen.

Entfernt man die nicht reagierten Reste der Ausgangsprodukte, so findet man in einem derart gereinigten Endprodukt nach einiger Zeit doch wieder eine gewisse Menge der Ausgangsstoffe. Das Mischungsverhältnis Ausgangsprodukte : Endprodukte ist nach entsprechender Zeit in allen Fällen gleich.

Dieses Verhalten kann die **Theorie des Übergangszustandes** (transition state theory) erklären. Betrachtet man die allgemeine Reaktion



dann kommt es nur zur Einleitung einer Reaktion, wenn je ein Teilchen AB und CD mit genügend großer kinetischer Energie aufeinander prallen. Dabei bildet sich unter Energieaufnahme ein sogenannter "**aktivierter Komplex**" [ABCD].

Dieser zerfällt unter Energieabgabe nach kurzer Zeit und nach rein statistischer Wahrscheinlichkeit entweder wieder in die Teilchen AB + CD oder in die Teilchen AC + BD.

Stoßen zwei bereits vorhandene Teilchen AC + BD mit der erforderlichen kinetischen Energie zusammen, so bildet sich der gleiche aktivierte Komplex mit der gleichen statistischen Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in die Teilchen AB + CD oder in die Teilchen AC + BD.

Es gibt also eine Bildungsreaktion (Hinreaktion) und eine Zerfallsreaktion (Rückreaktion).

Unter **Reaktionsgeschwindigkeit RG** jeder Reaktion versteht man die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge an Ausgangsstoffen. Damit man von der eingesetzten Substanzmenge unabhängig wird, dient als Maß meistens die Konzentrationsänderung der Ausgangsstoffe in der Reaktionsmischung pro Zeiteinheit. Für bimolekulare Reaktionen gilt im Allgemeinen

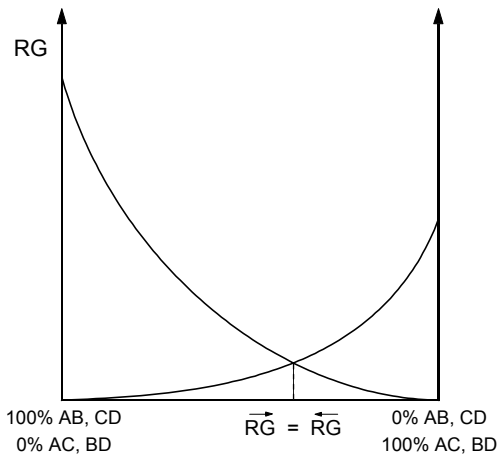
$$\text{für die Hinreaktion:} \quad \overrightarrow{RG} = k_v \cdot [AB] \cdot [CD]$$

$$\text{für die Rückreaktion:} \quad \overleftarrow{RG} = \overleftarrow{k}_v \cdot [AC] \cdot [BD]$$

In diesen Gleichungen sind  $k_v$  die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten, welche vor allem von der Temperatur und der sogenannten Aktivierungsenergie  $E_a$  der beiden Reaktionen abhängen.

Wie aus den beiden Gleichungen zu ersehen ist, hängt die RG von der Konzentration der jeweils miteinander reagierenden Teilchen ab. Das hat zur Folge, dass die RG der Hinreaktion von einem Anfangswert beginnend mit der Konzentration der Ausgangsstoffe laufend abnimmt. Die RG der Rückreaktion steigt dagegen von null beginnend mit der Konzentration der bei der Hinreaktion entstehenden Produkte an. Beginnt man die Reaktion mit einer Ausgangsmischung aus den Stoffen AC + BD, so verläuft der ganze Vorgang spiegelbildlich dazu.

Zeichnet man ein Diagramm RG gegen Konzentrationsverhältnisse, erhält man bei bimolekularen Reaktionen als Kurven zwei Parabeln. Am Schnittpunkt der beiden Kurven werden pro Zeiteinheit gleichviele Ausgangsstoffmoleküle verbraucht, wie durch die Rückreaktion wieder gebildet werden. (D.h. es gilt:  $\overrightarrow{RG} = \overleftarrow{RG}$ )



Obwohl laufend Reaktionen stattfinden, verändert sich die Zusammensetzung der Mischung nicht mehr. Die Reaktion erscheint nach außen hin still zu stehen. Man spricht von einem **dynamischen Gleichgewicht**.

Egal ob man von einer Mischung AB + CD oder AC + BD ausgeht, nach einer gewissen Zeit wird sich bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen immer das Gleiche Mischungsverhältnis zwischen diesen vier Stoffen einstellen.

Die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts kann je nach Reaktionsart aber sehr unterschiedlich sein

(extrem kurz – sehr sehr lang) und hängt von der RG ab.

Bei vielen Reaktionen liegt das Gleichgewicht fast ganz auf der rechten oder der linken Seite der Gleichung. Man sagt dann oft, "die Reaktion ist praktisch vollständig" oder "die Stoffe reagieren nicht miteinander".

Bei vielen Stoffmischungen dauert die Gleichgewichtseinstellung fast unendlich lang, weil z.B. bei zu tiefer Temperatur fast keine Moleküle die kinetische Energie besitzen um im Falle eines Zusammenstoßes den aktivierten Komplex zu bilden. Solche Mischungen können zwar stabil sein, befinden sich aber nicht im Gleichgewicht. (Z.B. Knallgasgemisch vor der Zündung!)

Zur Angabe, wo das Gleichgewicht einer Reaktion liegt, sind Beschreibungen wie "weit rechts" oder "in der Mitte" meist zu ungenau. Man verwendet die sogenannte **Gleichgewichtskonstante**:

Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\vec{R}_G = \vec{k}_v \cdot [AB] \cdot [CD] \quad \text{bzw.} \quad \overleftarrow{R}_G = \overleftarrow{k}_v \cdot [AC] \cdot [BD]$$

im Gleichgewichtszustand:

$$\vec{R}_G = \overleftarrow{R}_G \quad \text{daher auch:} \quad \vec{k}_v \cdot [AB] \cdot [CD] = \overleftarrow{k}_v \cdot [AC] \cdot [BD]$$

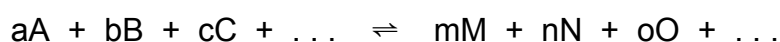
nach Umformung:

$$\frac{\vec{k}_v}{\overleftarrow{k}_v} = \mathbf{K} = \frac{[AC] \cdot [BD]}{[AB] \cdot [CD]}$$

Diesen Zusammenhang nennt man das **Massenwirkungsgesetz** (MWG), welches 1867 von C. M. Guldberg und P. Waage erstmals angegeben wurde.

Die Gleichgewichtskonstante K ist das Verhältnis aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe.

Treten Teilchen in der Reaktion mehrfach auf, so wird die Konzentration dieses Teilchens im MWG zur entsprechenden Potenz erhoben. Allgemeinste Schreibweise des MWG daher:



$$K = \frac{[M]^m \cdot [N]^n \cdot [O]^o \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots}$$

K kann alle positiven Zahlenwerte zwischen fast 0 und fast Unendlich einnehmen.

Bei Gasreaktionen können in das Gesetz statt der Konzentrationen auch die jeweiligen Partialdrücke jeder Komponente eingesetzt werden.

Je größer der Zahlenwert für K, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, d.h. um so vollständiger läuft sie ab.

Beispiel: Unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen werden in einem Gefäß mit 1 Liter Volumen 0,1 mol H<sub>2</sub> und 0,1 mol I<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht. Nach der Gleichgewichtseinstellung wird analysiert.

Ergebnis: 0,02 mol H<sub>2</sub>; 0,02 mol I<sub>2</sub> 0,16 mol HI

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,16^2}{0,02 \cdot 0,02} = \underline{\underline{64}}$$

## Verschiebung des Gleichgewichtes

Sehr oft ist es wünschenswert das Gleichgewicht einer Reaktion zu verschieben, z.B. um die Ausbeute an einem Endprodukt zu erhöhen. Dazu gibt es eine Reihe von Möglichkeiten:

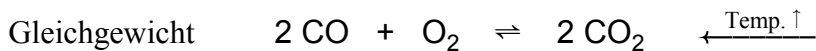
### a) Mit Hilfe der Temperatur

Die Lage des Gleichgewichtes hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion ab. Da die  $\overrightarrow{R\dot{G}}$  und  $\overleftarrow{R\dot{G}}$  jeder Reaktion sehr stark, jedoch unterschiedlich von der Temperatur abhängen, wird durch eine Temperaturänderung die Lage des Gleichgewichtes ebenfalls verändert. Es gilt die allgemeine Regel:

exotherme Reaktion: steigende Temperatur  $\longrightarrow$  Verschiebung nach links

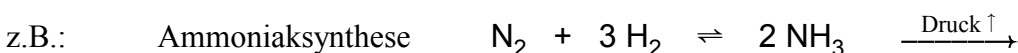
endotherme Reaktion: steigende Temperatur  $\longrightarrow$  Verschiebung nach rechts

Beispiel: Bei sehr hoher Temperatur verbrennt Kohlenstoff teilweise nur bis zu CO. An den kühleren Stellen der Flamme verbrennt dann das CO mit blauer Flammenfärbung. (Gut zu sehen bei sehr hell glühendem Koks als blauer Flammensaum oberhalb.)



### b) Mit Hilfe von Druck (nur bei Gasreaktionen!)

Nimmt das Volumen der Reaktionsmischung im Verlauf der Reaktion ab, (d.h. sinkt die Anzahl der gasförmigen Moleküle in der Reaktionsgleichung) so wird das Gleichgewicht durch Drucksteigerung nach rechts verlagert (und umgekehrt!).



Die beiden Punkte a) und b) entsprechen dem

**Prinzip vom kleinsten Zwang (Gesetz von Le Chatelier - Braun, 1884 – 88).** Dieses besagt:

"Ändert man eine das Gleichgewicht beeinflussenden Größen, so verschiebt sich das Gleichgewicht in solcher Weise, dass dadurch die Wirkung dieser Änderung verkleinert wird."

(Das System versucht also dem Zwang von außen etwas nachzugeben. Wird der Druck erhöht, so verlagert sich die Reaktion auf die Seite der Gleichung, bei welcher weniger Mole gasförmiger Stoffe vorhanden sind, also weniger Volumen bzw. ein geringerer Druck vorliegen.

Ähnlich verhält es sich mit der Temperatur: Bei tiefen Temperaturen wird die Seite begünstigt, bei deren Bildung Wärme entsteht.)

Das Gesetz von Le Chatelier - Braun gilt universell für Physik und Chemie.

Z.B. schmilzt Eis unter Druck, weil das Volumen des dabei entstehenden Wassers kleiner ist als das Eisvolumen (Eis hat eine geringere Dichte als Wasser und schwimmt daher!).

### c) Durch Zugabe oder Entfernung von Reaktionskomponenten

Bei einer Reaktion  $A + B \rightleftharpoons M + N$  ist bei gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen der Wert für  $K$  wirklich konstant.

Betrachtet man den Ausdruck  $K = \frac{[M] \cdot [N]}{[A] \cdot [B]}$ , so kann man die Ausbeute am gewünschten Stoff noch auf folgende Weise erhöhen:

α) Man setzt **einen der Ausgangsstoffe** (z.B. den billigeren oder auch den leichter zurückgewinnbaren Stoff A) **im großen Überschuss** zu. Damit der Zahlenwert des Bruches konstant bleibt, wird [B] durch weitere Reaktion sinken und damit gleichzeitig [M] und [N] zunehmen. Es wird also der wertvollere Stoff B zu einem größeren Anteil umgesetzt, aus der gleichen eingesetzten Menge B entsteht mehr Endprodukt.

Beispiel: Im obigen Beispiel der HI-Herstellung aus  $H_2$  und  $I_2$  wird die doppelte Menge  $H_2$  eingesetzt. Die Ausgangsmischung besteht also aus 0,2 mol  $H_2$  und 0,1 mol  $I_2$ . Gefragt ist die Ausbeute an HI beim vorher ermittelten Wert  $K = 64$ .

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \underline{64}$$

Zur Lösung wird man versuchen zwei der drei unbekanntes  $[x]$  zu eliminieren, indem man sie als Funktion einer anderen Konzentrationen (am besten von  $[HI]$ ) ausdrückt:

$$[I_2]_{\text{Anfang}} = 0,1; \quad 1 \text{ mol HI entsteht aus } 0,5 \text{ mol } I_2 \quad \Rightarrow \quad [I_2] = 0,1 - 0,5[HI]$$

$$[H_2] \text{ ist immer um } 0,1 \text{ größer als } [I_2] \quad \Rightarrow \quad [H_2] = 0,2 - 0,5[HI]$$

$$\text{Danach einsetzen in obige Gleichung:} \quad \frac{[HI]^2}{(0,2 - 0,5[HI]) \cdot (0,1 - 0,5[HI])} = \underline{64}$$

$$\text{Entfernen des Bruches:} \quad [HI]^2 = 64 \cdot (0,2 - 0,5[HI]) \cdot (0,1 - 0,5[HI])$$

$$\text{Ausmultiplizieren und zusammenfassen:} \quad [HI]^2 = 64 \cdot (0,02 - 0,15[HI] + 0,25[HI]^2)$$

$$[HI]^2 = 1,28 - 9,6[HI] + 16[HI]^2$$



Um die so erhaltene quadratische Gleichung zu lösen, bildet man zuerst die explizite Form:

$$\underbrace{15}_{a} [\text{HI}]^2 - \underbrace{9,6}_{b} [\text{HI}] + \underbrace{1,28}_{c} = 0$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung setzt man zur endgültigen Lösung in das folgende Lösungsschema für quadratische Gleichungen ein:

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \longrightarrow \quad x_{1;2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$[\text{HI}]_{1;2} = \frac{9,6 \pm \sqrt{9,6^2 - 4 \cdot 15 \cdot 1,28}}{2 \cdot 15} \quad \Rightarrow \quad [\text{HI}]_1 = 0,451 \text{ mol/L} \quad \underline{\underline{[\text{HI}]_2 = 0,189 \text{ mol/L}}}$$

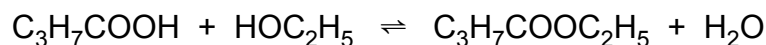
Das erste Ergebnis der quadratischen Gleichung ist natürlich unsinnig, weil aus 0,1 mol I<sub>2</sub> nicht 0,45 mol HI entstehen können (sondern maximal 0,2 mol!). Das zweite Ergebnis zeigt, dass durch die Verdopplung der Wasserstoffmenge in der Ausgangsmischung die Ausbeute von 0,16 mol auf fast 0,19 mol gesteigert wird.

β) Man **entzieht dem Reaktionsgemisch laufend eines der Reaktionsprodukte** (M oder N).

Damit der Zahlenwert von K erfüllt wird, müssen die Ausgangsstoffe weiter reagieren, bis zumindest einer davon verbraucht ist.

In vielen Fällen wendet man auch eine Kombination der Möglichkeiten α) und β) an.

Beispiel: Herstellung von Buttersäureethylester aus Buttersäure und Ethanol:

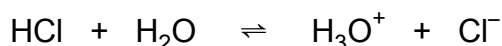


Die Ausbeute wird erhöht, indem man den billigen Ethanol im großen Überschuss zusetzt. Das gebildete Wasser wird azeotrop mit als "Wasserschlepper" zugesetztem Benzol bei 65 °C laufend abdestilliert.

## Elektrolytische Dissoziation

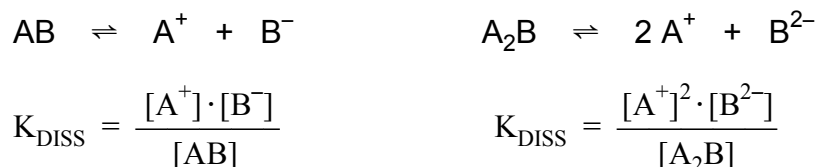
Viele Verbindungen mit einem größeren Ionenbindungsanteil besitzen die Eigenschaft, beim Lösen in Wasser (oder einem anderen polaren Lösungsmittel) in geladene Teilchen, sogenannte Ionen zu zerfallen.

Das Wasser verstärkt durch sein Dipolmoment die im Molekül wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten bereits vorhandene Ladungsverschiebung noch wesentlich, was schließlich zur Trennung in Ionen führt. Z.B.:



Diesen Zerfall nennt man **elektrolytische Dissoziation**.

Bei der elektrolytischen Dissoziation handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, auf die man das Massenwirkungsgesetz anwenden kann.



## Angabemöglichkeiten zur Lage des Dissoziationsgleichgewichtes

In Verwendung sind dazu zwei Möglichkeiten, welche beide ihre Vor- und Nachteile haben:

### a) Durch Angabe der Gleichgewichtskonstanten des MWG

Da die  $K_{\text{DISS}}$  praktisch nur von der Temperatur aber nicht von irgendwelchen Konzentrationen abhängt, ist diese Angabe die allgemeingültigste. Auch bei eventuell nötigen Berechnungen ist sie meist besser einzusetzen. Nachteilig ist, dass die Zahlenwerte gefühlsmäßig meist schwer zu erfassen sind.

### b) Durch Angabe des Dissoziationsgrades

Dieser gibt den Anteil der dissoziierten Moleküle bezogen auf die Gesamtmenge an:

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl}} \quad (\cdot 100 \%)$$

Die Werte von  $\alpha$  liegen zwischen 0 und 1 (dimensionslos!) bzw. zwischen 0 und 100 %.

#### Nachteil:

Der Wert von  $\alpha$  steigt nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit zunehmender Verdünnung. Mit unendlicher Verdünnung geht  $\alpha$  für **alle** Elektrolyte gegen 1 (bzw. 100 %). Wenn keine näheren Angaben vorhanden sind, dann gelten angegebene Werte von  $\alpha$  für eine analytische Konzentration von 1 mol/L.

## Zusammenhang zwischen $K_{\text{DISS}}$ und $\alpha$

Ausgangssituation:



$$\Rightarrow K_{\text{DISS}} = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Zur Lösung wird man versuchen die unbekanntes  $[x]$  zu eliminieren, indem man sie als Funktion der bekannten analytischen Konzentrationen ausdrückt:

$[\text{A}^+]$  und  $[\text{B}^-]$  müssen natürlich gleich sein und entsprechen der analytischen Konzentration mal dem Anteil der dissoziierten Moleküle.  $[\text{AB}]$  entspricht dann dem Rest auf 1 (Rest auf 100%).

Danach wird in die obige Gleichung eingesetzt und vereinfacht:

$$\text{Es gilt: } [\text{A}^+] = [\text{B}^-] = c_0 \cdot \alpha$$

$$[\text{AB}] = c_0 \cdot (1 - \alpha)$$

$$K_{\text{DISS}} = \frac{c_0 \cdot \alpha \cdot c_0 \cdot \alpha}{c_0 \cdot (1 - \alpha)}$$

$$\Rightarrow \boxed{K_{\text{DISS}} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}}$$

Dieser Zusammenhang ist als **Ostwald'sches Verdünnungsgesetz** bekannt.

Um den Dissoziationsgrad bei beliebigen Konzentrationen aus gegebenen  $K_{\text{DISS}}$ -Werten zu berechnen muss umgeformt werden, wobei eine quadratische Gleichung entsteht.

Zuerst den Bruch "wegbringen",

dann mit dem Klammerinhalt multiplizieren,

anschließend die explizite Form bilden.

Die ganze Gleichung dann durch  $c_0$  dividieren.

Die Koeffizienten der expliziten Form dieser Gleichung setzt man zur endgültigen Lösung in das folgende Lösungsschema für quadratische Gleichungen ein:

$$x^2 + px + q = 0 \longrightarrow x_{1;2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{DISS}} \cdot (1 - \alpha) &= c_0 \cdot \alpha^2 \\ K_{\text{DISS}} - K_{\text{DISS}} \cdot \alpha &= c_0 \cdot \alpha^2 \\ c_0 \cdot \alpha^2 + K_{\text{DISS}} \cdot \alpha - K_{\text{DISS}} &= 0 \\ \alpha^2 + \underbrace{\frac{K_{\text{DISS}}}{c_0}}_p \alpha - \underbrace{\frac{K_{\text{DISS}}}{c_0}}_q &= 0 \end{aligned}$$

$$\boxed{\alpha = -\frac{K_{\text{DISS}}}{2 c_0} + \sqrt{\frac{K_{\text{DISS}}^2}{4 c_0^2} + \frac{K_{\text{DISS}}}{c_0}}}$$

### Anmerkungen:

Der negative Wert für die Wurzel führt zu negativen Werten von  $\alpha$  und ist daher unsinnig.

Für schwache Elektrolyte ( $K_{\text{DISS}} < 10^{-4}$ ) wird der erste Bruch unter der Wurzel ziemlich klein und kann dann weggelassen werden. Dadurch erhält man:

$$\alpha = -\frac{K_{\text{DISS}}}{2 c_0} + \sqrt{\frac{K_{\text{DISS}}}{c_0}}$$

Das Gesetz gilt streng nur bei nicht zu hoher Ionenkonzentration (Ionenstärke). Sonst kommt es durch die gegenseitige Behinderung der Ionen zu Abweichungen.

Handelt es sich beim betrachteten Elektrolyten um eine Säure oder eine Base, so sind für die Gleichgewichtskonstante die Abkürzungen  $K_S$  bzw.  $K_B$  üblich.

Beispiel: Vorhanden sind je eine 0,1-molare und eine 0,01-molare Essigsäure.  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   
Zu berechnen ist der Dissoziationsgrad bei den beiden Konzentrationen!

$$\alpha(0,1M) = -\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,1} + \sqrt{\frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4 \cdot 0,01} + \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \underline{0,0132} \dots (1,32\%)$$

$$\alpha(0,01M) = -\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,01} + \sqrt{\frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4 \cdot 10^{-4}} + \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = \underline{0,0411} \dots (4,11\%)$$

Beispiel: Wie groß ist der Dissoziationsgrad einer 0,1-molaren HCl, wenn eine 1-molare HCl zu 78,0% dissoziiert ist?

*Zur Berechnung von  $\alpha$  der verdünnten Lösung muss zuerst die  $K_S$  der Salzsäure aus dem  $\alpha$ -Wert der 1-molaren Lösung errechnet werden.*

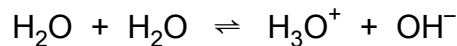
$$K_S = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1 \cdot 0,78^2}{1 - 0,78} = \underline{2,765}$$

$$\alpha(0,1M) = -\frac{2,765}{2 \cdot 0,1} + \sqrt{\frac{2,765^2}{4 \cdot 0,01} + \frac{2,765}{0,1}} = \underline{0,966} \dots (96,6\%)$$

*(Man beachte bei dieser Berechnung, dass die Angabe von drei signifikanten Stellen eigentlich weit überzogen ist, weil bei derart hohen Konzentrationen der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt werden müsste!)*

## Die Dissoziation des Wassers

Auch reinstes Wasser ist in ganz geringem Ausmaß dissoziiert und besitzt daher auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit.



Bei dieser Reaktion bilden sich die sogenannten **Oxoniumionen**  $\text{H}_3\text{O}^+$ , aus welchen durch lockere Anlagerung von weiteren Wassermolekülen (Hydratisierung) die sogenannten **Hydroniumionen**  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ , ... entstehen.

Freie Protonen ( $\text{H}^+$ ) sind prinzipiell nicht stabil und werden von Wasser oder Säuren nur abgegeben, wenn sie sich gleichzeitig an ein anderes geeignetes Teilchen (also z.B. ein Wassermolekül oder an eine Brönsted-Base) anlagern können.

Trotz dieser Tatsache verwendet man meistens eine vereinfachte Schreibweise bei der Dissoziation von Wasser oder Säuren. Obige Gleichung wird dann zu



Wendet man auf dieses Gleichgewicht das MWG an, so erhält man:

$$K_{\text{DISS}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,81 \cdot 10^{-16}$$

Betrachtet man diese Gleichung, so ergibt sich die Frage nach  $[\text{H}_2\text{O}]$ , also nach der wahren Konzentration von Wasser in Wasser. Bei dieser eigenartig erscheinenden Frage ist aber die Definition der Konzentration zu bedenken, nämlich Mol/Liter !

1 mol Wasser  $\triangleq$  18,02 g Wasser      1 Liter Wasser  $\triangleq$  997 g Wasser

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}] = \frac{997 \text{ g/L}}{18,02 \text{ g/mol}} = 55,34 \text{ mol/L}$$

1 Liter Wasser besteht also aus 55,34 mol Wasser. Genau genommen müsste man von diesem Wert noch den dissoziierten Anteil abziehen. Von 553 Millionen Wassermolekülen ist aber nur eines dissoziiert, der Fehler daher zu vernachlässigen. Das wäre er auch noch, wenn der Dissoziationsgrad (z.B. bei höherer Temperatur) um einige Zehnerpotenzen steigt.

Der Wert für  $[\text{H}_2\text{O}]$  ist deshalb praktisch als konstant anzusehen und wird mit  $K_{\text{DISS}}$  daher zu einer neuen Konstante vereinigt:

$$K_{\text{DISS}} \cdot 55,34 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,81 \cdot 10^{-16} \cdot 55,34 = 1,00 \cdot 10^{-14} = K_{\text{W}}$$

Man nennt  $K_{\text{W}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$  das **Ionenprodukt des Wassers**.

$K_{\text{W}}$  ist stark temperaturabhängig, für jede Temperatur aber konstant. Den genauen Wert von  $1,00 \cdot 10^{-14}$  besitzt es bei 24 °C.

Bei anderen Temperaturen:

0 °C $K_{\text{W}} = 0,114 \cdot 10^{-14}$	20 °C $K_{\text{W}} = 0,681 \cdot 10^{-14}$	50 °C $K_{\text{W}} = 5,47 \cdot 10^{-14}$
10 °C $K_{\text{W}} = 0,292 \cdot 10^{-14}$	30 °C $K_{\text{W}} = 1,47 \cdot 10^{-14}$	100 °C $K_{\text{W}} = 59,3 \cdot 10^{-14}$

Man beachte:

Bei den meisten pH-Berechnungen spielt  $K_W$  eine Rolle, wobei man meist auch bei Raumtemperatur (20 °C) für  $K_W$  den Wert  $1,00 \cdot 10^{-14}$  verwendet. Der Fehler liegt dadurch bei ca. 21 % bezogen auf  $[H^+]$ , bzw. bei 0,08 pH-Einheiten! (Daran sollte man denken, wenn man pH-Werte mit mehr als zwei Stellen nach dem Komma angibt!)

**Der pH-Wert**

In reinem, neutralem Wasser gilt:  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W}$

bei saurem Verhalten:  $[H^+] > [OH^-]$

bei basischem Verhalten:  $[H^+] < [OH^-]$

Zur Angabe der Eigenschaft einer wässrigen Lösung genügt aber einer der Werte, weil sie über  $K_W$  verknüpft sind.

Da die Schreibweise mit Zehnerpotenzen und negativen Hochzahlen etwas umständlich ist gilt folgende Festlegung:

$$\text{pH} = -\lg [H^+]$$

Diese Schreibweise ist allerdings insofern ungenau, als fast alle Messmethoden zur Bestimmung des pH-Wertes nicht auf die Konzentration der  $H^+$ -Ionen sondern auf deren Aktivität ansprechen. Man müsste also schreiben:  $\text{pH} = -\lg a_{H^+}$ , besonders wenn in der Lösung eine etwas höhere Ionenstärke vorhanden ist. Üblich ist das aber kaum.

Betrachtet man den pH-Wert von reinem, neutralen Wasser, so besitzt dieser nur bei 24 °C den genauen Wert von 7,00:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 7,00$$

Für andere Temperaturen entspricht der Neutralpunkt wegen der starken Temperaturabhängigkeit von  $K_W$  nicht einem pH-Wert von genau 7,00. Z.B.:

$$20^\circ\text{C}: [H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{0,681 \cdot 10^{-14}} = 8,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 7,08$$

$$0^\circ\text{C}: [H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{0,114 \cdot 10^{-14}} = 3,38 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 7,47$$

$$50^\circ\text{C}: [H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{5,47 \cdot 10^{-14}} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 6,63$$

$$100^\circ\text{C}: [H^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{59,29 \cdot 10^{-14}} = 7,70 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = 6,11$$

Üblicherweise werden bei einfachen pH-Berechnungen diese "Ungenauigkeiten" ignoriert. Die Sinnhaftigkeit von pH-Angaben auf mehrere Kommastellen genau sollte man aber bedenken!

Beispiel: Gegeben ist eine verd. HCl mit  $\beta(\text{HCl}) = 2,0 \text{ g/L}$   $\alpha = 0,98$   $M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$   
Zu berechnen ist der pH-Wert der Lösung (ohne Berücksichtigung des Akt.koeff.).

1. Schritt: Berechnung der analytischen Konzentration:

$$2,0 \text{ g HCl} \triangleq 2,0/36,46 = 0,05485 \text{ mol} \Rightarrow c_{0\text{HCl}} = 0,05485 \text{ mol/L}$$

2. Schritt: Berechnung der wahren Konzentration von  $H^+$  und Bildung des neg. Log.:

$$[H^+] = c_{0\text{HCl}} \cdot \alpha = 0,05485 \cdot 0,98 = 0,0538 \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 1,27}}$$

Beim letzten Beispiel wurden die vom Wasser stammenden Protonen nicht berücksichtigt. Sie würden sich bei derart sauren Lösungen erst ab der sechsten Stelle nach dem Komma auswirken.

Bei sehr starken Verdünnungen oder sehr schwachen Säuren, wenn sich also pH-Werte im Bereich zwischen 6 und 7 ergeben, müssen auch die vom Wasser stammenden Protonen berücksichtigt werden. (Eine  $1 \cdot 10^{-8}$ -molare Salzsäure kann schließlich keinen pH-Wert von 8 besitzen!)

Betrachtet man die Dissoziation der allgemeinen Säure HAn, so müssen folgende Gleichgewichte bzw. Bedingungen erfüllt werden:



$$K_S = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \quad K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] = [\text{An}^-] + [\text{OH}^-]$$

Die genaue Berechnung ergibt eine Gleichung dritter 3. Potenz!

Durch Vereinfachung erhält man für schwache Säuren eine Näherungsgleichung:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_W + K_S \cdot c_0}$$

Bei starken Säuren addiert man zur aus der Konzentration errechneten  $\text{H}^+$ -Konzentration einfach den Wert  $1 \cdot 10^{-7}$ , bevor man den negativen Logarithmus berechnet.

## Säuren und Basen

Die Festlegung, was unter Säuren bzw. Basen zu verstehen ist, hat sich im Laufe der Zeit öfter geändert und zu immer allgemeingültigeren Auffassungen geführt.

Für die meisten analytischen und stöchiometrischen Anwendungen bzw. Berechnungen genügen aber die Säure-Basen-Theorien nach Arrhenius bzw. nach Brönsted und Lowry.

### Säure-Basen-Theorie nach Arrhenius

"**Säuren** sind Stoffe, die in wässriger Lösung in positive Wasserstoffionen und negative Säure-  
restionen dissoziieren."

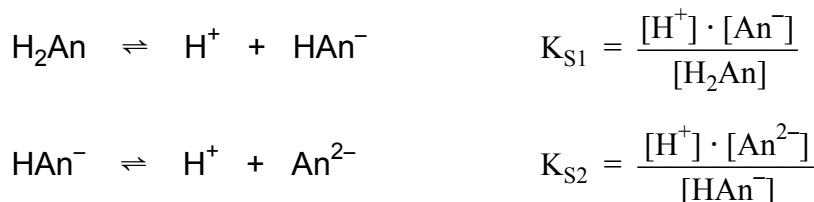
"**Basen** sind Stoffe, die in wässriger Lösung in positive Kationen und negative Hydroxylionen  
dissoziieren"

Bei diesen Säuren im herkömmlichen Sinn wird weiters nach verschiedenen Kriterien unterteilt:

**a) Nach der Anzahl der abspaltbaren Protonen** unterscheidet man ein- und mehrwertige  
(ein- und mehrbasige) Säuren. Z.B.:

HCl, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	einwertig
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S	zweiwertig
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	dreiwertig
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	vierwertig

Bei mehrwertigen Säuren erfolgt die Dissoziation in mehreren Stufen, wobei jede für sich ein  
eigenes Gleichgewicht bildet. Z.B.:



Für die meisten zweiwertigen Säuren gilt, dass der Dissoziationsgrad für das zweite H<sup>+</sup>-Ion um  
eineinhalb bis vier Zehnerpotenzen tiefer liegt als für das erste H<sup>+</sup>-Ion. Aus diesem Grund  
stammen fast alle H<sup>+</sup>-Ionen in der Lösung aus der Dissoziation der ersten Säurestufe.

Mehrwertige Säuren bilden neben den sogenannten **neutralen Salzen** auch noch sogenannte  
**saure Salze**. Diese Bezeichnung hat aber nichts mit dem pH-Wert der Lösung zu tun, sondern  
bedeutet, dass entweder alle bzw. nur ein Teil der Protonen des Säuremoleküls durch Kationen  
ersetzt wurden.

Die Lösungen von neutralen Salzen können durchaus auch sauer oder alkalisch reagieren  
(z.B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ca. pH 5; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca. pH 11,5; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pH > 13).

Die Lösungen von sauren Salzen reagieren ebenfalls sauer, neutral oder basisch  
(z.B. NaHSO<sub>4</sub> ca. pH 2; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ca. pH 7,2; NaHCO<sub>3</sub> ca. pH 8,3).



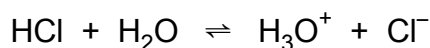
Bei der Namensgebung wird die Art des Salzes genauer gekennzeichnet. Leider gibt es bei vielen Salzen eine größere Anzahl von Namen für die selbe Substanz, welche unterschiedlich gebräuchlich sind (unabhängig von den ebenfalls noch vorhandenen Trivialnamen).

Einige wichtige Beispiele:

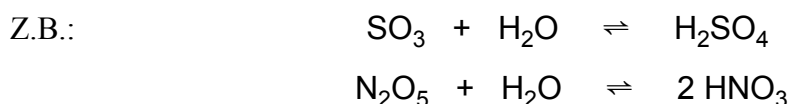
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Natriumsulfat, Dinatriumsulfat, (Glaubersalz)
$\text{NaHSO}_4$	Natriumhydrogensulfat, Natriumbisulfat, primäres Natriumsulfat
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Natriumcarbonat, (Soda)
$\text{NaHCO}_3$	Natriumhydrogencarbonat, Natriumbicarbonat, (Speisesoda)
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Dinatrium(mono)hydrogenphosphat, Dinatriumphosphat, sekundäres Natriumphosphat
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Mononatriumdihydrogenphosphat, Mononatriumphosphat, primäres Natriumphosphat

**b) Nach dem Molekülaufbau** unterscheidet man Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren.

Bei den **Wasserstoffsäuren** sind die H-Atome an elektronegative Atome gebunden. Durch Reaktion mit Wasser kommt es zu Dissoziation:



Bei den **Sauerstoffsäuren** sind die abspaltbaren H-Atome über eine Sauerstoffbrücke an das Zentralatom gebunden. Sie entstehen durch Reaktion von Nichtmetalloxiden mit Wasser.



Das Nichtmetalloxid nennt man **Säureanhydrid**.

Bei vielen Sauerstoffsäuren unterscheidet man **wasserreichere** und **wasserärmere Formen**, die aber mehr oder weniger leicht ineinander übergehen können. Bei Bedarf wird durch Vorsilben unterschieden:

Die wasserreichste Form nennt man die **Ortho-Form**.

Z.B.:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ... Orthophosphorsäure,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ... Orthoborsäure,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ... Orthokieselsäure

Die nächst wasserärmere Form nennt man die **Meta-Form** (Ortho-Form minus 1  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Z.B.:  $\text{HPO}_3$  ... Metaphosphorsäure,  $\text{HBO}_2$  ... Metaborsäure,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ... Metakieselsäure

Durch Wasserabspaltung (z.B. durch Erhitzen) entstehen oft aus der Ortho-Form noch andere Zwischenformen mit mehreren Zentralatomen. Diese wurden früher mit der Vorsilbe "Pyro" versehen. Heute benennt man sie durch Angabe der Anzahl der Zentralatome:

Z.B.:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ... Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure),  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ... Tetraborsäure  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ... Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure),  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ... Triphosphorsäure

## Säure-Basen-Theorie nach Brönsted und Lowry

"Eine **Säure** ist ein Stoff, der Protonen abgeben kann." (Protonenspende, Protonendonator)

"Eine **Base** ist ein Stoff, der Protonen aufnehmen kann." (Protonenempfänger, Protonenakzeptor)

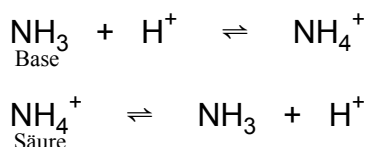
Diese Theorie ist viel allgemeingültiger und auch für Betrachtungen in nichtwässrigen Lösungen brauchbar. In der Definition kommen weder Wasser noch die Hydroxylgruppe vor!

Ein abgespaltenes Proton ist frei nicht beständig und muss von irgend einem Stoff, der als Base wirksam wird aufgenommen werden. Sehr häufig ist dieser Stoff Wasser oder die OH<sup>-</sup>-Gruppe.

Da aber jede Säure nach Abgabe von Protonen in der Lage ist wieder Protonen aufzunehmen, geht sie durch die Protonenabgabe in eine Base über.

Das Gleiche gilt umgekehrt auch für Basen: geben sie ein aufgenommenes Proton wieder ab, verhalten sie sich als Säure.

Beispiele:



Zu jeder Säure gibt es eine Base, die ein Proton weniger besitzt und zu jeder Base gibt es eine Säure, die ein Proton mehr besitzt.

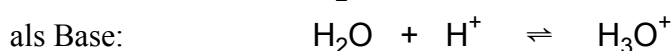
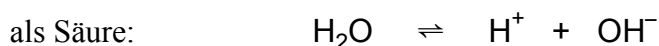
Man spricht von **korrespondierenden Säure - Basen - Paaren**.

Allgemein:

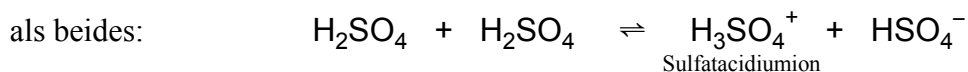
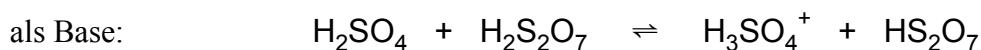


Viele Stoffe können sowohl als Säure als auch als Base auftreten:

z.B. Wasser:

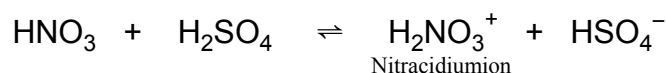


z.B. Schwefelsäure: In konz. Schwefelsäure oder bei Anwesenheit von Dischwefelsäure kann das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Molekül als Base reagieren. (Daher die elektrische Leitfähigkeit!)



Analoges gilt für viele andere Säuren:

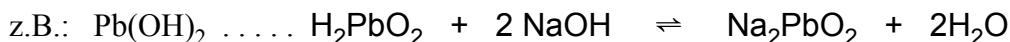
z.B. Mischung aus konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure (Nitriersäure):



(Aus dem Nitracidiumion entsteht durch Wasserabspaltung das Nitroniumion NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, welches durch seine elektrophile Eigenschaft das eigentlich nitrierende Agens darstellt.)

Nitracidiumperchlorat  $\text{H}_2\text{NO}_3\text{ClO}_4$  (aus  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) ist sogar rein als Salz isolierbar!

Umgekehrt können Metallhydroxide in stark alkalischem Medium  $\text{H}^+$  abgeben, d.h. das Metall wird zum Zentralatom eines Säureanions:



Betrachtet man so ein korrespondierendes Säure - Basen - Paar, so gilt:



Die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten sind dann:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Bezieht man den praktisch konstanten Wert für  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,34 \text{ mol/L}$  in die Gleichgewichtskonstanten mit ein, so erhält man die Säure- bzw. Basendissoziationskonstanten:

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \quad K_B = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

Durch Produktbildung aus beiden Dissoziationskonstanten und kürzen ergibt sich:

$$K_S \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{An}^-] \cdot [\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HAn}] \cdot [\text{An}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \boxed{K_W = K_S \cdot K_B}$$

Diese wichtige Verknüpfung zwischen  $K_S$  und  $K_B$  bedeutet:

- Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre korrespondierende Base (und umgekehrt)!
- Ist einer der Zahlenwerte bekannt, so lässt sich der andere leicht berechnen.

## Stärke von Säuren und Basen

Wie bei allen anderen Elektrolyten bezeichnet man eine Säure oder eine Base als umso stärker, je größer der dissoziierte Anteil ist. Die Angabe erfolgt entweder mit Hilfe von  $K_S$  bzw.  $K_B$  oder durch Angabe von  $\alpha$  (meist für 1-molare Lösungen).

Beispiele:

$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\alpha = 78\%$	$K_S = 2,76$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	51 %	0,53
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	10,4 %	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	8,3 %	$7,52 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	0,025 %	$6,23 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		$2,2 \cdot 10^{-13}$
$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	0,42 %	$1,76 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0,066 %	$4,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$		$5,61 \cdot 10^{-11}$
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	73 %	$K_B = 1,97$
$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$	18 %	$4,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	5,9 %	$3,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,42 %	$1,76 \cdot 10^{-5}$

Man hat die folgende grobe **Einteilung** festgelegt:

starke Säuren oder Basen	> 10 % gespalten	$K > 10^{-2}$
mittelstarke Säuren oder Basen	1 – 10 % gespalten	$K = 10^{-2} - 10^{-4}$
schwache Säuren oder Basen	0,01 – 1 % gespalten	$K = 10^{-4} - 10^{-8}$
sehr schwache Säuren od. Basen	< 0,01 % gespalten	$K < 10^{-8}$

### Achtung:

Streng zu unterscheiden sind die beiden Begriffe **Säurestärke** und **stark saure Lösung!**

Der erste Begriff ist eine reine **Substanzeigenschaft** und von der Konzentration unabhängig.

Quantitativ wird sie durch die  $K_{\text{DISS}}$  angegeben. Die angegebenen %-Zahlen für  $\alpha$  beziehen sich auf Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/L. Salzsäure ist daher auch dann eine starke Säure wenn sie extrem stark verdünnt wird, Essigsäure bleibt auch dann eine schwache Säure, wenn sie konzentriert vorliegt.

Der zweite Begriff ist eine reine **Lösungseigenschaft**. Angegeben wird diese durch den pH-Wert und ist an sich von der darin enthaltenen Säure unabhängig. Ein pH-Wert von 3,0 wird beispielsweise durch ca.  $10^{-3}$  mol/L Salzsäure oder durch 0,057 mol/L Essigsäure erreicht.

Stark saure Lösungen (z.B. pH 1,0) sind mit schwachen Säuren aber nicht erreichbar, weil die dazu nötige Konzentration praktisch nicht möglich ist und auch viele Gesetze die für verdünnte Lösungen abgeleitet wurden nicht mehr gültig sind.

Die Stärke von Säuren oder Basen sagt wie auch der pH-Wert einer Lösung nicht direkt etwas über deren **Ätzwirkung** aus! Diese hängt neben der Konzentration nämlich auch stark vom Substrat (Stoff der angegriffen werden soll) sowie von den Eigenschaften der entstehenden Produkte (Löslichkeit, Flüchtigkeit usw.) ab. Viele schwache organische Säuren zeigen auf der Haut z.B. eine auffallend starke Ätzwirkung. Konzentriertere Ameisensäure ( $K_S = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ), aber auch konzentrierte Essigsäure erzeugen auf der Haut schon nach wenigen Sekunden schwer heilende Wunden! Die mittelstarke Flusssäure ( $K_S = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ) löst sogar Glas auf, weil eines der entstehenden Produkte ( $\text{SiF}_4$ ) gasförmig ist.)

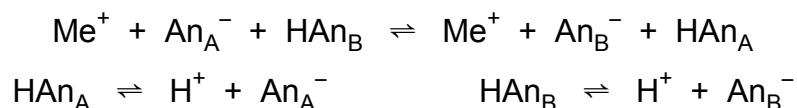
Das Lösen von unedlen Metallen (z.B. Zink, Aluminium usw.) erfolgt in verd. Salzsäure um ein Vielfaches schneller als in verd. Schwefelsäure mit der gleichen Konzentration. (Der Zusatz von Chloridionen zur Schwefelsäure beschleunigt den Lösevorgang wesentlich.)

Bezüglich **Molekülaufbau** und **Säurestärke** lassen sich die folgenden Regeln aufstellen:

- Gleichartig aufgebaute Wasserstoffsäuren sind umso stärker, je größer das Säureanion ist, d.h. je weiter unten das Element im PS steht:  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ ;  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$
- Sauerstoffsäuren von Elementen einer Periode sind umso stärker, je weniger Protonen sie enthalten bzw. je höher die Oxidationsstufe des Zentralatoms ist:  
 $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$  (Ortho-Form, 1. Diss.stufe, Pyro-Form deutlich stärker!)
- Bildet ein Zentralatom mehrere verschiedene Sauerstoffsäuren, so nimmt die Stärke mit der Oxidationsstufe zu:  $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$
- Gleich aufgebaute Sauerstoffsäuren mit verschiedenen Zentralatomen sind umso stärker, je nichtmetallischer, d.h. elektronegativer dieses ist:  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{HClO}_4 > \text{HMnO}_4$
- Bei mehrwertigen Säuren liegt die  $K_S$  für die zweite oder dritte Stufe meist um eineinhalb bis vier Zehnerpotenzen tiefer.

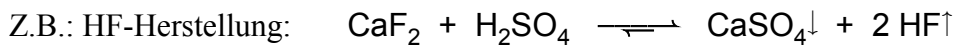
## Auswirkungen der Säurestärke

Versetzt man das Salz einer schwächeren Säure (**A**) mit einer stärkeren Säure (**B**), so müssen sich in der entstehenden Mischung aus  $\text{H}^+ + \text{Me}^+ + \text{HAn}_A + \text{An}_A^- + \text{HAn}_B + \text{An}_B^-$  mehrere Gleichgewichte aufeinander einstellen:

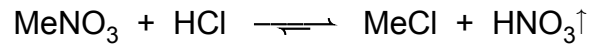


Die stärker dissoziierende zugesetzte Säure B liefert in der Lösung so viele  $\text{H}^+$ , dass das Dissoziationsgleichgewicht der schwächeren Säure A nach links zurückgedrängt wird. In der Mischung sind dann mehrheitlich nicht dissoziierte Moleküle der schwächeren Säure, die Metallionen sowie die Anionen der stärkeren Säure. (Es entsteht also eine Mischung aus schwächerer Säure + Salz der stärkeren Säure!)

Das Gleichgewicht der Gesamtreaktion verlagert sich weiter zum Salz der stärkeren Säure, wenn die schwächere Säure auch noch leicht flüchtig ist und aus dem Gemisch verdampft wird (oder wenn sie oder das neu entstandene Salz schwerlöslich ausfällt).

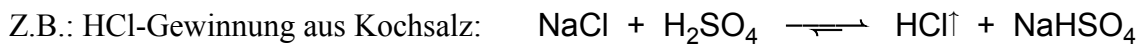


Z.B.: Abrauchen von Nitrat mit konz. HCl:



20%ige HCl Sdp.: 110°C 68%ige HNO<sub>3</sub> Sdp.: 80°C!

Ist die schwächere Säure im Gemisch aber nicht oder wesentlich schwerer zu verdampfen, so wird beim Eindampfen der Lösung das Gleichgewicht in Richtung Salz der schwächeren Säure verschoben. Dadurch kann also auch eine stärkere Säure durch eine schwächere "aus ihrem Salz ausgetrieben werden".



## Berechnung von $[H^+]$ bei Lösungen schwacher Säuren

In reinen wässrigen Lösungen liegt das folgende Gleichgewicht vor:



(Die durch die Dissoziation des Wassers vorhandenen Protonen werden nicht beachtet.)

Um die gefragte  $H^+$ -Konzentration zu berechnen, müssen die beiden unbekannt Konzentrationen  $[An^-]$  und  $[HAN]$  eliminiert werden, indem man sie als Funktion der bekannten analytischen Konzentration der Säure  $c_0$  ausdrückt:

In einer reinen wässrigen Säurelösung gilt:

$$[An^-] = [H^+]$$

$[HAN]$  ergibt sich aus der analytischen

$$[HAN] = c_0 - [An^-]$$

Konzentration abzüglich  $[An^-]$ :

$$[HAN] = c_0 - [H^+]$$

Wegen  $[An^-] = [H^+]$  gilt daher:

Einsetzen in obiges MWG:

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [H^+]}{c_0 - [H^+]}$$

Durch Multiplikation den Bruch "wegbringen":

$$K_S \cdot c_0 - K_S \cdot [H^+] = [H^+]^2$$

Durch umformen die explizite Form bilden:

$$[H^+]^2 + \underbrace{K_S}_{p} \cdot [H^+] - \underbrace{K_S \cdot c_0}_{q} = 0$$

Die Koeffizienten der expliziten Form dieser Gleichung setzt man zur endgültigen Lösung in das folgende Lösungsschema für quadratische Gleichungen ein:

$$x^2 + px + q = 0 \quad \longrightarrow \quad x_{1,2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}$$

$$[H^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0}$$

(Der negative Wert für die Wurzel führt zu negativen Werten und ist daher unsinnig.)

Für schwache Säuren ( $K_S < 10^{-4}$ ) in nicht zu verdünnten Lösungen kann man bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen vereinfachen zu:

$$[H^+] = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

Um den dadurch bewirkten Fehler zu beurteilen betrachte man die folgende Tabelle, in der die  $H^+$ -Konzentrationen bzw. die pH-Werte für drei verschiedene Säuren bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen berechnet sind. (Die an sich unsinnige Berechnung auf drei Stellen nach dem Komma erfolgt nur wegen der Vergleichbarkeit der Rechenwerte!)

Als Beispiel dienen die folgenden Säuren:

Essigsäure ( $CH_3COOH$ )	$K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$
Chloressigsäure ( $Cl-CH_2COOH$ )	$K_S = 1,50 \cdot 10^{-3}$
Aminoessigsäure ( $NH_2-CH_2COOH$ )	$K_S = 1,67 \cdot 10^{-10}$

Man versuche die folgenden Werte selbst zu berechnen!!!

Lösung	genau berechnet	vereinfacht	Differenz
0,1M Essigsäure	$[H^+] = 1,318 \cdot 10^{-3}$ pH = 2,880	$[H^+] = 1,327 \cdot 10^{-3}$ pH = 2,877	0,67 % $\Delta\text{pH} = 0,003$
0,001M Essigsäure	$[H^+] = 1,242 \cdot 10^{-4}$ pH = 3,91	$[H^+] = 1,327 \cdot 10^{-4}$ pH = 3,88	6,85 % $\Delta\text{pH} = 0,03$
⇒ Je geringer die Konzentration, desto größer der Fehler!			
0,1M Chloressigsäure	$[H^+] = 1,152 \cdot 10^{-2}$ pH = 1,939	$[H^+] = 1,225 \cdot 10^{-2}$ pH = 1,912	6,31 % $\Delta\text{pH} = 0,027$
0,001M Chloressigsäure	$[H^+] = 6,861 \cdot 10^{-4}$ pH = 3,16	$[H^+] = 1,225 \cdot 10^{-3}$ pH = 2,91	78,5 % $\Delta\text{pH} = 0,25$
⇒ Bei mittelstarken Säuren wird der Fehler untragbar groß (bes. bei starker Verdünnung)!			
0,1M Aminoessigsäure	$[H^+] = 4,086 \cdot 10^{-6}$ pH = 5,389	$[H^+] = 4,087 \cdot 10^{-6}$ pH = 5,389	0,002 % $\Delta\text{pH} < 0,001$
⇒ Bei sehr schwachen Säuren ist der Fehler durch Vereinfachung immer zu vernachlässigen. Der Fehler durch Nichtberücksichtigung der Eigendissoziation des Wassers überwiegt!			

Bei all diesen Berechnungen wurde als Vereinfachung angenommen, dass die Menge der  $H^+$  die durch die Dissoziation des Wassers entsteht vernachlässigt werden kann.

Bei sehr starken Verdünnungen oder sehr schwachen Säuren, wenn sich also pH-Werte im Bereich zwischen 6 und 7 ergeben, müssen auch die vom Wasser stammenden Protonen berücksichtigt werden.

Betrachtet man die Dissoziation der allgemeinen Säure HAn, so müssen folgende Gleichgewichte bzw. Bedingungen erfüllt werden:



$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \quad K_W = [H^+] \cdot [OH^-] \quad [H^+] = [An^-] + [OH^-]$$

Die genaue Berechnung ergibt eine Gleichung dritter 3. Potenz!

Durch Vereinfachung erhält man für schwache Säuren eine Näherungsgleichung:

$$[H^+] = \sqrt{K_W + K_S \cdot c_0}$$



## Berechnung von $[H^+]$ bei Lösungen schwacher zweiwertiger Säuren

Bei mehrwertigen Säuren erfolgt die Dissoziation in mehreren Stufen, wobei jede für sich ein eigenes Gleichgewicht bildet. Z.B.:



Für die meisten zweiwertigen Säuren gilt, dass die Dissoziationskonstante für das zweite  $H^+$ -Ion um eineinhalb bis vier Zehnerpotenzen tiefer liegt als für das erste  $H^+$ -Ion. Aus diesem Grund stammen fast alle  $H^+$ -Ionen in der Lösung aus der Dissoziation der ersten Säurestufe.

Beispiele: Oxalsäure:	$K_{S1} = 5,90 \cdot 10^{-2}$	$K_{S2} = 6,40 \cdot 10^{-5}$	
Phthalsäure:	$K_{S1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$	$K_{S2} = 3,8 \cdot 10^{-6}$	
Weinsäure:	$K_{S1} = 1,04 \cdot 10^{-3}$	$K_{S2} = 4,55 \cdot 10^{-5}$	
Bernsteinsäure:	$K_{S1} = 6,89 \cdot 10^{-5}$	$K_{S2} = 2,47 \cdot 10^{-6}$	
Kohlensäure:	$K_{S1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$	$K_{S2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$	
Phosphorsäure:	$K_{S1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$	$K_{S2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$	$K_{S3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$

Die beiden obigen Gleichungen (für  $K_{S1}$  und  $K_{S2}$ ) enthalten vier wahre Konzentrationen und damit vier Unbekannte. Um sie nach  $[H^+]$  aufzulösen werden noch zwei weitere Gleichungen benötigt (ohne neue Unbekannte einzubringen!). Brauchbar sind die folgenden Zusammenhänge:

$$c_0 = [H_2An] + [HAn^-] + [An^{2-}] \quad \text{und} \quad [H^+] = [HAn^-] + 2[An^{2-}]$$

(Elektroneutralitätsbedingung)

Man hat somit vier Gleichungen mit vier Unbekannten (bekannt sind  $c_0$ ,  $K_{S1}$ ,  $K_{S2}$ !).

Beim Auflösen erhält man folgende kubische Gleichung:

$$[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{S1} + [H^+] (K_{S1} K_{S2} - c_0 K_{S1}) - 2c_0 K_{S1} K_{S2} = 0$$

Sind die Unterschiede zwischen den beiden Konstanten groß genug ( $> 2$  Zehnerpotenzen), so kann man ohne großen Fehler die zweite Dissoziationsstufe vernachlässigen und mit  $K_{S1}$  wie bei einer einwertigen Säure rechnen. Ist das nicht der Fall und will man sich das genaue Lösen der kubischen Gleichung ersparen, so verwendet man am einfachsten ein Iterationsverfahren.

Dazu ermittelt man einen brauchbaren Schätzwert (z.B. mit  $[H^+] = \sqrt{K_{S1} \cdot c_0}$ ), setzt diesen in die Gleichung ein und rechnet. Je nach dem, ob sich ein Wert größer oder kleiner 0 ergibt, wird man den Schätzwert etwas erhöhen oder reduzieren. Mit etwas Geschicklichkeit erreicht man nach zwei bis drei Versuchen eine ausreichende Genauigkeit!

Beispiel: 0,1M Bernsteinsäure: 1. Schätzwert:  $[H^+] = \sqrt{6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 2,55 \cdot 10^{-3}$  (pH 2,59)  
 $2,55 \cdot 10^{-3}$  oben eingesetzt ergibt  $+3,906 \cdot 10^{-10} \Rightarrow > 0 \Rightarrow$  nächster Schätzwert:  $2,50 \cdot 10^{-3}$   
 $2,50 \cdot 10^{-3}$  oben eingesetzt ergibt  $-2,508 \cdot 10^{-10} \Rightarrow < 0 \Rightarrow$  nächster Schätzwert:  $2,52 \cdot 10^{-3}$   
 $2,52 \cdot 10^{-3}$  oben eingesetzt ergibt  $-3,69 \cdot 10^{-12} \Rightarrow < 0$  aber ausreichende Genauigkeit! (pH 2,60)  
 (Der genaue Rechenwert in diesem Beispiel wäre  $[H^+] = 2,5197... \cdot 10^{-3}$ )

## Puffermischungen (Mischungen schwacher Säuren mit ihren Salzen mit starken Basen)

Setzt man der Lösung einer schwachen Säure ihr Salz mit einer starken Base zu (z.B. Na-Acetat zu Essigsäure), so wird durch den gleichionigen Zusatz die ohnehin schon geringe Dissoziation der Säure noch stark zurückgedrängt. (Das Salz ist praktisch vollständig dissoziiert!)

Begründung:



Auch bei geringen Salzzusätzen ist die dadurch bedingte Anionenkonzentration um Zehnerpotenzen größer als vorher in der reinen, verdünnten Säure. Weil aber  $K_S$  konstant ist, muss  $[\text{H}^+]/[\text{HAc}]$  im selben Ausmaß abnehmen. D.h.  $[\text{H}^+]$  muss kleiner und  $[\text{HAc}]$  entsprechend größer werden.  $\Rightarrow$  Die Dissoziation der Säure sinkt stark ab. Man spricht oft von einem **Abstumpfen der Säure** durch den Salzzusatz.

Zu Berechnung der Protonenkonzentration in der Lösung formt man die obige Gleichung um:

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

Durch das starke Zurückdrängen der Säuredissoziation entspricht die  $[\text{HAc}]$  praktisch der analytischen Konzentration der Säure (d.h.  $[\text{HAc}] \approx c_{0\text{Säure}}$ ). Die Anionenkonzentration in der Lösung entspricht dann fast vollständig der Konzentration des Salzes (d.h.  $[\text{Ac}^-] \approx c_{0\text{Salz}}$ ).

Damit lassen sich zwei der Unbekannten aus der obigen Gleichung eliminieren und man erhält:

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{c_{0\text{Säure}}}{c_{0\text{Salz}}}$$

**Henderson - Hasselbalch'sche  
Puffergleichung**

Neutralisiert man die Lösung einer verdünnten schwachen Säure mit einer starken Base, so ergibt sich ein charakteristischer Zusammenhang zwischen pH-Wert und Neutralisationsgrad:

Beispiel:

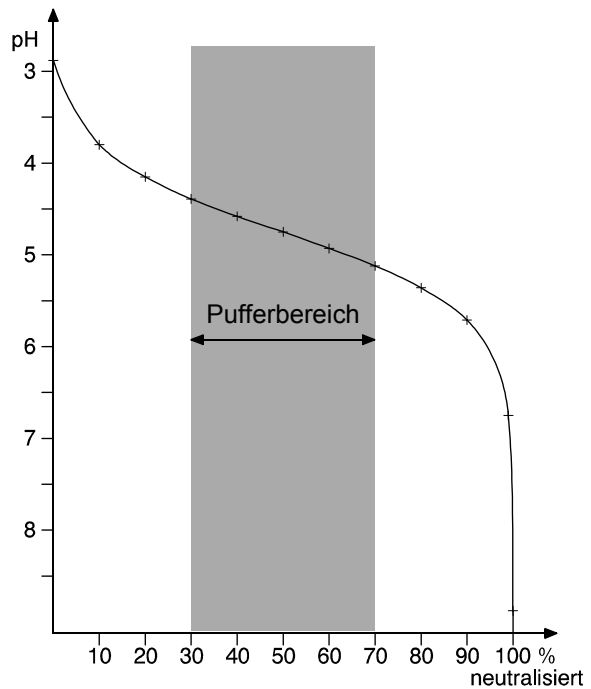
Eine 0,1-molare Essigsäure ( $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ) wird mit kleinen Portionen festem NaOH versetzt und jeweils der pH-Wert gemessen bzw. berechnet. Die pH-Werte werden in einem Koordinatensystem gegen den Neutralisationsgrad eingetragen:

neutralisiert	pH-Wert	neutralisiert	pH-Wert	neutralisiert	pH-Wert
0 %	2,88	40 %	4,58	80 %	5,36
10 %	3,80	50 %	4,75	90 %	5,71
20 %	4,15	60 %	4,93	99 %	6,75
30 %	4,39	70 %	5,12	100 %	8,88

Im Bereich von 50% Neutralisation, wenn also gleiche molare Mengen an Säure und Na-Salz in der Lösung vorhanden sind, zeigt die Kurve einen relativ flachen Verlauf. Versetzt man eine solche Lösung mit kleinen Mengen einer starken Säure oder einer starken Base, so ändert sich der pH-Wert nur relativ wenig.

Bei Zusatz von 20 mol% der Anionenmenge an HCl oder NaOH würde sich der pH-Wert im vorliegenden Beispiel von 4,75 nur auf 4,39 bzw. 5,12 (also um ca. 0,36 pH-Einheiten) verändern.

Wegen dieser Eigenschaft, kleine Säure- oder Basenzusätze abzufangen und den pH-Wert relativ stabil zu halten, nennt man solche Säure-Salzmischungen **Puffermischungen**.



Betrachtet man die Puffergleichung genauer, so sieht man, dass die  $H^+$ -Konzentration nur vom Verhältnis der Salz- und Säurekonzentration abhängt. Das hat zur Folge, dass derartige Mischungen auch bei starker Verdünnung (z.B. auf das 10-fache Volumen) den pH-Wert praktisch nicht ändern. (Ein weiterer Grund für die Bezeichnung Puffermischung!)

Da man vom Volumen der Mischung unabhängig ist, kann man in der Puffergleichung die Konzentrationen durch die jeweiligen Stoffmengen ersetzen. Diese Erweiterung der Puffergleichung bringt oft Vereinfachungen bei diversen Berechnungen:

$$[H^+] = K_S \cdot \frac{c_{0\text{Säure}}}{c_{0\text{Salz}}} = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})}$$

Bei gleichen molaren Mengen von Säure und Salz kürzt sich der Bruch zum Wert 1.

Die  $H^+$ -Konzentration einer solchen Mischung entspricht dann zahlenmäßig der Dissoziationskonstante der schwachen Säure. (Einfache Bestimmungsmöglichkeit von  $K_S$  durch pH-Messung!)

**Beispiel:** Vorhanden ist eine Lösung mit 2 g/L Essigsäure und 2 g/L Na-Acetat.

Welchen pH-Wert besitzt diese Lösung?

$$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol} \quad M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol} \quad K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

*Zuerst werden die Stoffmengen pro Liter berechnet und diese dann in die Puffergleichung eingesetzt. Letzter Schritt ist die Bildung des neg. Logarithmus.*

$$n(\text{HAc}) = \frac{m}{M} = \frac{2}{60,05} = 0,0333 \text{ mol} \quad n(\text{NaAc}) = \frac{2}{82,05} = 0,0244 \text{ mol}$$

$$[H^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0333}{0,0244} = 2,405 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 4,62}}$$

**Anmerkung:** Je nach Konzentrationsverhältnissen und Dissoziationskonstante verliert die Puffergleichung außerhalb des Pufferbereiches ihre Zulässigkeit. Man sollte sie daher nur innerhalb eines molaren Säure : Salz-Verhältnisses von 80 : 20 bis 20 : 80 verwenden.

*Eine 0,1-molare Essigsäure besitzt einen pH-Wert von 2,88. Nach Zusatz von 0,001 mol/L NaAc würde sich mit der Puffergleichung ein pH-Wert von 2,75 errechnen, was wohl kaum möglich ist.*

## Puffermischungen mit zwei- oder dreiwertigen Säuren

Mischungen aus einer zweiwertigen Säure mit ihrem primären Salz oder Mischungen aus einem primären und einem sekundären Salz einer zweiwertigen Säure zeigen ebenfalls gute Puffereigenschaften. (Analoges gilt auch für dreiwertige Säuren bzw. Salze.) Sie werden recht gerne zur pH-Kalibration verwendet (z.B. Phthalat-, Citrat-, Tartrat-, Phosphatpuffer).

Liegen die einzelnen Werte der Dissoziationskonstanten mehr als eineinhalb Zehnerpotenzen auseinander, so kann man bei der pH-Berechnung die Mischungen wie einwertige Substanzen behandeln. Es ist dabei die jeweilige "zuständige" Dissoziationskonstante einzusetzen. Für die Säurekonzentration setzt man die Werte für die freie vorhandene Säure (bzw. für das primäre Salz) ein, für die Salzkonzentration werden die Werte für das primäre Salz (bzw. für das sekundäre Salz) eingesetzt.

Z.B.: Weinsäure/KH-Tartrat:  $[H^+] = K_{S1} \cdot c(\text{Weins.})/c(\text{KH-Tartr.})$

KH-Phthalat/KNa-Phthalat:  $[H^+] = K_{S2} \cdot c(\text{KH-Phthal.})/c(\text{KNa-Phthal.})$

$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :  $[H^+] = K_{S2} \cdot c(\text{KH}_2\text{PO}_4)/c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$

Beispiel: Vorhanden ist eine Lösung mit 2 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 2 g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Welchen pH-Wert besitzt diese Lösung?

$M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$      $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 141,96 \text{ g/mol}$

$K_{S1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$      $K_{S2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$      $K_{S3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$

*Zuerst werden die Stoffmengen pro Liter berechnet und diese dann in die Puffergleichung eingesetzt. Das  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tritt als Säurekomponente der Puffermischung auf, das  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Salzkomponente. Da im vorliegenden Gleichgewicht das zweite Proton der Phosphorsäure teilweise dissoziiert, wird bei der Berechnung die  $K_{S2}$  eingesetzt. Letzter Schritt ist die Bildung des neg. Logarithmus.*

$$n(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{2}{136,09} = 0,0147 \text{ mol KH}_2\text{PO}_4$$

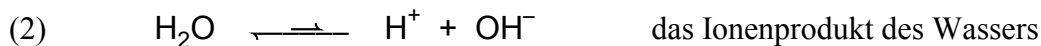
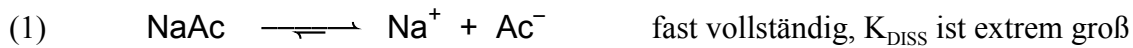
$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{2}{141,96} = 0,0141 \text{ mol Na}_2\text{HPO}_4$$

$$[H^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} = 6,23 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,0147}{0,0141} = 6,495 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 7,19}}$$

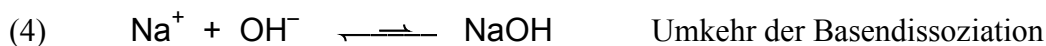
## Hydrolyse von Salzen

Unter Hydrolyse versteht man ganz allgemein die Reaktion von Wasser mit irgendwelchen Stoffen. Im Speziellen versteht man darunter die Reaktion von Salzen schwacher Säuren oder Basen mit Wasser und damit die teilweise Umkehrung der Neutralisationsreaktion.

Wird ein Salz einer schwachen Säure und einer starken Base (z.B. Na-Acetat) in Wasser gelöst, dann stellen sich mehrere, von einander abhängige Gleichgewichte ein:



Mit den oben gebildeten Ionen stellen sich aber auch noch zwei weitere Gleichgewichte ein:



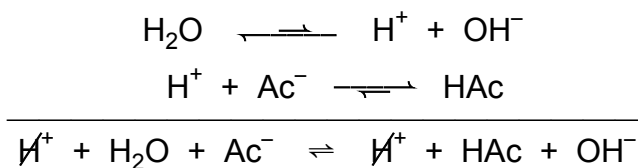
Aus den vier Gleichungen kann folgendes abgelesen werden

Die in großer Menge vorhandenen Acetationen binden die durch die Dissoziation des Wassers vorhandenen  $\text{H}^+$ -Ionen, weil Gleichung (3) erfüllt werden muss. Diese Protonen werden dem Gleichgewicht (2) entzogen.

Da der Wert für  $K_{\text{W}}$  aber nicht unter  $10^{-14}$  sinken kann dissoziiert weiteres Wasser so lange, bis sowohl Gleichgewicht (2) als auch Gleichgewicht (3) eingestellt sind.

Da das Gleichgewicht (4) weit auf der linken Seite liegt, werden nur geringe Mengen der entstandenen  $\text{OH}^-$ -Ionen gebunden. Es steigt daher die Menge der  $\text{OH}^-$ -Ionen gegenüber der Menge der Protonen  $\Rightarrow$  die Lösung reagiert alkalisch.

Die Gleichungen (2) und (3) zusammen geben also die eigentliche Hydrolysereaktion wieder:



Das ist die Umkehrung der Neutralisationsreaktion!

Setzt man ins Massenwirkungsgesetz ein, so erhält man:

$$K = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Ac}^-]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = K_{\text{Hyd}}$$

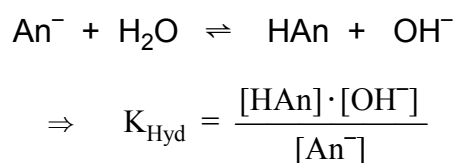
Die hier abgeleitete **Hydrolysenkonstante**  $K_{\text{Hyd}}$  ist aber die  $K_{\text{B}}$  des Anions der schwachen Säure, welche sich aus der bekannten Säuredissoziationskonstante mit Hilfe von  $K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$  leicht berechnen lässt. (Siehe Ableitung Seite 21!)

Das Ausmaß der Hydrolyse eines Salzes wird durch den **Hydrolysegrad**  $\gamma$  beschrieben, welcher angibt, welcher Anteil des Salzes (bzw. wieviel % davon) hydrolytisch zersetzt ist.

Wenn alle beteiligten Moleküle gut wasserlöslich sind, ist  $\gamma$  meist sehr klein, d.h. das Gleichgewicht liegt weit links. Ist eines der bei der Hydrolyse entstehenden Produkte (z.B. die schwache Säure oder ein Metallhydroxid) schwer löslich, dann kommt es eventuell zur Ausfällung und damit zur Entfernung aus dem Gleichgewicht. Dadurch kann es auch zu einer weitgehenden hydrolytischen Zersetzung von Salzen kommen. (Das bekannteste Beispiel dafür ist sicher die Abscheidung von Fe(III)-Hydroxid aus Eisen(III)-salzlösungen beim Verdünnen nach der Gleichung  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$ .)

Die Ableitung der Abhängigkeit des Hydrolysegrades von der Gleichgewichtskonstante erfolgt ähnlich der Ableitung des Dissoziationsgrades beim Ostwald'schen Verdünnungsgesetz:

*Ausgangssituation:*



*Zur Lösung wird man versuchen die unbekanntes [x] zu eliminieren, indem man sie als Funktion der bekannten analytischen Konzentrationen ausdrückt:*

*[HAn] und [OH<sup>-</sup>] müssen natürlich gleich sein und entsprechen der analytischen Konzentration des Salzes mal dem Anteil der hydrolysierten Moleküle.*

*[An<sup>-</sup>] entspricht dann dem Rest auf 1 (Rest auf 100%).*

*Danach wird in die obige Gleichung eingesetzt und vereinfacht:*

*Oben wurde festgestellt:  $K_{\text{Hyd}} = K_B$  des Anions der schwachen Säure!*

*Wegen  $K_B = K_W/K_S$  lässt sich  $K_{\text{Hyd}}$  daher durch  $K_W/K_S$  ersetzen.*

*Wie bereits angegeben ist  $\gamma$  immer sehr viel kleiner als 1 und kann ohne großen Fehler im Nenner des Bruches weggelassen werden.*

*Durch Umformung erhält man den Hydrolysegrad in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und der Dissoziationskonstante der schwachen Säure:*

$$\text{Es gilt: } [\text{HAn}] = [\text{OH}^-] = c_{0\text{Salz}} \cdot \gamma$$

$$[\text{An}^-] = c_{0\text{Salz}} \cdot (1 - \gamma)$$

$$K_{\text{Hyd}} = \frac{c_{0\text{Salz}} \cdot \gamma \cdot c_{0\text{Salz}} \cdot \gamma}{c_{0\text{Salz}} \cdot (1 - \gamma)}$$

$$= \frac{c_{0\text{Salz}} \cdot \gamma^2}{1 - \gamma} = \frac{K_W}{K_S}$$

$$\approx c_{0\text{Salz}} \cdot \gamma^2 \approx \frac{K_W}{K_S}$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma \approx \sqrt{\frac{K_W}{K_S \cdot c_{0\text{Salz}}}}}$$

Betrachtet man die Formel, so erkennt man leicht, dass der Hydrolysegrad nicht nur mit einer größer werdenden  $K_S$  sondern auch mit steigender Konzentration abnimmt. Das bedeutet, mit zunehmender Verdünnung steigt auch die Hydrolyse. (Aus einer stabilen konzentrierteren  $\text{FeCl}_3$ -Lösung scheidet sich beim Verdünnen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ab!)

Zur **pH-Berechnung von gelösten, hydrolysierenden Salzen** schwacher Säuren mit Kationen starken Basen (z.B.  $\text{Na}^+$ ) ist zu beachten, dass diese Kationen nicht hydrolysieren, sondern z.B. als  $\text{Na}^+$  unverändert bleiben. Unter dieser Voraussetzung berechnet man die  $[\text{H}^+]$ , welche durch die schwache Base Säureanion bewirkt wird.

Bei Salzen schwacher Säuren mit  $K_S$ -Werten von  $10^{-4}$  bis  $10^{-8}$  liegen die  $K_B$ -Werte der Säureanionen im Bereich von  $10^{-10}$  bis  $10^{-6}$ . Man kann daher immer ohne nennenswerten Fehler die bei der  $[\text{H}^+]$ -Berechnung für Lösungen schwacher Säuren abgeleitete vereinfachte Funktion verwenden:

$[\text{H}^+]$ -Berechnung bei schwachen Säuren:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot c_{0\text{Säure}}}$$

Analog gilt bei Basen:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_{0\text{Base}}}$$

Wegen der vollständigen Dissoziation von Salzen sind  $c_{0\text{Base}}$  und  $c_{0\text{Salz}}$  gleichzusetzen.

Da  $[\text{H}^+]$  berechnet werden soll, ersetzt man die unbekannte  $[\text{OH}^-]$  durch  $K_W/[\text{H}^+]$  (aus  $K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ).

$$\frac{K_W}{[\text{H}^+]} = \sqrt{\frac{K_W}{K_S} \cdot c_{0\text{Salz}}}$$

Die ebenfalls unbekannte  $K_B$  ersetzt man durch  $K_W/K_S$  (aus  $K_W = K_S \cdot K_B$ ).

Durch Umformung erhält man daraus:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_S}{c_{0\text{Salz}}}}$$

**Beispiel:** Man berechne den Hydrolysegrad und den pH-Wert einer 0,01-molaren Lösung von Natriumacetat.  $K_S(\text{HAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_W}{K_S \cdot c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}} = \underline{\underline{2,4 \cdot 10^{-4}}} \quad (0,024 \%)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_S}{c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 8,38}}$$

Bei **Salzen schwacher zweibasiger Säuren** ist zwischen den sauren und den neutralen Salzen zu unterscheiden:

Bei den **neutralen Salzen**, bei denen beide Protonen durch Metall ersetzt sind, kann man ohne großen Fehler nur mit der  $K_{S2}$  rechnen, wenn beide Dissoziationskonstanten mehr als zwei Zehnerpotenzen auseinander liegen.

Bei den **sauren Salzen** benötigt man beide Dissoziationskonstanten. Zur  $[\text{H}^+]$ -Berechnung setzt man in die folgende Formel ein:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{c_{0\text{Salz}} \cdot K_{S1} \cdot K_{S2}}{K_{S1} + c_{0\text{Salz}}}}$$

für  $K_{S1} \ll c_{0\text{Salz}}$ :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{S1} \cdot K_{S2}}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,1-molaren Sodalösung!

Kohlensäure:  $K_{S1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$      $K_{S2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{S2}}{c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 5,61 \cdot 10^{-11}}{0,1}} = 2,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 11,62}}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,01-molaren NaHCO<sub>3</sub>-Lösung!

Kohlensäure:  $K_{S1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$      $K_{S2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_{0\text{Salz}} \cdot K_{S1} \cdot K_{S2}}{K_{S1} + c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{0,01 \cdot 4,30 \cdot 10^{-7} \cdot 5,61 \cdot 10^{-11}}{4,30 \cdot 10^{-7} + 0,01}} = 4,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 8,31}}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,01-molaren Dinatriumtartratlösung!

Weinsäure:  $K_{S1} = 1,04 \cdot 10^{-3}$      $K_{S2} = 4,55 \cdot 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{S2}}{c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 4,55 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 6,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 8,17}}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,1-molaren Natriumhydrogentartratlösung!

Weinsäure:  $K_{S1} = 1,04 \cdot 10^{-3}$      $K_{S2} = 4,55 \cdot 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_{0\text{Salz}} \cdot K_{S1} \cdot K_{S2}}{K_{S1} + c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{0,1 \cdot 1,04 \cdot 10^{-3} \cdot 4,55 \cdot 10^{-5}}{1,04 \cdot 10^{-3} + 0,1}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 3,66}}$$



## Schwache Basen und Salze schwacher Basen

Alle für schwache Säuren und deren Salze abgeleiteten Gesetze und Formeln gelten in analoger Weise auch für schwache Basen und deren Salze.

Statt der Säuredissoziationskonstante  $K_S$  wird die Basendissoziationskonstante  $K_B$  eingesetzt. Bei den Berechnungen erhält man dann statt  $[H^+]$  bzw. der pH-Werte natürlich  $[OH^-]$  bzw. die entsprechenden pOH-Werte.

Um  $[H^+]$  bzw. pH zu berechnen, setzt man in das Ionenprodukt des Wassers ein:

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{bzw.} \quad \text{pH} = \text{p}K_W - \text{pOH} = 14 - \text{pOH}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,1-molaren Ammoniaklösung!

Ammoniak:  $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot c_0} = \\ &= -\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4} + 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,318 \cdot 10^{-3}} = 7,59 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 11,12}}$$

alternative Möglichkeit:

$$[OH^-] = 1,318 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 2,88 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 2,88 = \underline{\underline{11,12}}$$

Beispiel: Vorhanden ist eine Lösung mit 6,8 g/L Ammoniak und 5,3 g/L Ammoniumchlorid. Welchen pH-Wert besitzt diese Lösung?

$M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g/mol}$     $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ g/mol}$     $K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

*Zuerst werden die Stoffmengen pro Liter berechnet und diese dann in die Puffergleichung eingesetzt. Nach der Bildung des negativen Logarithmus der  $[OH^-]$  wird der dabei erhaltene Wert von  $-\lg K_W$  abgezogen:*

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{6,8}{17,0} = 0,400 \text{ mol} \quad n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{5,3}{53,5} = 0,0991 \text{ mol}$$

$$[OH^-] = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{n(\text{Salz})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,400}{0,0991} = 7,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pOH} = 4,15}}$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 14 - 4,15 = 9,85}}$$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer 0,01-molaren Lösung von Ammoniumchlorid.  
 $K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

*Die angegebene Stoffmengenkonzentration und die Basendissoziationskonstante werden in die Gleichung für die Hydrolyse eingesetzt. Nach der Bildung des neg. Logarithmus der  $[\text{OH}^-]$  wird der dabei erhaltene Wert von  $-\lg K_W$  abgezogen:*

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_B}{c_{\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,20 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\text{pOH} = 8,38}$$

$$\underline{\text{pH} = 14 - 8,38 = 5,62}$$

Beispiel: Vorhanden ist 1 Liter Ammoniaklösung mit  $\beta(\text{NH}_3) = 1 \text{ g/L}$ .

a) Welchen pH-Wert hat diese Lösung?

b) Wieviele Gramm Ammonchlorid muss man zusetzen um pH 9 einzustellen?

$$M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g/mol} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ g/mol} \quad K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

zu a):  $n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{1}{17,0} = 0,0588 \text{ mol} \triangleq 58,8 \text{ mmol (im Liter)}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{Base}}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0588} = 1,017 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 2,99$$

$$\underline{\text{pH} = 14 - 2,99 = 11,01}$$

zu b):  $\text{pH} 9 \triangleq \text{pOH} 14 - 9 = \text{pOH} 5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{[\text{OH}^-]}$$

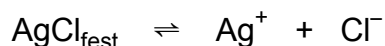
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0588}{1 \cdot 10^{-5}} = 0,1035 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1035 \cdot 53,5 = \underline{\underline{5,54 \text{ g NH}_4\text{Cl}}}$$

## Löslichkeitsprodukt

Bringt man ein schwer lösliches Salz wie  $\text{AgCl}$  oder  $\text{BaSO}_4$  in Wasser ein, so wird sich nur ein ganz kleiner Teil davon lösen. Da fast alle Salze starke Elektrolyte sind, wird in der stark verdünnten Lösung der gelöste Salzanteil praktisch vollständig dissoziiert sein.

Der Lösevorgang kann als Gleichgewichtsreaktion angesehen werden, auf den sich das MWG anwenden lässt. Z.B.:



$$K = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl})}$$

Das ungelöste  $\text{AgCl}$  besitzt definitionsgemäß die Aktivität = 1. (Auch wenn noch so viel Niederschlag vorhanden ist, löst sich nicht mehr davon auf!) Man kann daher vereinfachen zu:

$$K_L = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)$$

$K_L$  wird als **Löslichkeitsprodukt** des jeweiligen Salzes bezeichnet. Die Werte für schwer lösliche Salze sind in Tabellen zu finden.

Da es sich bei schwer löslichen Salzen immer um sehr verdünnte Lösungen handelt, ist die Ionenstärke in der Lösung sehr niedrig, und der Aktivitätskoeffizient liegt nahezu bei 1,0. Man kann daher ohne großen Fehler die Aktivitäten der Ionen durch ihre wahren Konzentrationen ersetzen. Man erhält so z.B.

$$K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Die Konstante gibt die höchstmögliche Ionenkonzentration in einer gesättigten Lösung an. Sie hängt nur von der Temperatur und ganz wenig vom Druck ab.

Würde sie etwa durch Zugabe weiterer Silber- oder Chloridionen überschritten, dann fällt solange  $\text{AgCl}$ -Niederschlag aus, bis das Produkt der vorhandenen Silberionenkonzentration mit der Chloridkonzentration wieder dem Wert von  $K_L$  entspricht.

Unter der Voraussetzung, dass der gelöste Salzanteil praktisch vollständig dissoziiert ist, entspricht die wahre Konzentration der einzelnen Ionen (natürlich unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren) der gelösten Salzkonzentration. Das Löslichkeitsprodukt wird daher gerne zur Angabe der Löslichkeit von schwer löslichen Salzen verwendet.

Mit Hilfe von  $K_L$  lässt sich die Löslichkeit auch dann leicht errechnen, wenn kleine Mengen von leicht löslichen Salzen mit gleichem Kation oder Anion vorhanden sind.

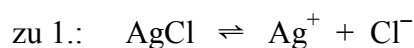
Bei Anwesenheit von größeren Mengen leicht löslicher Salze, dürfen allerdings die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr vernachlässigt werden. (Die Löslichkeit in mol/L oder g/L liegt dann über dem Wert, der ohne Rücksicht auf die Aktivitätskoeffizienten errechnet wurde!)

In manchen Fällen ist bei Anwesenheit von größeren Mengen leicht löslicher Salze (aber auch von Säuren oder Basen) die Bildung von Komplexen zu beachten. Eine Berechnung der Löslichkeit des schwer löslichen Salzes ist dann nicht mehr so leicht möglich.

Beim Rechnen mit Löslichkeitsprodukten hat sich das folgende Arbeitsschema bewährt:

1. Aufstellen der Reaktionsgleichung (des Löse- bzw. Dissoziationsvorganges).
2. Definition des Löslichkeitsprodukts:  $K_L = [\text{Kation}]^m \cdot [\text{Anion}]^n$ , wobei m und n die stöchiometrischen Faktoren aus der Reaktionsgleichung sind.
3. Die unbekannt wahren Konzentrationen [x] werden als Funktion der jeweiligen analytischen Konzentrationen des schwer löslichen Salzes c(Salz) ausgedrückt, wobei eine vollständige Dissoziation angenommen wird.
4. Einsetzen der bei Punkt 3 erhaltenen Ausdrücke in der Definition des Löslichkeitsprodukts und Berechnung bzw. Vereinfachung.
5. Je nach Fragestellung endgültige zahlenmäßige Berechnung von  $K_L$  bzw. von c(Salz) und  $\beta$  mit Hilfe der molaren Massen.

**Beispiel:** AgCl gelöst in reinem Wasser;  $K_L = 1,6 \cdot 10^{-10}$   $M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g/mol}$   
Die Massenkonzentration  $\beta(\text{AgCl})$  der gesättigten Lösung ist zu berechnen!



zu 2.:  $K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

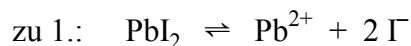
zu 3.:  $[\text{Ag}^+] = c(\text{AgCl})$   $[\text{Cl}^-] = c(\text{AgCl})$

zu 4.:  $K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = c \cdot c = c^2$

zu 5.:  $c(\text{AgCl}) = \sqrt{K_L} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \beta(\text{AgCl}) = c \cdot M = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 143,3 = \underline{\underline{1,81 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}}$$

**Beispiel:**  $\text{PbI}_2$  gelöst in reinem Wasser;  $K_L = 8,8 \cdot 10^{-9}$   $M(\text{PbI}_2) = 461,0 \text{ g/mol}$   
Die Massenkonzentration  $\beta(\text{PbI}_2)$  der gesättigten Lösung ist zu berechnen!



zu 2.:  $K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$

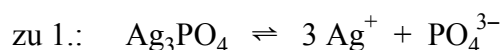
zu 3.:  $[\text{Pb}^{2+}] = c(\text{PbI}_2)$   $[\text{I}^-] = 2c(\text{PbI}_2)$  (weil 1  $\text{PbI}_2$ -Molekül 2  $\text{I}^-$ -Ionen bildet!)

zu 4.:  $K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = c \cdot (2c)^2 = 4c^3$

zu 5.:  $c(\text{PbI}_2) = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \beta(\text{PbI}_2) = c \cdot M = 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 461,0 = \underline{\underline{0,60 \text{ g/L}}}$$

**Beispiel:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  gelöst in reinem Wasser;  $K_L = 1,56 \cdot 10^{-18}$   $M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 418,6 \text{ g/mol}$   
Die Massenkonzentration  $\beta(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$  der gesättigten Lösung ist zu berechnen!



zu 2.:  $K_L = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$

zu 3.:  $[\text{Ag}^+] = 3c(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$   $[\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$  (weil 1  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  bildet 3  $\text{Ag}^+$  !)

zu 4.:  $K_L = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (3c)^3 \cdot c = 27c^4$

zu 5.:  $c(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \sqrt[4]{\frac{K_L}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,56 \cdot 10^{-18}}{27}} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

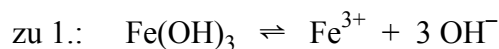
$$\Rightarrow \beta(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = c \cdot M = 1,55 \cdot 10^{-5} \cdot 418,6 = \underline{\underline{6,49 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}}$$

**Beispiel:** In Wasser lösen sich  $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ g/L Fe(OH)}_3$ .  $M(\text{Fe(OH)}_3) = 106,9 \text{ g/mol}$   
Zu berechnen ist  $K_L$  !

*Zuerst muss aus der Massenkonzentration  $\beta$  die Stoffmengenkonzentration  $c_0$  der gesättigten Lösung berechnet werden!*

$$c(\text{Fe(OH)}_3) = \frac{\beta}{M} = \frac{4,8 \cdot 10^{-8}}{106,9} = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L Fe(OH)}_3$$

*Dann erfolgt die Berechnung nach dem üblichen Schema:*



zu 2.:  $K_L = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$

zu 3.:  $[\text{Fe}^{3+}] = c(\text{Fe(OH)}_3)$   $[\text{OH}^-] = 3c(\text{Fe(OH)}_3)$   
(weil 1  $\text{Fe(OH)}_3$ -Molekül 3  $\text{OH}^-$ -Ionen bildet!)

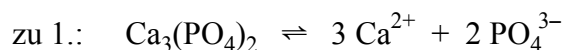
zu 4. + 5.:  $K_L = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = c \cdot (3c)^3 = 27c^4 = 27 \cdot (4,5 \cdot 10^{-10})^4 = \underline{\underline{1,1 \cdot 10^{-36}}}$

**Beispiel:** In Wasser lösen sich  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/L Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   $M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310,2 \text{ g/mol}$   
Zu berechnen ist  $K_L$  !

*Zuerst muss aus  $\beta$  die  $c(\text{Salz})$  der gesättigten Lösung bestimmt werden!*

*Dann erfolgt die Berechnung nach dem üblichen Schema:*

$$c(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{\beta}{M} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{310,2} = 8,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



zu 2.:  $K_L = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$

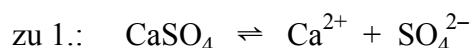
zu 3.:  $[\text{Ca}^{2+}] = 3c(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$   $[\text{PO}_4^{3-}] = 2c(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$   
(Anzahl der entstehenden Teilchen!)

zu 4. + 5.:  $K_L = (3c)^3 \cdot (2c)^2 = 27c^3 \cdot 4c^2 = 108c^5 = 108 \cdot (8,06 \cdot 10^{-5})^5 = \underline{\underline{3,67 \cdot 10^{-19}}}$

Bei allen bisherigen Berechnungen wurde nicht berücksichtigt, dass  $K_L$  genau genommen nicht als das Produkt der wahren Konzentrationen sondern der Aktivitäten definiert ist. Bei wirklich schwer löslichen Salzen (mit  $c_0 < 10^{-4}$ ) liegt bei Abwesenheit von Fremdsalzen der Aktivitätskoeffizient so nahe bei 1, dass der Fehler praktisch zu vernachlässigen ist.

Besitzen die schwer löslichen Salze aber eine höhere Löslichkeit (z.B.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$  usw.), so sind die sich aus der Ionenstärke in der Lösung ergebenden Aktivitätskoeffizienten deutlich kleiner als 1 und müssen berücksichtigt werden. Sie bewirken eine wesentlich höhere Löslichkeit!

Beispiel:  $\text{CaSO}_4$  gelöst in reinem Wasser;  $K_L = 6,26 \cdot 10^{-5}$   $M(\text{CaSO}_4) = 136,1 \text{ g/mol}$   
Die Massenkonzentration  $\beta(\text{CaSO}_4)$  der gesättigten Lösung ist zu berechnen!



zu 2.:  $K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

zu 3.:  $[\text{Ca}^{2+}] = c(\text{CaSO}_4)$   $[\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{CaSO}_4)$

zu 4.:  $K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{CaSO}_4) \cdot c(\text{CaSO}_4) = c^2(\text{CaSO}_4)$

zu 5.:  $c(\text{CaSO}_4) = \sqrt{K_L} = \sqrt{6,26 \cdot 10^{-5}} = 7,912 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow \beta(\text{CaSO}_4) = c \cdot M = 7,912 \cdot 10^{-3} \cdot 136,1 = \underline{\underline{1,08 \text{ g/L}}}$$

Die Löslichkeit von Gips (berechnet als  $\text{CaSO}_4$  ohne Kristallwasser) wird in der Literatur aber mit 2,04 bis  $> 2,1 \text{ g/L}$  angegeben!

Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten (näherungsweise Berechnung!)

Es gilt:  $K_L = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_a \cdot [\text{SO}_4^{2-}] f_a = c^2(\text{CaSO}_4) \cdot f_a^2 = 6,26 \cdot 10^{-5}$

Für die Berechnung der Ionenstärke und des Aktivitätskoeffizienten wird als erste Näherung die oben berechnete Stoffmengenkonzentration für  $\text{CaSO}_4$  verwendet:

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot \left( \underbrace{7,91 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2}_{\text{Ca}^{2+}} + \underbrace{7,91 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2}_{\text{SO}_4^{2-}} \right) = \underline{\underline{3,16 \cdot 10^{-2}}}$$

$$\lg f_a(\text{Ca}^{2+}) = -0,509 \cdot 2^2 \left( \frac{\sqrt{3,16 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{3,16 \cdot 10^{-2}}} - 0,3 \cdot 3,16 \cdot 10^{-2} \right) = -0,288$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{f_a = 0,515}}$$

Dieser Wert gilt für alle zweiwertigen Ionen in der Lösung, also für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ !

$$K_L = c^2(\text{Ion}) \cdot f_a^2 = c^2(\text{CaSO}_4) \cdot 0,515^2 = 6,26 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow c(\text{CaSO}_4) = \sqrt{\frac{6,26 \cdot 10^{-5}}{0,515^2}} = 1,536 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

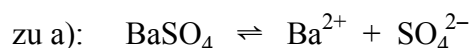
$$\Rightarrow \beta(\text{CaSO}_4) = c \cdot M = 1,536 \cdot 10^{-2} \cdot 136,1 = \underline{\underline{2,09 \text{ g/L}}}$$

Dieser Wert liegt deutlich näher beim Literaturwert. Für eine genauere Berechnung kann man den letzten  $c(\text{CaSO}_4)$ -Wert nochmals zur  $f_a$ -Berechnung heranziehen und obigen Rechengang wiederholen. Man erhält einen noch etwas höheren Wert für  $\beta$ .

Das Löslichkeitsprodukt muss auch dann eingehalten werden, wenn ein Teil der betrachteten Ionen von einer anderen, gut löslichen Substanz stammt. Versetzt man die gesättigte Lösung eines schwer löslichen Salzes mit einem leicht löslichen Elektrolyten mit gleichem Kation oder Anion, so wird die Löslichkeit des schwer löslichen Salzes herabgesetzt. (Oft um Zehnerpotenzen!). Es fällt so lange das schwerlösliche Salz aus, bis das Produkt der Ionenkonzentrationen seiner Kationen und seiner Anionen dem Löslichkeitsprodukt entspricht.

Beispiel:  $\text{BaSO}_4$ ;  $K_L = 1,08 \cdot 10^{-10}$   $M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g/mol}$   $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,0 \text{ g/mol}$   
Zu berechnen ist:

- Die Massenkonzentration  $\beta(\text{BaSO}_4)$  der gesättigten Lösung in Wasser.
- Die Massenkonzentration  $\beta(\text{BaSO}_4)$  der gesättigten Lösung nach Zusatz von  $1 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ .



$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad [\text{Ba}^{2+}] = c(\text{BaSO}_4) \quad [\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{BaSO}_4)$$

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{BaSO}_4) \cdot c(\text{BaSO}_4) = c^2(\text{BaSO}_4)$$

$$c(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_L} = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \beta(\text{BaSO}_4) = c \cdot M = 1,04 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = \underline{\underline{2,43 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}}}$$

zu b): *Zuerst muss aus der Massenkonzentration  $\beta(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  die Stoffmengenkonzentration der durch das Salz bewirkten Sulfationen berechnet werden:*

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\beta}{M} = \frac{1,0}{142,0} = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 \text{ bzw. SO}_4^{2-}$$

*Die durch den Salzzusatz bewirkte Sulfationenkonzentration liegt fast drei Zehnerpotenzen über der Sulfatkonzentration, die in reinem Wasser durch  $\text{BaSO}_4$  bewirkt wird ( $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ). Man kann daher ohne großen Fehler die vom  $\text{BaSO}_4$  stammende  $\text{SO}_4^{2-}$ -Menge bei der folgenden Berechnung vernachlässigen und erspart sich durch diese Näherungsmethode eine quadratische Gleichung.*

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = c(\text{BaSO}_4) \quad [\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{BaSO}_4) + c(\text{Na}_2\text{SO}_4) \approx c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,04 \cdot 10^{-3}$$

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{BaSO}_4) \cdot 7,04 \cdot 10^{-3}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = \frac{K_L}{7,04 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,08 \cdot 10^{-10}}{7,04 \cdot 10^{-3}} = 1,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \beta(\text{BaSO}_4) = c \cdot M = 1,53 \cdot 10^{-8} \cdot 233,4 = \underline{\underline{3,58 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}}}$$

*Anmerkung:*

*Wie aus dem Ergebnis zu erkennen ist, liegt die durch das gelöste  $\text{BaSO}_4$  bewirkte Sulfationenkonzentration um über 5 Zehnerpotenzen unter der Salzkonzentration und war wirklich zu vernachlässigen (Fehler gegenüber genauer Berechnung: 0,03 %).*

Wie aus der obigen Berechnung zu ersehen ist, sinkt die Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  durch den Zusatz von 1 g/L eines gleichionigen Salzes von  $2,43 \cdot 10^{-3}$  g/L auf  $3,58 \cdot 10^{-6}$  g/L, also um fast drei Zehnerpotenzen. Diese Tatsache wird in der Praxis auf mehrfache Weise genützt:

- Kleiner Fällungsreagenzüberschuss zur fast vollständigen Fällung bei Analysen.
- Gleichioniger Zusatz zur Waschflüssigkeit in der Gravimetrie um ein teilweises Lösen des Niederschlags zu unterdrücken.
- "Aussalzen" von Stoffen nach deren Synthese aus wässrigen Reaktionsgemischen (besonders oft bei Seifen, Tensiden, Farbstoffen usw.).

Achtung: Sehr hohe Elektrolytzusätze können lösend wirken durch die Bildung von Komplexen und durch die Senkung des Aktivitätskoeffizienten.

Für höhere Ansprüche an die Genauigkeit muss auch im obigen Beispiel der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt werden:

*Aus den obigen Rechenergebnissen ist zu entnehmen, dass die Ionenstärke in der Lösung und damit der Einfluss auf den Aktivitätskoeffizient praktisch nur vom zugesetzten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bewirkt wird. Bei der folgenden Berechnung wird daher die Konzentration des  $\text{BaSO}_4$  bei der Ermittlung der Ionenstärke vernachlässigt.*

$$\beta(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ g/L} \Rightarrow c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ionen in der Lösung: } c(\text{Na}^+) = 1,408 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot \left( \underbrace{1,408 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2}_{\text{Na}^+} + \underbrace{7,04 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2}_{\text{SO}_4^{2-}} \right) = \underline{\underline{2,11 \cdot 10^{-2}}}$$

$$\lg f_a(\text{Ba}^{2+}) = -0,509 \cdot 2^2 \left( \frac{\sqrt{2,11 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{2,11 \cdot 10^{-2}}} - 0,3 \cdot 2,11 \cdot 10^{-2} \right) = -0,245$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{f_a = 0,568}}$$

Dieser Wert gilt für alle zweiwertigen Ionen in der Lösung, also für  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  !

$$K_L = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{BaSO}_4) \cdot f_a \cdot 7,04 \cdot 10^{-3} \cdot f_a = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

$$K_L = c(\text{BaSO}_4) \cdot 0,568 \cdot 7,04 \cdot 10^{-3} \cdot 0,568 = c(\text{BaSO}_4) \cdot 2,27 \cdot 10^{-3} = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

$$c(\text{BaSO}_4) = \frac{K_L}{2,27 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,08 \cdot 10^{-10}}{2,27 \cdot 10^{-3}} = 4,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \beta(\text{BaSO}_4) = c \cdot M = 4,75 \cdot 10^{-8} \cdot 233,4 = \underline{\underline{1,11 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}}}$$

Durch die Wirkung des Aktivitätskoeffizienten ergibt sich für die Löslichkeit ein Wert von  $1,11 \cdot 10^{-5}$  g/L anstatt dem Rechenwert  $3,58 \cdot 10^{-6}$  g/L (also mehr als die dreifache Menge!).



Beispiel: Silberchromat  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ;  $K_L = 4,0 \cdot 10^{-12}$

Zu berechnen ist:

- Die Löslichkeit in reinem Wasser.
- Die Löslichkeit in 0,01-molarer  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung
- Die Löslichkeit in 0,01-molarer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

zu a):  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \quad [\text{Ag}^+] = 2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot c = 4c^3 = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{4}} = \underline{\underline{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L Ag}_2\text{CrO}_4}}$$

zu b): *Da bereits die Chromationenkonzentration in reinem Wasser nach Punkt a) um zwei Zehnerpotenzen unter der hier angegebenen Chromationenkonzentration (0,01 mol/L) liegt und zu erwarten ist, dass sie durch den Chromatzusatz noch deutlich sinkt, kann man die durch das Silberchromat bewirkte Chromatmenge bei der Berechnung vernachlässigen und so die Berechnung wesentlich vereinfachen.*

$$[\text{Ag}^+] = 2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) + 0,01 \approx 0,01$$

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2c)^2 \cdot 0,01 = 4c^2 \cdot 0,01 = 0,04c^2 = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{0,04}} = \underline{\underline{1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L Ag}_2\text{CrO}_4}}$$

zu c): *Hier gilt die selbe Überlegung wie unter b); die durch das gelöste Ag-Chromat nach Punkt a) bewirkte Silberionenkonzentration ist so klein, dass sie gegenüber der zugesetzten Silberionenmenge vernachlässigt werden kann.*

$$[\text{Ag}^+] = 2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) + 0,01 \approx 0,01 \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$K_L = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01^2 \cdot c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = \underline{\underline{4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L Ag}_2\text{CrO}_4}}$$

Aus den obigen Berechnungen ist zu ersehen, dass der Zusatz von gleichnamigen Ionen zur Herabsetzung der Löslichkeit um so wirksamer ist, je öfter diese im schwer löslichen Salzmolekül enthalten sind.

Die Ergebnisse bei Punkt b) und c) dürfen nur als grobe Richtwerte betrachtet werden. Wegen der in 0,01-molaren Lösungen vorhandenen Ionenstärke ist durch die deutlich unter 1,0 liegenden Aktivitätskoeffizienten eine mehrfach höhere Löslichkeit zu erwarten! Zur genaueren Berechnung müsste man alle oben eingesetzten Ionenkonzentrationen mit den jeweiligen vorher ermittelten Aktivitätskoeffizienten multiplizieren. (Siehe Beispiel auf der vorherigen Seite!)

Beispiel: Vorhanden ist 1 Liter einer  $1 \cdot 10^{-4}$ -molaren NaCl-Lösung.  $\Rightarrow [Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L  
 $K_L(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Wieviel Niederschlag fällt aus bei Zusatz von

a)  $5,0 \cdot 10^{-7}$  mol  $AgNO_3 \Rightarrow [Ag^+] = 5,0 \cdot 10^{-7}$  mol/L

b)  $5,0 \cdot 10^{-6}$  mol  $AgNO_3 \Rightarrow [Ag^+] = 5,0 \cdot 10^{-6}$  mol/L

zu a) *Zur Kontrolle bildet man das Ionenprodukt der in der Lösung vorhandenen Silber- bzw. Chloridionenkonzentrationen. Nur wenn dieses größer ist als das Löslichkeitsprodukt fällt Niederschlag aus:*

$$\text{Ionenprodukt} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 5,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Das ist kleiner als  $K_L(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ ! Es fällt daher kein AgCl-Niederschlag aus!

zu b) In diesem Fall beträgt das Ionenprodukt:  $5,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 5,0 \cdot 10^{-10}$  mol/L  
 Dieser Wert ist größer als  $K_L(AgCl) \Rightarrow$  es fällt etwas AgCl-Niederschlag aus!

*Zur Berechnung der ausfallenden Menge x (in mol/L AgCl) dient folgende Überlegung: Es fällt so viel AgCl-Niederschlag aus, bis das Produkt aus der verbleibenden  $[Ag^+]$  und  $[Cl^-]$  dem  $K_L$  entspricht.*

Man trifft folgende Festlegungen:

ausfallende Menge AgCl: x (in mol/L)

gelöst bleibende Mengen:  $c_{0Ag^+} - x$  bzw.  $c_{0Cl^-} - x$  (diese sind nicht gleich!)

Das Produkt aus beiden muss  $K_L$  ergeben!

das ergibt die Gleichung:  $[c_{0Ag^+} - x] \cdot [c_{0Cl^-} - x] = 1,6 \cdot 10^{-10}$

ausmultiplizieren:  $c_{0Ag^+} \cdot c_{0Cl^-} - c_{0Ag^+} \cdot x - c_{0Cl^-} \cdot x + x^2 = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Zahlen einsetzen:  $5,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-6}x - 1,0 \cdot 10^{-4}x + x^2 = 1,6 \cdot 10^{-10}$

ausmultiplizieren:  $5,0 \cdot 10^{-10} - 1,05 \cdot 10^{-4}x + x^2 = 1,6 \cdot 10^{-10}$

bilden der expliziten Form:  $x^2 - 1,05 \cdot 10^{-4}x + 5 \cdot 10^{-10} - 1,6 \cdot 10^{-10} = 0$

zusammenfassen:  $x^2 - \underbrace{1,05 \cdot 10^{-4}}_p x + \underbrace{3,4 \cdot 10^{-10}}_q = 0$

Die Lösung erfolgt wie bei quadratischen Gleichungen üblich:

$$x_{1,2} = \frac{1,05 \cdot 10^{-4}}{2} \pm \sqrt{\frac{(1,05 \cdot 10^{-4})^2}{4} - 3,4 \cdot 10^{-10}}$$

( $x_1 = 1,02 \cdot 10^{-4}$  mol/L) *Ist unsinnig, weil mehr als Silber zugesetzt wurde!*

$x_2 = 3,34 \cdot 10^{-6}$  mol/L AgCl fallen aus

In der Lösung verbleiben:

$$[Ag^+] = 5,0 \cdot 10^{-6} - 3,34 \cdot 10^{-6} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} - 3,34 \cdot 10^{-6} = 9,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

## Gasgesetze

Avogadro stellte bereits 1811 fest, dass unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen in gleichen Volumina verschiedener Gase immer gleich viele Moleküle enthalten sind.

Vom Österreicher Loschmidt wurde 1865 diese Anzahl für Normalbedingungen bei Gasen (also bei 0 °C und 1,0133 Bar) für alle Gase festgestellt.

Diese **Loschmidt'sche Zahl** beträgt  $2,687 \cdot 10^{19}$  Teilchen/cm<sup>3</sup>.

Da auch die Einheit der Stoffmenge, das Mol eine gewisse Teilchenzahl festlegt ( $6,022 \cdot 10^{23}$  ... die Avogadro'sche Zahl), lässt sich leicht das Volumen von 1 mol Gas bei Normalbedingungen berechnen. Dieses sogenannte **molare Volumen für ideale Gase** beträgt bei Normbedingungen:

$$\frac{6,022 \cdot 10^{23}}{2,687 \cdot 10^{19}} = 22\,414 \text{ cm}^3/\text{mol} \dots 22,414 \text{ L/mol}$$

Da uns die molare Masse M die Masse von einem Mol des Gases angibt, lässt sich mit dem Molvolumen die Dichte eines Gases unter Normbedingungen berechnen:

Z.B.:

$$\text{N}_2 \dots M = 28,0 \text{ g/mol} \Rightarrow d = 28,0/22,4 = 1,25 \text{ g/L}$$

$$\text{H}_2 \dots M = 2,02 \text{ g/mol} \Rightarrow d = 2,02/22,4 = 0,090 \text{ g/L}$$

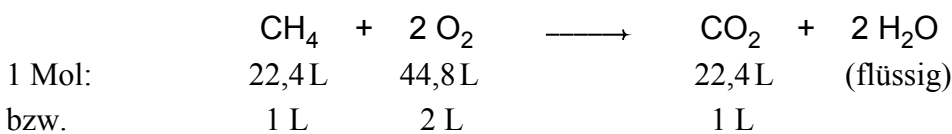
$$\text{CO}_2 \dots M = 44,0 \text{ g/mol} \Rightarrow d = 44,0/22,4 = 1,96 \text{ g/L}$$

$$\text{CH}_4 \dots M = 16,0 \text{ g/mol} \Rightarrow d = 16,0/22,4 = 0,714 \text{ g/L}$$

Weitere Folgerungen:

Da in gleichen Volumina verschiedener Gase gleich viele Moleküle enthalten sind, verhalten sich bei Gasreaktionen die Volumina der Ausgangs- und Endprodukte wie die in der Reaktionsgleichung angegebenen Molekülzahlen.

Z.B. Verbrennung von Methan (Volumen auf 0 °C umgerechnet):



Es ergeben sich also stets relativ einfache Zahlenverhältnisse!

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Feststoffen hängt das Volumen einer gegebenen Gasmenge sehr stark von Druck und Temperatur ab.

Die beiden Physiker **Robert Boyle** und **Edme Mariotte** fanden (voneinander unabhängig!) bereits 1664 bzw. 1676 einen einfachen Zusammenhang:

$$p \cdot V = \text{konstant}$$

Wird also eine bestimmte Gasmenge auf die Hälfte oder 1/10 ihres Volumens zusammengedrückt, so steigt der Druck im Gasinneren auf das Doppelte bzw. das 10-fache an.

Will man eine gewisse Gasmenge angeben, so muss man daher entweder Volumen und Druck oder aber die Masse des Gases angeben.

Erläuterungen:

In Gasen beträgt das Volumen aller darin enthaltenen Teilchen nur  $1/1000 - 1/10000$  des vom Gas eingenommenen Volumens. (*1 mol Wasser . . . 18 mL Wasser hätte als ideales Gas gerechnet 22,4 Liter. Die Differenz  $22,4L - 18mL$  ist leerer Raum!*)

Das Entstehen des Gasdrucks lässt sich einfach als die Summe aller Teilchenstöße pro Flächeneinheit erklären. Vermindert man beim Zusammendrücken das Volumen ohne die Teilchenzahl zu verringern, so steigt im umgekehrten Ausmaß die Zahl der Stöße. (Die Geschwindigkeit der Teilchen und damit der pro Stoß übertragene Impuls ( $= m \cdot v$ ) ändern sich bei konstanter Temperatur ja nicht!)

**Einfluss der Temperatur**

Die Temperatur bzw. Wärme eines Stoffes ist eine Energieform die im Stoff gespeichert ist. Die Speicherung erfolgt dabei in Form von kinetischer Energie der kleinsten Teilchen.

Bei Feststoffen schwingen Atome, Moleküle oder Molekülgruppen um ein Schwingungszentrum (dem Gitterplatz in einem Kristall). Je heftiger dieses Schwingen, desto mehr Energie ist gespeichert, desto höher ist die Temperatur.

Mit sinkender Temperatur verringert sich das Schwingen, bis die Teilchen bei der tiefsten überhaupt möglichen Temperatur ganz zum Stillstand kommen.

Man spricht vom **absoluten Nullpunkt** . . .  $-273,15^\circ\text{C}$  (bzw. 0 Kelvin).

Eine tiefere Temperatur ist daher nicht möglich, es gibt keine negativen Werte auf der Kelvin-Skala bei der Angabe von absoluten Temperaturen!

Bei Temperatursteigerung reicht die Schwingungsenergie schließlich aus das Kristallgitter zu zerstören. Dabei wird Energie aufgenommen ("Schmelzwärme") ohne dass die Temperatur steigt. Die Teilchen bewegen sich mit zitternder Bewegung innerhalb der Flüssigkeit fort.

Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die kinetische Energie der Flüssigkeitsteilchen und immer mehr sind in der Lage die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit zu überwinden und aus der Oberfläche in den Gasraum überzutreten (verdunsten, verdampfen). Am Siedepunkt der Flüssigkeit ist das allen Teilchen möglich. Die zugeführte Wärmeenergie dient der Überwindung der Kohäsionskräfte der Flüssigkeit und nicht der Temperatursteigerung (Verdampfungswärme). Die Temperatur bleibt (bei einheitlichen Substanzen) konstant bis sie vollständig verdampft ist.

Mit steigender Gastemperatur nimmt die Teilchengeschwindigkeit zu. Sie fliegen geradlinig bis sie mit einem anderen Teilchen (oder der Gefäßwand) zusammenstoßen. Die freie Weglänge (von Zusammenstoß zu Zusammenstoß) ist allerdings recht kurz. Bei Normalbedingungen beträgt sie ca.  $2 \cdot 10^{-5}$  cm bzw.  $10^8 - 10^{11}$  Zusammenstöße pro Sekunde und Teilchen.

Die mit steigender Gastemperatur zunehmende Teilchengeschwindigkeit wirkt sich in zweifacher Weise aus:

- bei unverändertem Volumen steigt die Anzahl der Stöße an die Gefäßwand
- es wird pro Stoß ein höherer Impuls übertragen

Beides führt makroskopisch zu einer **Druckzunahme mit steigender Temperatur**.

Die **mittlere Geschwindigkeit der Teilchen** hängt außer von der Temperatur auch von ihrer Masse ab, weil alle Teilchen in einem Raum sowohl den gleichen Impuls ( $= m \cdot v$ ) als auch die gleiche mittlere Energie ( $= m \cdot v^2/2$ ) besitzen müssen (Energiegleichverteilungsgesetz). Für das Verhältnis der Teilchengeschwindigkeiten in Abhängigkeit von ihren Massen ergibt sich:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Einige Beispiele für Teilchengeschwindigkeiten bei 0°C:

$$\begin{array}{lll} \text{H}_2 \dots 1503 \text{ m/s} & \text{N}_2 \dots 401 \text{ m/s} & \text{Cl}_2 \dots 253 \text{ m/s} \\ \text{He} \dots 1066 \text{ m/s} & \text{O}_2 \dots 377 \text{ m/s} & \end{array}$$

Der französische Physiker **Louis Gay-Lussac** fand schon 1802 das erste Gesetz über die Temperaturabhängigkeit des Gasdruckes bzw. des Gasvolumens:

"Jedes Gas dehnt sich bei einer Temperatursteigerung von 1°C bei konstantem Druck um 1/273 seines Volumens bei 0°C aus. Hält man das Volumen konstant, dann ändert sich im gleichen Ausmaß der Druck."

Heute weiß man, dass die Temperatursteigerung eines Gases von 0°C auf 1°C 1/273 seiner absoluten Temperatur ist.

Mit Einführung der absoluten Temperatur T lassen sich die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac zu einer einfachen Beziehung zusammenfassen:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konstant}$$

Der Wert dieser Konstante wurde als das Produkt der vorhandenen Anzahl der Mole n des Gases und einer Konstanten R festgestellt. Durch einsetzen erhält man:

$$\boxed{\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R} \quad \text{oder} \quad \boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

Das ist die **Zustandsgleichung für Ideale Gase** bzw. das **Gasgesetz**.

Die Konstante R nennt man **Universelle Gaskonstante**, sie hat den Wert 8,31441 J/K · mol.

Mit diesem Gasgesetz lässt sich für eine gegebene Menge Gas deren Druck oder ihr Volumen für jede gewünschte Temperatur berechnen. Weiters lassen sich Druck-, Volumen- und Temperaturverhältnisse auf beliebige andere Werte umrechnen.

Beispiel: Volumen von 1 mol ideales Gas bei Normalbedingungen für Gase?  
Temperatur: 0°C ... 273,15 Kelvin Druck: 1,01325 Bar ... 101325 Pascal

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \cdot 8,31441 \cdot 273,15}{101325} = \underline{\underline{0,0224138 \text{ m}^3}} \dots \underline{\underline{22,4138 \text{ L}}}$$

Diesen Zahlenwert von 22,414 L ist wieder das bereits bekannte **molare Volumen eines idealen Gases** im Normalzustand.

Beispiel: 10 g Methangas befinden sich in einer Stahlflasche mit 10 L Volumen.  
Welcher Druck herrscht in der Flasche bei 20 °C?  $M(\text{CH}_4) = 16,0 \text{ g/mol}$

*Vor dem Einsetzen in die entsprechend umgeformte Gasgleichung vergesse man nicht alle angegebenen Zahlen in die richtigen Größen mit den entsprechenden SI-Einheiten umzurechnen!*

$$n(\text{CH}_4) = m/M = 10/16,0 = 0,625 \text{ mol} \quad 10 \text{ L} \dots 0,01 \text{ m}^3 \quad 20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K}$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,625 \cdot 8,3144 \cdot 293,15}{0,01} = \underline{\underline{152335 \text{ Pa}}} \dots \underline{\underline{1,52 \text{ Bar}}}$$

Beispiel: Die obige Stahlflasche mit dem Methan erwärmt sich in der Sonne auf 60 °C.  
Welcher Druck herrscht dann im Inneren?  $60^\circ\text{C} \triangleq 333,15 \text{ K}$

*Zur Berechnung braucht man nicht die ganze Gasgleichung!*

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst.} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{1,52 \cdot 333,15}{293,15} = \underline{\underline{1,73 \text{ Bar}}}$$

Beispiel: Wieviele Liter Sauerstoffgas kann man bei 20 °C aus einer gefüllten 40-L-Stahlflasche ausströmen lassen (Umgebungsdruck 1 Bar), wenn ihr Manometer 150 Bar Überdruck anzeigt? Wieviele Gramm Sauerstoff sind das?  $M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g/mol}$

*Zuerst alle angegebenen Zahlen in die richtigen Größen mit den entsprechenden SI-Einheiten umrechnen:*

$$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K} \quad 40 \text{ L} \dots 0,04 \text{ m}^3 \quad 1 \text{ Bar} \dots 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad 150 \text{ Bar} \dots 1,5 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

*Zur Berechnung der ersten Frage genügt das Gesetz von Boyle und Mariotte:*

$$p \cdot V = \text{konst.} \Rightarrow p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{1,5 \cdot 10^7 \cdot 0,04}{1 \cdot 10^5} = \underline{\underline{6,00 \text{ m}^3}}$$

*Zur Berechnung der zweiten Frage setzt man in die entsprechend umgeformte Gasgleichung ein:*

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,5 \cdot 10^7 \cdot 0,04}{8,314 \cdot 293,15} = \underline{\underline{246,2 \text{ mol O}_2}}$$

$$m(\text{O}_2) = n \cdot M = 246,2 \cdot 32,0 = \underline{\underline{7878 \text{ g O}_2}}$$

Alle diese Gesetzmäßigkeiten gelten streng nur bei sogenannten **idealen Gasen**, die es genau genommen nicht gibt. Bei **realen Gasen** kommt es zu mehr oder weniger starken Abweichungen von diesen einfach errechneten Werten.

Unter einem **idealen Gas** versteht man, dass die Gasmoleküle punktförmig sind, d.h. kein Eigenvolumen im Raum beanspruchen und dass auch keinerlei Kräfte zwischen den Teilchen wirken.

Diese Anforderung wird um so eher erfüllt, je weiter sich das Gas vom Kondensationspunkt (= Siedepunkt der entsprechenden Flüssigkeit) entfernt befindet. 150 – 200 °C oberhalb dieses Punktes (bei den jeweiligen Druckverhältnissen!) kann man die meisten Gase bei Berechnungen mit genügender Genauigkeit wie ideal behandeln.

Wie weit sich ein Gas vom idealen Verhalten entfernt befindet, lässt sich aus der Abweichung seines wirklichen molaren Volumens vom molaren Volumen eines idealen Gases bei den jeweiligen Druck- und Temperaturverhältnissen abschätzen:

Beispiele für Molvolumina (in L/mol) bei Normbedingungen:

ideal	22,41	He	22,43	O <sub>2</sub>	22,39	Cl <sub>2</sub>	22,06
H <sub>2</sub>	22,44	N <sub>2</sub>	22,40	CH <sub>4</sub>	22,38	NH <sub>3</sub>	22,08

Man beachte, dass die Werte bei H<sub>2</sub> und He sogar über dem Idealwert liegen, dass die Abweichungen bei Cl<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> aber nicht mehr vernachlässigt werden sollten.

Eine technisch wichtige Erscheinung aus dem **nichtidealen Verhalten** realer Gase zeigt sich in einer Wärmetönung, welche beim Komprimieren bzw. beim Expandieren auftritt. Diese Erscheinung nennt man den **Joule-Thomson-Effekt**.

Die Begründung für diese Erscheinung liegt darin, dass bei der Volumenänderung Arbeit gegen die gegenseitigen Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Gasteilchen aufgewendet werden muss. Die nötige Energie dazu wird der inneren Energie des Gases entnommen, die Temperatur ändert sich.

Die meisten Gase erwärmen sich beim Komprimieren und kühlen sich beim Entspannen ab. Praktische Anwendungen dafür sind das Linde-Verfahren zur Gasverflüssigung und auch der CO<sub>2</sub>-Schnee-Feuerlöscher. (Das CO<sub>2</sub>-Gas kühlt sich beim Ausströmen von Raumtemperatur auf unter –80 °C ab und wird dabei fest!)

Der Joule-Thomson-Effekt wird mit sinkender Temperatur stärker und mit steigender Temperatur geringer. Es gibt für jedes Gas daher eine Grenztemperatur, bei welcher er null wird.

Diese Temperatur nennt man die **Inversionstemperatur** des Gases ( $T_i$ ). Sie ist etwas abhängig vom herrschenden Druck. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer **Umkehr des J.-T.-Effekts**, d.h. zu einer Erwärmung beim Expandieren.

Die  $T_i$  der meisten Gase liegt relativ hoch (z.B. Luft 750 bis 970 K  $\Delta$   $\approx$  480 bis 700 °C). Ausnahmen bilden allerdings H<sub>2</sub> ( $T_i$  : 220 bis 193 K  $\Delta$  –53 bis –80 °C) und He ( $T_i$  : 43 bis 23 K  $\Delta$  –230 bis –250 °C). Will man diese Gase nach dem Linde-Verfahren verflüssigen, so muss man sie vorher mit anderen Methoden deutlich unter diese Temperaturen abkühlen.

**Achtung:** Beim Ausströmen von komprimiertem H<sub>2</sub>-Gas besteht die **Gefahr der Selbstentzündung!**

Je tiefer die Temperatur und je höher der herrschende Druck ist, d.h. je kleiner das Molvolumen ist, desto weniger darf das Eigenvolumen der Gasmoleküle und auch die Wechselwirkungskraft zwischen ihnen unberücksichtigt bleiben.

Nach **van der Waals** lässt sich die Gasgleichung für ideale Gase durch Einführung von Korrekturgliedern auch auf reale Gase anwenden:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{für 1 Mol Gas}$$

Die van der Waals'schen Konstanten für die wichtigsten Stoffe sind in Tabellen zu finden.

Ihre Größenordnungen:      a:  $0,1 - 3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$       b:  $3 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$

z.B.:	CO <sub>2</sub>	a = 0,3647	b = $4,27 \cdot 10^{-5}$
	H <sub>2</sub> O	a = 0,551	b = $3,04 \cdot 10^{-5}$
	Ether	a = 1,765	b = $1,344 \cdot 10^{-4}$

$a/V^2$  ... Korrekturfaktor für Anziehungskräfte der Teilchen untereinander, welche den Druck nach außen verringern.

b ... "versperres Volumen" (pro Mol) = vierfaches Volumen der Gasteilchen pro Mol (die Mittelpunkte zweier Teilchen können sich höchstens auf  $2r$  nähern!)

### Kritische Temperatur

Erwärmt man eine Flüssigkeit in einem geschlossenem Gefäß, so verdampft sie teilweise, und jeweils der Temperatur entsprechend steigt der Dampfdruck im Gefäß oberhalb der Flüssigkeit.

Durch die Wärmeausdehnung sinkt die Dichte der Flüssigkeit, während mit Zunahme von Temperatur und Druck die Dichte des Dampfes steigt. Es wird schließlich eine Temperatur erreicht, bei der die Dichte beider Phasen gleich ist. Auch viele andere physikalische Eigenschaften werden gleich. Weil das auch den Brechungsindex betrifft, verschwindet die vorher sichtbare Grenzfläche. Diese Temperatur nennt man die **kritische Temperatur** ( $T_{kr}$ ) des Stoffes. Gase oberhalb der kritischen Temperatur lassen sich auch durch noch so hohe Drücke nicht verflüssigen. Den bei dieser Temperatur in einem geschlossenen Gefäß herrschenden Druck nennt man den **kritischen Druck** ( $p_{kr}$ ), das Volumen eines Mols unter diesen Bedingungen nennt man das **kritische Molvolumen** ( $V_{kr}$ ). Einige Beispiele für kritische Daten:

H <sub>2</sub>	$T_{kr}: -240^\circ\text{C}$	$p_{kr}: 221 \text{ Bar}$	NH <sub>3</sub>	$T_{kr}: +132^\circ\text{C}$	$p_{kr}: 113 \text{ Bar}$
Luft	$-141^\circ\text{C}$	34 Bar	Cl <sub>2</sub>	$+144^\circ\text{C}$	77 Bar
CH <sub>4</sub>	$-83^\circ\text{C}$	46 Bar	SO <sub>2</sub>	$+157^\circ\text{C}$	79 Bar
CO <sub>2</sub>	$+31^\circ\text{C}$	74 Bar	H <sub>2</sub> O	$+374^\circ\text{C}$	221 Bar
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$+97^\circ\text{C}$	42 Bar			

Zusammenhänge der kritischen Daten mit den Korrekturgliedern nach van der Waals:

$$T_{kr} = \frac{8a}{27R \cdot b} \quad p_{kr} = \frac{a}{27b^2} \quad V_{kr} = 3b \quad a = 3p_{kr} \cdot V_{kr}^2 \quad b = \frac{V_{kr}}{3}$$



# Übungsbeispiele

## Einleitung

Bei der praktischen Berechnung von stöchiometrischen Aufgabenstellungen beachte man die folgenden Regeln:

Wenn nur irgendwie möglich rechnet man mit Stoffmengen und nur selten mit Massen. (Man nütze die Vorteile von teilchenzahlbezogenen Mengenangaben, weil sich dabei meist sehr einfache Zahlenverhältnisse ergeben!) Bei fast allen Berechnungen wird man daher Angaben in g, g/L usw. mittels der molaren Massen in die entsprechenden Mengenangaben in mol, mol/L usw. umrechnen. Erst als letzten Schritt rechnet man falls nötig wieder in die entsprechenden massebezogenen Ergebnisse um.

Um das Schreiben vieler Nullen zu vermeiden benutze man die üblichen Vorsilben bei den verwendeten Einheiten wie Mega-, Kilo-, Milli-, Mikro- usw.

Man nütze auch die sich dadurch ergebende einfache Umrechnung auf wesentlich andere Größenordnungen. (Z.B. bei Konzentrationen:  $x \text{ mol/L} = x \text{ mmol/mL} = x \text{ }\mu\text{mol}/\mu\text{L}$ )

Bei sehr großen oder kleinen Zahlenwerten benütze man die wissenschaftliche Schreibweise mit Zehnerpotenzen (z.B.  $1,234 \cdot 10^{-5}$ ).

Angaben die nicht im SI-System erfolgen, sollte man diese sofort in die entsprechenden SI-Einheiten umrechnen! Besonders wichtig ist das bei Temperaturen mit denen gerechnet wird ( $^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Kelvin}$ ) und bei Druckangaben ( $\text{Bar} \rightarrow \text{Pascal}$ ). Bei Gasberechnungen müssen meist  $\text{m}^3$  und nicht Liter eingesetzt werden!

Das Endergebnis wird auf eine sinnvolle Genauigkeit gerundet. (Maximal eine signifikante Stelle mehr, als die ungenaueste zum Rechnen benützte Zahlenangabe besitzt!) Gerundet wird aber im Verlauf der Berechnung nur einmal, und zwar als letzter Schritt! Man nütze die Speicher der modernen Rechner für Zwischenergebnisse!

Vor Beginn einer Berechnung analysiere man die Aufgabe und überlege, um welches Problem es sich handelt bzw. "welches Kapitel dafür zuständig ist" (Gleichgewichtsberechnung, pH einer starken oder schwachen Säure bzw. Base, Puffermischung, Hydrolyse, Löslichkeitsprodukt, Gasgesetz usw.).

Beim Rechengang halte man Ordnung! Jedes Zwischenergebnis wird mit der richtigen Einheit versehen. Kann man keine Einheit angeben, dann ist das Zwischenergebnis meist unsinnig!

Die folgenden Rechenbeispiele sind absichtlich bunt gemischt, um jedesmal erneut das Erkennen der Problemstellung zu erfordern. Fünf- oder zehnmal in Serie ein gleichartiges Beispiel nur mit anderen Zahlen zu berechnen führt nur zur Mechanisierung des Rechenablaufs, fördert aber nicht das wichtige Analysieren der Problemstellung.

Beispiel: Vorhanden ist 0,2-molare Essigsäure. Man berechne  $[H^+]$ ,  $[Ac^-]$  und  $[HAc]$  in der Lösung.  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$

01

Ergebnis:  $[H^+] = [Ac^-] = 1,87 \text{ mmol/L}$   $[HAc] = 198 \text{ mmol/L}$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer verdünnten HCl mit  $\beta(HCl) = 1,0 \text{ g/L}$

02

Diss.grad  $\alpha = 97\%$   $M(HCl) = 36,46 \text{ g/mol}$

Ergebnis:  $pH = 1,58$

Beispiel: Welchen pH-Wert besitzt eine Natronlauge mit  $\beta(NaOH) = 2 \text{ g/L}$

03

Diss.grad  $\alpha = 92\%$   $M(NaOH) = 40,00 \text{ g/mol}$

Ergebnis:  $pH = 12,66$

Beispiel: Man berechne den pH-Wert einer verd. Essigsäure mit  $\beta(HAc) = 1 \text{ g/L}$ .

04

$K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $M(HAc) = 60,05 \text{ g/mol}$

Ergebnis:  $pH = 3,27$

Beispiel: 20 Liter reines Methan bei Raumbedingung ( $20^\circ\text{C}$ ; 1,013 Bar) werden mit Sauerstoff vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt. Wieviele Liter Sauerstoff (als reiner  $\text{O}_2$  bei Raumbedingung berechnet) sind dazu nötig?

05

$M(\text{CH}_4) = 16,04 \text{ g/mol}$   $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Ergebnis: 40 Liter reiner Sauerstoff

Beispiel: Chloressigsäure besitzt die Diss.konstante  $1,50 \cdot 10^{-3}$ . Wie groß ist die Basenkonstante  $K_B$  des zugehörigen Chloracetatanions.

06

Ergebnis:  $K_B = 1,67 \cdot 10^{-12}$

Beispiel: 10 mL konz. Ameisensäure (Dichte  $\rho = 1,22 \text{ g/mL}$ ) werden auf 50 Liter verdünnt. Man berechne den pH-Wert der Lösung!  $M(\text{HCOOH}) = 46,02 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,77 \cdot 10^{-4}$

07

Ergebnis:  $pH = 3,05$

Beispiel: a) 1 Liter Eisessig wird mit Wasser auf 100 Liter verdünnt. Welchen pH-Wert wird man in dieser Mischung messen?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $\rho(HAc) = 1,06 \text{ g/mL}$

08

b) Dann werden noch 1 kg Na-Acetat zugesetzt. Welcher pH-Wert ergibt sich dadurch?

$M(HAc) = 60,05 \text{ g/mol}$   $M(NaAc) = 82,05 \text{ g/mol}$

Ergebnisse: a)  $pH = 2,75$  b)  $pH = 4,59$

Beispiel: Eine Lösung enthält 0,06 mol/L Magnesiumsulfat und 0,08 mol/L Zinkchlorid. Man berechne die Aktivität der Zinkionen!

09

Ergebnis:  $f_a(\text{Zn}^{2+}) = 0,288$   $a(\text{Zn}^{2+}) = 0,0231 \text{ mol/L}$

Beispiel: In einen 1-Liter-Messkolben werden 16,0 g konzentrierte Essigsäure eingewogen und nach dem Verdünnen mit etwas Wasser noch 6,0 g NaOH zugesetzt.

10

- a) Welchen pH-Wert hat die Lösung nach dem Auffüllen und Durchmischen?  
 b) Welchen pH-Wert hätte die Lösung, wenn man die gleichen Mengen in einen 500-mL-Messkolben eingewogen hätte?

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol} \quad M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol} \quad K_S(\text{HAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Ergebnisse:  $\text{pH} = 4,86$

Beispiel: Die 1-molare Chloressigsäure dissoziiert zu 3,80 %.

11

Zu wieviel Prozent dissoziiert sie in 0,2-molarer Lösung?

Ergebnis: 8,30 %

Beispiel: Gegeben ist eine Lösung mit 10 g/L Na-Acetat.  $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$

12

- a) Welchen pH-Wert hat diese Lösung?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   
 b) 500 mL der Lösung werden mit 10 mL 2-molarer HCl versetzt.  
 Welcher pH-Wert stellt sich dadurch ein?

Ergebnis: a)  $\text{pH} = 8,92$     b)  $\text{pH} = 5,07$

Beispiel: Ein PKW-Reifen mit einem Überdruck von 1,80 Bar bei Raumbedingung (20 °C; 1,013 Bar) erwärmt sich bei schneller Fahrt auf 60 °C. Welcher Reifendruck ist zu messen, wenn man das Volumen als konstant annimmt?

13

Ergebnis: 2,18 Bar

Beispiel: 35 mL konz. Ammoniaklösung werden mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Wieviel Ammoniumchlorid muss zugesetzt werden, um einen pH-Wert von 10,0 einzustellen?

14

$$w(\text{NH}_3) = 25 \% \quad \rho(\text{NH}_3) = 0,910 \text{ g/mL} \quad M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}$$

$$K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol}$$

Ergebnis: 4,40 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Beispiel: Man berechne den Aktivitätskoeffizienten und die Aktivität für das Fluoridion in einer Lösung mit 0,002 mol/L KF, 0,2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,2 mol/L NaAc.

15

Ergebnis:  $f_a(\text{F}^-) = 0,762$      $a(\text{F}^-) = 0,00152 \text{ mol/L}$

Beispiel: Vorhanden ist eine Lösung mit 0,1 mol/L Kaliumhydrogenphthalat.

16

Wieviele mL 1-molare NaOH muss man dieser pro Liter zusetzen, um den pH-Wert auf 5,2 einzustellen? Phthalsäure:  $K_{S1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$      $K_{S2} = 3,8 \cdot 10^{-6}$

Ergebnis: 37,6 mL 1-molare NaOH-Lösung

Beispiel: Vorhanden sind zwei Lösungen:

17

Lsg. a: 30 mL/L konz.  $\text{NH}_3$   $w(\text{NH}_3) = 25\%$   $\rho(\text{NH}_3) = 0,910 \text{ g/mL}$

Lsg. b: 5 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol}$

$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}$   $K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Zu berechnen ist: a) Welchen pH-Wert hat Lösung a ?

b) Welchen pH-Wert hat Lösung b ?

c) Welchen pH-Wert hat die Mischung aus je 100 mL Lsg. a + b ?

Ergebnisse: a) pH = 11,42 b) pH = 5,14 c) pH = 9,88

Beispiel: In einer Edelstahlwanne werden 800 Liter Wasser mit 500 mL Natronlauge versetzt.

18

$w(\text{NaOH}) = 30\%$ ,  $\rho = 1,33 \text{ g/mL}$   $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$

a) Welchen pH-Wert kann man messen wenn man einen Diss.grad von 98 % annimmt.

b) Durch Zusatz von 60%iger Essigsäure ( $\rho = 1,05 \text{ g/mL}$ ) soll ein pH-Wert von 4,0 eingestellt werden. Wieviele mL sind dazu nötig?

$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Ergebnisse: a) pH = 11,79 b) 3177 mL HAc 60%ig

Beispiel: Man stellt eine Lösung von 3,5 g/L Ameisensäure her.

19

a) Welchen pH-Wert wird man in dieser Lösung messen?

b) Welchen pH-Wert besitzt die Lösung, wenn man auch noch 2 g/L Soda zusetzt?

$M(\text{HCOOH}) = 46,02 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,77 \cdot 10^{-4}$   $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol}$

Ergebnisse: a) pH = 2,45 b) pH = 3,75

Beispiel: 50 Liter Chlorwasserstoffgas werden bei Raumbedingung (20 °C; 1,013 Bar) durch einleiten in 1 kg Wasser gelöst. Wieviel prozentig ist die entstehende Salzsäure?

20

$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Ergebnis: 7,04%ig an HCl

Beispiel: Aus einer Lösung mit 1,00 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  soll durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  eine Pufferlösung mit pH 7,00 hergestellt werden. Wieviel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  muss man zusetzen?

21

$M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$   $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 141,96 \text{ g/mol}$

$K_{S1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$   $K_{S2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$   $K_{S3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$

Ergebnis: 0,650 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Beispiel: Vorhanden sind 100 Liter verd. Essigsäure mit einem pH-Wert von 3,00.

22

a) Wieviel Essigsäure ist in der Lösung?

b) Wieviele Gramm NaOH muss man zusetzen, um einen pH-Wert 5,0 einzustellen?

$K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$

Ergebnisse: a) 341,2 g HAc b) 145 g NaOH

Beispiel: Vorhanden ist ein Liter Lösung mit 50 g Na-Acetat. Man Berechne:

23

- a) Welchen pH-Wert hat diese Lösung? ( $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$ )  
 b) Wieviele mL Eisessig sind nötig, um einen pH-Wert von 5,0 einzustellen?  
 ( $w(\text{HAc}) = 100\%$   $\rho(\text{HAc}) = 1,060 \text{ g/mL}$   $M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$ )  
 c) Wieviele mL konz. HCl ( $w = 36\%$ ,  $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$   $M = 36,46 \text{ g/mol}$ ) muss man zu Lösung nach a) zusetzen, um einen pH-Wert von 4,0 einzustellen?

Ergebnisse: a) pH = 9,27 b) 19,61 mL HAc c) 44,48 mL HCl-Lösung

Beispiel: Eine handelsübliche 20-Liter Druckgasflasche ist mit Sauerstoffgas gefüllt. Der Überdruck bei Raumtemperatur beträgt wie üblich 200 Bar.

24

$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Wieviele Liter Gas, gemessen bei Raumbedingungen ( $20^\circ\text{C}$ ;  $1,013 \text{ Bar}$ ) können der Flasche entnommen werden?

Um wieviel ist die Flasche nach der Entleerung leichter als vorher?

Ergebnisse: 3948 L  $\text{O}_2$ -Gas sind entnehmbar, die Flasche ist um 5,25 kg leichter

Beispiel: Vorhanden sind 500 Liter Ammonchloridlösung mit 1 kg Ammonchlorid.

25

- a) Welchen pH-Wert wird man messen?  
 b) Wieviele Liter konz. Ammoniaklösung ( $\rho = 0,910 \text{ g/mL}$ ,  $w = 25\%$ ) muss man zusetzen, um einen pH-Wert von 9,0 einzustellen?

$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}$   $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol}$   $K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Ergebnisse: a) pH = 5,34 b) 2514 mL  $\text{NH}_3$  25%ig

Beispiel: In 100 mL Lösung befinden sich 2 mL 1-molare HCl. Wieviel Na-Acetat ist nötig, um einen pH-Wert von 5,0 einzustellen?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$

26

Ergebnis: 0,453 g NaAc

Beispiel: In einer handelsüblichen 10-Liter Druckgasflasche mit Stickstoffgas herrscht bei  $20^\circ\text{C}$  ein Druck von 100 Bar. (*Nicht Überdruck!*)

27

- a) Welcher Druck herrscht, wenn die Flasche auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt wird?  
 b) Wieviele Gramm  $\text{N}_2$  muss man ablassen, um den Druck wieder auf 100 Bar zu reduzieren?  $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K}$   $100^\circ\text{C} \triangleq 373,15 \text{ K}$   $100 \text{ Bar} \dots 1,0 \cdot 10^7 \text{ Pa}$   $V = 0,010 \text{ m}^3$

Ergebnisse: a) 127,3 Bar b) 246,4 g  $\text{N}_2$

Beispiel: Aus 0,1-molarer Ameisensäure soll durch Zusatz von Soda eine Pufferlösung mit pH-Wert 3,5 hergestellt werden. Wieviele g/L Soda sind zuzusetzen?

28

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,77 \cdot 10^{-4}$

Ergebnis: 1,903 g Soda

Beispiel: Welchen pH-Wert besitzt eine Mischung aus 5000 mL Wasser, 10 mL konz. Salpetersäure ( $w = 67\%$ ;  $\rho = 1,40 \text{ g/mL}$ ), 20 mL Eisessig ( $\rho = 1,06 \text{ g/mL}$ ) und 20 g Soda.

29

$$M(\text{HNO}_3) = 63,00 \text{ g/mol} \quad M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol} \quad K_S(\text{HAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol}$$

Ergebnis:  $\text{pH} = 5,02$

Beispiel: In einer 1-Liter-Flasche befinden sich 100 g (= 86,9 mL) 30%iges Wasserstoffperoxid. Durch einen vor dem Verschließen zugesetzten Katalysator (z.B. einige mg Braunstein) erfolgt eine vollständige Zersetzung zu Wasser und  $\text{O}_2$ .

30

- Wieviele Gramm Wasser befinden sich danach in der Flasche? Wie groß ist das Gasvolumen in der Flasche?
- Welcher Druck herrscht bei Raumbedingungen ( $20^\circ\text{C}$ ; 1,013 Bar) in der Flasche (Annahme:  $\text{O}_2$  löst sich nicht in der Flüssigkeit)?
- Wieviele Liter  $\text{O}_2$ -Gas bei Raumbedingungen haben sich gebildet?

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol} \quad M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01 \text{ g/mol} \quad M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,998 \text{ g/mL} \quad R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Ergebnisse: a) 85,89 g  $\triangle$  86,07 mL Wasser Gasvolumen in der Flasche: 913,9 mL  
b) 12,77 Bar c) 10,61 Liter

## Lösungen zu den Übungsbeispielen

**Beispiel:** Vorhanden ist 0,2-molare Essigsäure. Man berechne  $[H^+]$ ,  $[Ac^-]$  und  $[HAc]$  in der Lösung.  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$

**01**

Man berechnet durch einsetzen in das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz (Seite 19) zuerst den Dissoziationsgrad für die angegebene analytische Konzentration.

Durch einfache Produkt- bzw. Differenzbildung erhält man dann die drei gefragten wahren Konzentrationen:

$$\alpha = -\frac{K_S}{2c_0} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4c_0^2} + \frac{K_S}{c_0}}$$

$$\alpha(0,2M) = -\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,2} + \sqrt{\frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4 \cdot 0,04} + \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 0,00934 \dots (0,93\%)$$

$$[H^+] = [Ac^-] = c_0 \cdot \alpha = 0,2 \cdot 0,00934 = \underline{0,00187 \text{ mol/L} \dots 1,87 \text{ mmol/L}}$$

$$[HAc] = c_0 \cdot (1 - \alpha) = 0,2 \cdot 0,9907 = \underline{0,198 \text{ mol/L} \dots 198 \text{ mmol/L}}$$

**Beispiel:** Man berechne den pH-Wert einer verdünnten HCl mit  $\beta(HCl) = 1,0 \text{ g/L}$

Diss.grad  $\alpha = 97\%$   $M(HCl) = 36,46 \text{ g/mol}$

**02**

Es handelt sich um eine starke Säure. Man berechnet daher zuerst die Stoffmengenkonzentration. Mit dieser und dem Dissoziationsgrad erhält man die Wasserstoffionenkonzentration. Eine Berücksichtigung der Aktivität ist wegen der starken Verdünnung kaum nötig:

$$n(HCl) = \frac{m}{M} = \frac{1}{36,46} = 0,02743 \text{ mol} \Rightarrow c(HCl) = 0,02743 \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = c(HCl) \cdot \alpha = 0,02743 \cdot 0,97 = 0,0266 \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{pH = 1,58}}$$

**Beispiel:** Welchen pH-Wert besitzt eine Natronlauge mit  $\beta(NaOH) = 2 \text{ g/L}$

Diss.grad  $\alpha = 92\%$   $M(NaOH) = 40,00 \text{ g/mol}$

**03**

Da NaOH eine starke Base ist erfolgt die Berechnung wie beim obigen HCl-Beispiel. Man erhält den pOH-Wert, den man abschließend in den pH-Wert umrechnet:

$$n(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{2}{40,00} = 0,0500 \text{ mol} \Rightarrow c(NaOH) = 0,0500 \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = c(NaOH) \cdot \alpha = 0,0500 \cdot 0,92 = 0,046 \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = 1,34$$

$$\underline{\underline{pH = 14,00 - 1,34 = 12,66}}$$

**Beispiel:** Man berechne den pH-Wert einer verd. Essigsäure mit  $\beta(\text{HAc}) = 1 \text{ g/L}$ .

04

$$K_S = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$$

Zuerst: Berechnung von  $c(\text{HAc})$ :

$$n(\text{HAc}) = \frac{m}{M} = \frac{1}{60,05} = 0,01665 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad c(\text{HAc}) = 0,01665 \text{ mol/L}$$

Bei der Essigsäure handelt es sich um eine schwache Säure, daher kommen zur  $[\text{H}^+]$ -Berechnung die entsprechenden Formeln zur Anwendung (siehe Seite 31). Wegen der relativ geringen Konzentration sollte man nicht die vereinfachte Berechnung anwenden um den Fehler gering zu halten:

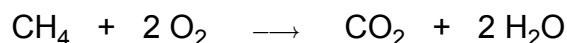
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0} = \\ &= -\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4} + 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01665} = 5,326 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &\Rightarrow \quad \underline{\underline{\text{pH} = 3,27}} \end{aligned}$$

**Beispiel:** 20 Liter reines Methan bei Raumbedingung (20 °C; 1,013 Bar) werden mit Sauerstoff vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt. Wieviele Liter Sauerstoff (als reiner  $\text{O}_2$  bei Raumbedingung berechnet) sind dazu nötig?

05

$$M(\text{CH}_4) = 16,04 \text{ g/mol} \quad M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol} \quad R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Aus der aufzustellenden Reaktionsgleichung ergibt sich das molare Verhältnis der miteinander reagierenden Stoffe. Da beide Gase als ideal anzusehen sind, entspricht das auch den Volumenverhältnissen. Kompliziertere Berechnungen mit Massen oder Gasgleichung wären unsinnig!



$$\Rightarrow n(\text{O}_2) = 2 \cdot n(\text{CH}_4) \quad \Rightarrow \quad 20 \text{ Liter Methan benötigen } \underline{\underline{40 \text{ Liter reinen Sauerstoff}}}$$

**Beispiel:** Chloressigsäure besitzt die Diss.konstante  $1,50 \cdot 10^{-3}$ . Wie groß ist die Basenkonstante  $K_B$  des zugehörigen Chloracetatanions.

06

$$\text{aus } K_W = K_S \cdot K_B \quad \Rightarrow \quad K_B = \frac{K_W}{K_S} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,50 \cdot 10^{-3}} = 1,67 \cdot 10^{-12}$$



**Beispiel:** 10 mL konz. Ameisensäure (Dichte  $\rho = 1,22 \text{ g/mL}$ ) werden auf 50 Liter verdünnt. Man berechne den pH-Wert der Lösung!  $M(\text{HCOOH}) = 46,02 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,77 \cdot 10^{-4}$

07

Man berechnet zuerst die Masse der eingesetzten Ameisensäure, daraus die Stoffmenge und die sich ergebende Konzentration:

$$m(\text{HCOOH}) = \rho \cdot V = 1,22 \cdot 10 = 12,2 \text{ g HCOOH}$$

$$n(\text{HCOOH}) = \frac{m}{M} = \frac{12,2}{46,02} = 0,2651 \text{ mol HCOOH}$$

$$c(\text{HCOOH}) = \frac{n}{V} = \frac{0,2651}{50} = 5,302 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L HCOOH}$$

Bei der Ameisensäure handelt es sich bereits um eine mittelstarke Säure. Da  $K_S$  gegeben ist, verwendet man zur  $[\text{H}^+]$ -Berechnung die entsprechenden Formeln für schwache Säuren (siehe Seite 31), aber nicht die vereinfachte Berechnung:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0} = \\ &= -\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{2} + \sqrt{\frac{(1,77 \cdot 10^{-4})^2}{4} + 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 5,302 \cdot 10^{-3}} = 8,843 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 3,05}} \end{aligned}$$

**Beispiel:** a) 1 Liter Eisessig wird mit Wasser auf 100 Liter verdünnt. Welchen pH-Wert wird man in dieser Mischung messen?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $\rho(\text{HAc}) = 1,06 \text{ g/mL}$

08

b) Dann werden noch 1 kg Na-Acetat zugesetzt. Welcher pH-Wert ergibt sich dadurch?  $M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$

zu a) Dabei handelt es sich um die pH-Berechnung einer verdünnten schwachen Säure. Da die Verdünnung nicht sehr stark ist, kann die vereinfachte Berechnung eingesetzt werden (siehe Seite 31). Zuerst wird aus der angegebenen Volumenmenge die Masse, daraus die Stoffmenge und dann die Konzentration berechnet:

$$m(\text{HAc}) = \rho \cdot V = 1,06 \cdot 1,0 = 1,060 \text{ kg HAc} \dots 1060 \text{ g HAc}$$

$$n(\text{HAc}) = \frac{m}{M} = \frac{1060}{60,05} = 17,65 \text{ mol HAc}$$

$$c(\text{HAc}) = \frac{n}{V} = \frac{17,65}{100} = 0,1765 \text{ mol/L HAc}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot c_{\text{Säure}}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1765} = 1,763 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 2,75}}$$

zu b) Durch den Salzzusatz entsteht eine Puffermischung. Um vom nicht sehr genau bekannten Volumen unabhängig zu sein, rechnet man mit Stoffmengen statt mit Konzentrationen (siehe Seite 34 – 35):

$$n(\text{NaAc}) = \frac{m}{M} = \frac{1000}{82,05} = 12,19 \text{ mol NaAc}$$

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{17,65}{12,19} = 2,549 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 4,59}}$$

**Beispiel:** Eine Lösung enthält 0,06 mol/L Magnesiumsulfat und 0,08 mol/L Zinkchlorid. Man berechne die Aktivität der Zinkionen!

09

Zuerst legt man die wahren Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Ionen fest und berechnet mit  $I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$  die Ionenstärke in der Lösung (Seite 5):

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,06 \text{ mol/L} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,06 \text{ mol/L} \quad [\text{Zn}^{2+}] = 0,08 \text{ mol/L} \quad [\text{Cl}^-] = 0,16 \text{ mol/L}$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (0,06 \cdot 2^2 + 0,06 \cdot 2^2 + 0,08 \cdot 2^2 + 0,16 \cdot 1^2) = 0,48$$

Die ermittelte Ionenstärke setzt man in die Davies-Gleichung ein und erhält so den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ( $z = 2!$ ). Nach dem Entlogarithmieren erhält man den Aktivitätskoeff. der mit  $c(\text{Zn}^{2+})$  multipliziert die gefragte  $a(\text{Zn}^{2+})$  ergibt:

$$\lg f_a(\text{Zn}^{2+}) = -0,509 \cdot 2^2 \left( \frac{\sqrt{0,48}}{1 + \sqrt{0,48}} - 0,3 \cdot 0,48 \right) = -0,5401 \Rightarrow \underline{\underline{f_a(\text{Zn}^{2+}) = 0,288}}$$

$$a(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot f_a(\text{Zn}^{2+}) = 0,08 \cdot 0,288 = \underline{\underline{0,0231 \text{ mol/L}}}$$

**Beispiel:** In einen 1-Liter-Messkolben werden 16,0 g konzentrierte Essigsäure eingewogen und nach dem Verdünnen mit etwas Wasser noch 6,0 g NaOH zugesetzt.

10

- a) Welchen pH-Wert hat die Lösung nach dem Auffüllen und Durchmischen?  
b) Welchen pH-Wert hätte die Lösung, wenn man die gleichen Mengen in einen 500-mL-Messkolben eingewogen hätte?

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol} \quad M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol} \quad K_S(\text{HAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

zu a) *Überlegungen:* Das zugesetzte NaOH wird von der Essigsäure neutralisiert und bildet die gleiche molare Menge Na-Acetat.  $\Rightarrow n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH})$

Die überschüssige Essigsäure bildet mit dem entstandenen Na-Acetat eine saure Puffermischung. Nach der Berechnung der Stoffmengen für Salz und Säure in der Mischung erfolgt die pH-Berechnung durch einsetzen in die Puffergleichung. Um vom nicht genau bekannten Volumen unabhängig zu sein, rechnet man mit Stoffmengen statt mit Konzentrationen (siehe Seite 34 – 35):

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{6,0}{40,00} = 0,1500 \text{ mol NaOH} \Rightarrow n(\text{NaAc}) = 0,1500 \text{ mol}$$

$$n(\text{HAc}) = \frac{m}{M} - n(\text{NaOH}) = \frac{16,0}{60,05} - 0,1500 = 0,1164 \text{ mol (in der Mischung)}$$

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1164}{0,1500} = 1,366 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 4,86}}$$

zu b) *Innerhalb sinnvoller Konzentrationsgrenzen ändert sich der pH-Wert nicht! (Einer der Gründe für die Bezeichnung "Puffer"!)*

$$\Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 4,86}}$$

**Beispiel:** Die 1-molare Chloressigsäure dissoziiert zu 3,80%. Zu wieviel Prozent dissoziiert sie in 0,2-molarer Lösung?

11

Zur Berechnung des Diss.grades der verdünnteren Lösung muss zuerst mit Hilfe des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes (Seite 19) die  $K_S$  der Säure aus dem  $\alpha$ -Wert der 1-molaren Lösung errechnet werden. Mit  $K_S$  kann man dann mit dem entsprechend umgeformten Gesetz  $\alpha$  für jede beliebige andere Konzentration berechnen:

$$K_S = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1 \cdot 0,78^2}{1 - \alpha} = 1,50 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha(0,2M) = -\frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,2} + \sqrt{\frac{(1,50 \cdot 10^{-3})^2}{4 \cdot 0,04} + \frac{1,50 \cdot 10^{-3}}{0,2}} = \underline{\underline{0,0830 \dots (8,30\%)}}$$

**Beispiel:** Gegeben ist eine Lösung mit 10 g/L Na-Acetat.  $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$

12

- a) Welchen pH-Wert hat diese Lösung?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   
 b) 500 mL der Lösung werden mit 10 mL 2-molarer HCl versetzt.  
 Welcher pH-Wert stellt sich dadurch ein?

zu a) Dabei handelt es sich um die Hydrolyse des Na-Salzes einer schwachen Säure. Zuerst berechnet man die Stoffmengenkonzentration und setzt diese in die Gleichung zur Berechnung der Hydrolyse bei Salzen einwertiger Säuren (siehe Seite 39) ein:

$$c(\text{NaAc}) = \frac{\beta}{M} = \frac{10,0}{82,05} = 0,1219 \text{ mol/L NaAc}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_S}{c_{\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1219}} = 1,202 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 8,92}}$$

zu b) Die starke HCl setzt aus dem NaAc die äquivalente Menge HAc frei. Die verbleibende NaAc-Menge ergibt sich aus der ursprünglichen Salzmenge minus der zugesetzten HCl-Menge und bildet eine HAc/NaAc-Puffermischung. Um vom Volumen unabhängig zu werden, rechnet man mit den vorhandenen Stoffmengen.

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 2 \cdot 10 = 20 \text{ mmol} = 0,02 \text{ mol HCl}$$

$$n(\text{HAc}) = n(\text{HCl}) = 0,02 \text{ mol} \quad (\text{in der Puffermischung})$$

$$n(\text{NaAc}) = c \cdot V = 0,1219 \cdot 0,5 = 0,06094 \text{ mol} \quad (\text{in 500 mL Ausgangslösung!})$$

$$n(\text{NaAc}) = 0,06094 - 0,02 = 0,04094 \text{ mol} \quad (\text{in der Puffermischung})$$

Man setzt diese Zahlen in die Puffergleichung ein und löst diese wie üblich:

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,02}{0,04094} = 8,598 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 5,07}}$$

**Beispiel:** Ein PKW-Reifen mit einem Überdruck von 1,80 Bar bei Raumbedingung (20 °C; 1,013 Bar) erwärmt sich bei schneller Fahrt auf 60 °C. Welcher Reifendruck ist zu messen, wenn man das Volumen als konstant annimmt?

13

*Zu bedenken ist, dass der Gasdruck im Reifen der Summe aus Überdruck und Außendruck entspricht. Zur Berechnung genügt hier ein Teil der Gasgleichung ( $p/T = \text{konst.}$ ), weil alles andere unverändert bleibt. Auch das Umrechnen des Drucks in Pascal ist nicht nötig, weil nur die Druckverhältnisse interessieren (sehr wohl aber umrechnen der Temperatur!):*

$$20\text{ °C} \triangleq 293,15\text{ K} \quad 60\text{ °C} \triangleq 333,15\text{ K}$$

$$\text{Gasdruck im Reifen bei } 20\text{ °C: } 1,80 + 1,013 = 2,813\text{ Bar}$$

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst.} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{2,813 \cdot 333,15}{293,15} = 3,197\text{ Bar}$$

$$\text{Gemessener Reifen(über)druck: } 3,197 - 1,013 = \underline{\underline{2,18\text{ Bar}}}$$

**Beispiel:** 35 mL konz. Ammoniaklösung werden mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Wieviel Ammoniumchlorid muss zugesetzt werden, um einen pH-Wert von 10,0 einzustellen?

14

$$w(\text{NH}_3) = 25\% \quad \rho(\text{NH}_3) = 0,910\text{ g/mL} \quad M(\text{NH}_3) = 17,03\text{ g/mol}$$

$$K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49\text{ g/mol}$$

*Zuerst errechnet man aus der angegebenen Ammoniaklösungsmenge die Masse und daraus die Stoffmenge an  $\text{NH}_3$ :*

$$m(\text{NH}_3\text{-Lsg.}) = V \cdot \rho = 35,0 \cdot 0,910 = 31,85\text{ g NH}_3\text{-Lsg.}$$

$$m(\text{NH}_3) = (\text{NH}_3\text{-Lsg.}) \cdot w = 31,85 \cdot 0,25 = 7,963\text{ g NH}_3$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{7,963}{17,03} = 0,4676\text{ mol NH}_3$$

*Mit Hilfe der entsprechend umgeformten Puffergleichung berechnet man dann die Salzmenge die für den gewünschten pH-Wert nötig ist:*

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{pH } 10 \triangleq \text{pOH } 4 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,4676}{1 \cdot 10^{-4}} = 0,0823\text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0823 \cdot 53,49 = \underline{\underline{4,40\text{ g NH}_4\text{Cl}}}$$

**Beispiel:** Man berechne den Aktivitätskoeffizienten und die Aktivität für das Fluoridion in einer Lösung mit 0,002 mol/L KF, 0,2 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,2 mol/L NaAc.

15

Zuerst legt man die wahren Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Ionen fest und berechnet mit  $I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$  die Ionenstärke in der Lösung (Seite 5):

$$[K^+] = 0,002 \text{ mol/L} \quad [F^-] = 0,002 \text{ mol/L} \quad [Na^+] = 2 \cdot 0,2 + 0,2 = 0,6 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0,2 \text{ mol/L} \quad [Ac^-] = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot 1^2 + 0,6 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,802$$

Die ermittelte Ionenstärke setzt man in die Davies-Gleichung ein und erhält so den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ( $z = 1!$ ). Nach dem Entlogarithmieren erhält man den Aktivitätskoeffizienten, der mit  $c(F^-)$  multipliziert die gefragte  $a(F^-)$  ergibt:

$$\lg f_a(F^-) = -0,509 \cdot 1^2 \left( \frac{\sqrt{0,802}}{1 + \sqrt{0,802}} - 0,3 \cdot 0,802 \right) = -0,1180 \Rightarrow \underline{\underline{f_a(F^-) = 0,762}}$$

$$a(F^-) = c(F^-) \cdot f_a(F^-) = 0,002 \cdot 0,762 = \underline{\underline{0,00152 \text{ mol/L}}}$$

**Beispiel:** Vorhanden ist eine Lösung mit 0,1 mol/L Kaliumhydrogenphthalat.

16

Wieviele mL 1-molare NaOH muss man dieser pro Liter zusetzen, um den pH-Wert auf 5,2 einzustellen? Phthalsäure:  $K_{S1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$   $K_{S2} = 3,8 \cdot 10^{-6}$

*Überlegungen:* Das sekundäre Proton im KH-Phthalat bildet die Säurekomponente in der gewünschten Puffermischung. Benötigt wird daher  $K_{S2}$ . Das zugesetzte NaOH wird neutralisiert und bildet die gleiche molare Menge DiNa-Phthalat (die Salzkomponente).

$$\Rightarrow n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH})$$

Das verbleibende KH-Phthalat im Puffer ergibt sich daher aus der Anfangsmenge minus der zugesetzten  $n(\text{NaOH})$ .  $\Rightarrow n(\text{Säure}) = 0,100 - n(\text{NaOH})$

Der pH-Wert 5,20  $\triangleq [H^+] = 6,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

Zur Berechnung dient die entsprechend umgeformte Puffergleichung:

$$[H^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) \left( = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{[H^+]} \right) = 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,100 - n(\text{Salz})}{6,31 \cdot 10^{-6}}$$

$$\text{den Bruch entfernen:} \quad 6,31 \cdot 10^{-6} \cdot n(\text{Salz}) = 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,100 - 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot n(\text{Salz})$$

$$\text{Unbekannte zusammenfassen:} \quad (6,31 \cdot 10^{-6} + 3,8 \cdot 10^{-6}) \cdot n(\text{Salz}) = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{berechnen:} \quad 1,01 \cdot 10^{-5} \cdot n(\text{Salz}) = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

$$n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH}) = \frac{3,8 \cdot 10^{-7}}{1,01 \cdot 10^{-5}} = 0,0376 \text{ mol NaOH} \triangleq 37,6 \text{ mmol NaOH}$$

Diese 37,6 mmol NaOH sind in 37,6 mL 1-molarer NaOH-Lösung enthalten!

**Beispiel:** Vorhanden sind zwei Lösungen:

**17**

Lsg. a: 30 mL/L konz.  $\text{NH}_3$   $w(\text{NH}_3) = 25\%$   $\rho(\text{NH}_3) = 0,910 \text{ g/mL}$

Lsg. b: 5 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol}$

$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol}$   $K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Zu berechnen ist: a) Welchen pH-Wert hat Lösung a ?

b) Welchen pH-Wert hat Lösung b ?

c) Welchen pH-Wert hat die Mischung aus je 100 mL Lsg. a + b ?

zu a) *Zuerst berechnet man die Masse der konz. Ammoniaklösung:*

$$m(\text{NH}_3\text{-Lsg.}) = V \cdot \rho = 30,0 \cdot 0,910 = 27,3 \text{ g NH}_3\text{-Lsg.}$$

*Daraus berechnet man die Masse an Ammoniak und dann die Stoffmenge/L in Lsg. a:*

$$m(\text{NH}_3) = (\text{NH}_3\text{-Lsg.}) \cdot w = 27,3 \cdot 0,25 = 6,825 \text{ g NH}_3$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{6,825}{17,03} = 0,4008 \text{ mol NH}_3 \quad \Rightarrow \quad c(\text{NH}_3) = 0,4008 \text{ mol/L}$$

*Da die Konzentration hoch genug ist, kann man zur Berechnung die vereinfachte Gleichung zur  $[\text{OH}^-]$ -Berechnung bei verd. schwachen Basen verwenden:*

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_{0\text{Base}}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4008} = 2,656 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 2,58$$

$$\text{pH} = 14 - 2,58 = 11,42$$

zu b) *Zuerst berechnet man die Stoffmengenkonzentration des Salzes:*

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{\beta}{M} = \frac{5,00}{53,49} = 0,0935 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$$

*Die  $[\text{OH}^-]$ -Berechnung erfolgt mit der Gleichung zur Berechnung der Hydrolyse bei Salzen einwertiger Säuren bzw. Basen (siehe Seite 39):*

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_B}{c_{0\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,0935}} = 1,37 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 8,86$$

$$\text{pH} = 14 - 8,86 = 5,14$$

zu c) *Dabei handelt es sich um eine alkalische Puffermischung aus zwei Lösungen zu gleichen Anteilen. Da nur das Verhältnis von Base und Salz den pH-Wert bestimmt, braucht man nur die Konzentrationen der beiden Lösungen in die Puffergleichung einzusetzen:*

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{c_{0\text{Base}}}{c_{0\text{Salz}}} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,4008}{0,0935} = 7,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad \text{pOH} = 4,12$$

$$\text{pH} = 14 - 4,12 = 9,88$$

**Beispiel:** In einer Edelstahlwanne werden 800 Liter Wasser mit 500 mL Natronlauge versetzt.

18

$w(\text{NaOH}) = 30\%$ ,  $\rho = 1,33 \text{ g/mL}$   $M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$

a) Welchen pH-Wert kann man messen wenn man einen Diss.grad von 98 % annimmt.

b) Durch Zusatz von 60%iger Essigsäure ( $\rho = 1,05 \text{ g/mL}$ ) soll ein pH-Wert von 4,0 eingestellt werden. Wieviele mL sind dazu nötig?

$M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$

zu a) *Man berechnet mit Hilfe der Dichte die Masse der zugesetzten NaOH-Lösung. Daraus mit dem Massenanteil die Menge des zugesetzten NaOH. Mit Hilfe der molaren Masse und des Gesamtvolumens der Mischung erhält man  $c(\text{NaOH})$  und daraus mittels  $\alpha$  die  $\text{OH}^-$ -Konzentration.*

$500 \text{ mL NaOH} \triangleq 500 \cdot 1,33 = 665,0 \text{ g NaOH-Lösung}$

$665,0 \text{ g NaOH-Lösung} \triangleq 665,0 \cdot 0,30 = 199,5 \text{ g festem NaOH}$

$199,5 \text{ g festes NaOH} \triangleq 199,5/40,00 = 4,988 \text{ mol NaOH}$  (in 800,5 Liter Lösung)

$c(\text{NaOH}) = n/V = 4,988/800,5 = 6,230 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$[\text{OH}^-] = c(\text{NaOH}) \cdot \alpha = 6,230 \cdot 10^{-3} \cdot 0,98 = 6,106 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow \text{pOH} = 2,21$

$\text{pH} = 14,00 - 2,21 = 11,79$

zu b) *Überlegungen: Das vorhandene NaOH wird zuerst von der Essigsäure neutralisiert und bildet die gleiche molare Menge Na-Acetat.  $\Rightarrow n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH})$   
Um den gewünschten pH-Wert zu erreichen, muss weitere Essigsäure zugesetzt werden, um eine saure Puffermischung zu bilden. Diese Säuremenge wird zuerst mittels entsprechend umgeformter Puffergleichung berechnet. Um vom nicht genau bekannten Volumen unabhängig zu sein, rechnet man mit Stoffmengen statt mit Konzentrationen (siehe Seite 34 – 35):*

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Säure}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot n(\text{Salz})}{K_S}$$

$\text{pH} 4 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$n(\text{HAc}) = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 4,988}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 28,34 \text{ mol HAc} \quad (\text{als Säurekomponente im Puffer!})$$

*Zur Salzbildung wird die gleiche Stoffmenge an HAc verbraucht, wie NaOH vorhanden ist. Diese Menge ist daher zusätzlich nötig.*

Nötige Gesamtsäuremenge:

$n(\text{HAc}) = n(\text{NaOH}) + 28,34 = 4,988 + 28,34 = 33,33 \text{ mol HAc}$

$m(\text{HAc}) = n \cdot M = 33,33 \cdot 60,05 = 2001 \text{ g HAc}$  (100%ig)

wegen  $w(\text{HAc}) = m(\text{HAc})/m(\text{HAc} + \text{H}_2\text{O}) \Rightarrow$

$m(\text{HAc } 60\% \text{ig}) = m(\text{HAc } 100\% \text{ig})/w(\text{HAc}) = 2001/0,6 = 3335 \text{ g}$

$V(\text{HAc } 60\% \text{ig}) = m/\rho = 3335/1,05 = \underline{\underline{3177 \text{ mL HAc } 60\% \text{ig}}}$

**Beispiel:** Man stellt eine Lösung von 3,5 g/L Ameisensäure her.

19

- a) Welchen pH-Wert wird man in dieser Lösung messen?  
 b) Welchen pH-Wert besitzt die Lösung, wenn man auch noch 2 g/L Soda zusetzt?

$$M(\text{HCOOH}) = 46,02 \text{ g/mol} \quad K_S = 1,77 \cdot 10^{-4} \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol}$$

zu a) Man berechnet zuerst aus der gegebenen Massenkonzentration und der molaren Masse die Stoffmengenkonzentration der Säure und daraus  $[\text{H}^+]$  bzw. den pH-Wert.

Bei der Ameisensäure handelt es sich bereits um eine mittelstarke Säure. Da  $K_S$  gegeben ist, verwendet man zur  $[\text{H}^+]$ -Berechnung die entsprechenden Formeln für schwache Säuren (siehe Seite 31), aber nicht die vereinfachte Berechnung:

$$c(\text{HCOOH}) = \frac{\beta}{M} = \frac{3,5}{46,02} = 0,07605 \text{ mol/L HCOOH} \quad n(\text{HCOOH}) = 0,07605 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_0} = \\ &= -\frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{2} + \sqrt{\frac{(1,77 \cdot 10^{-4})^2}{4} + 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,07605} = 3,582 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 2,45}} \end{aligned}$$

zu b) Die zugesetzte Soda wird zuerst neutralisiert und bildet die doppelte molare Menge Na-Formiat.  $\Rightarrow n(\text{Salz}) = 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  Man berechnet daher zuerst  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  und daraus die entstehende Na-Formiatmenge.

Die verbleibende Säure im Puffer ergibt sich aus der Anfangsmenge minus der entstehenden Salzmenge.  $\Rightarrow n(\text{Säure}) = 0,07605 - n(\text{Salz})$

Zur weiteren pH-Berechnung setzt man diese Zahlen am besten in die Puffergleichung ein. Um vom nicht genau bekannten Volumen unabhängig zu sein, rechnet man mit Stoffmengen statt mit Konzentrationen (siehe Seite 34 – 35):

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{2}{105,99} = 0,01887 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$n(\text{HCOONa}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,01887 = 0,03774 \text{ mol HCOONa}$$

$$n(\text{HCOOH}) = 0,07605 - 0,03774 = 0,03831 \text{ mol HCOOH}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,03831}{0,03774} = 1,797 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 3,75}} \end{aligned}$$



**Beispiel:** 50 Liter Chlorwasserstoffgas werden bei Raumbedingung (20 °C; 1,013 Bar) durch einleiten in 1 kg Wasser gelöst. Wieviel prozentig ist die entstehende Salzsäure?

20

$$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol} \quad R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Nach dem Umrechnen der Angaben auf SI-Einheiten berechnet man durch einsetzen in die Gasgleichung  $n(\text{HCl})$ , daraus die Masse des Gases und der Lösung und abschließend den Massenanteil für HCl.

$$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K} \quad 1,013 \text{ Bar} \dots 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad 50 \text{ L} \triangleq 0,050 \text{ m}^3$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,050}{8,314 \cdot 293,15} = 2,078 \text{ mol HCl}$$

$$m(\text{HCl}) = n \cdot M = 2,078 \cdot 36,46 = 75,77 \text{ g HCl}$$

$$m(\text{Lösung}) = 75,77 + 1000 = 1075,77 \text{ g}$$

$$w(\text{HCl}) = m(\text{HCl})/m(\text{Lösung}) = 0,07043 \text{ g/g} \dots \underline{\underline{7,04\% \text{ HCl}}}$$

**Beispiel:** Aus einer Lösung mit 1,00 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  soll durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  eine Pufferlösung mit pH 7,00 hergestellt werden. Wieviel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  muss man zusetzen?

21

$$M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol} \quad M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 141,96 \text{ g/mol}$$

$$K_{S1} = 7,52 \cdot 10^{-3} \quad K_{S2} = 6,23 \cdot 10^{-8} \quad K_{S3} = 2,2 \cdot 10^{-13}$$

Das  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tritt als Säurekomponente der Puffermischung auf, das  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Salzkomponente. Da im vorliegenden Gleichgewicht das zweite Proton der Phosphorsäure teilweise dissoziiert, wird bei der Berechnung die  $K_{S2}$  eingesetzt.

$$\text{Der pH-Wert } 7,00 \triangleq [\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

Zur Berechnung dient die entsprechend umgeformte Puffergleichung.

Zuerst wird die vorhandene Stoffmenge an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  berechnet:

$$n(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{1,00}{136,09} = 0,00735 \text{ mol KH}_2\text{PO}_4$$

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) \left( = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{[\text{H}^+]} \right) = 6,23 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,00735}{1,00 \cdot 10^{-7}}$$

$$\text{den Bruch entfernen:} \quad 1,00 \cdot 10^{-7} \cdot n(\text{Salz}) = 6,23 \cdot 10^{-8} \cdot 0,00735$$

$$\text{berechnen:} \quad 1,00 \cdot 10^{-7} \cdot n(\text{Salz}) = 4,578 \cdot 10^{-10}$$

$$n(\text{Salz}) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{4,578 \cdot 10^{-10}}{1,00 \cdot 10^{-7}} = 0,004578 \text{ mol Na}_2\text{HPO}_4$$

$$\text{Das entspricht } 0,004578 \cdot 141,96 = \underline{\underline{0,650 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4}}.$$

**Beispiel:** Vorhanden sind 100 Liter verd. Essigsäure mit einem pH-Wert von 3,00.

**22**

- a) Wieviel Essigsäure ist in der Lösung?  
 b) Wieviele Gramm NaOH muss man zusetzen, um einen pH-Wert 5,0 einzustellen?

$$K_S = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol} \quad M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g/mol}$$

zu a) *Zur Berechnung kann man die vereinfachte Gleichung zur  $[H^+]$ -Berechnung bei verd. schwachen Säuren verwenden, die man entsprechend umformt (siehe Seite 31).*

*Der pH-Wert 3,00  $\triangle [H^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ :*

$$[H^+] = \sqrt{K_S \cdot c_{0\text{Säure}}} \Rightarrow c_{0\text{Säure}} = \frac{[H^+]^2}{K_S} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,682 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

In 100 Liter sind daher 5,682 mol HAc bzw. 341,2 g HAc enthalten.

zu b) *Überlegungen: Das zugesetzte NaOH wird zuerst neutralisiert und bildet die gleiche molare Menge Na-Acetat.  $\Rightarrow n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH})$*

*Die verbleibende Säure im Puffer ergibt sich daher aus der Anfangsmenge minus der zugesetzten  $n(\text{NaOH})$ .  $\Rightarrow n(\text{Säure}) = 5,682 - n(\text{NaOH})$*

*Der pH-Wert 5,00  $\triangle [H^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .*

*Zur Berechnung dient die entsprechend umgeformte Puffergleichung:*

$$[H^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) \left( = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{[H^+]} \right) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{5,682 - n(\text{Salz})}{1 \cdot 10^{-5}}$$

*den Bruch entfernen:  $1 \cdot 10^{-5} \cdot n(\text{Salz}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 5,682 - 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot n(\text{Salz})$*

*Unbekannte zusammenfassen:  $(1 \cdot 10^{-5} + 1,76 \cdot 10^{-5}) \cdot n(\text{Salz}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 5,682$*

*berechnen:  $2,76 \cdot 10^{-5} \cdot n(\text{Salz}) = 1,00 \cdot 10^{-4}$*

$$n(\text{Salz}) = n(\text{NaOH}) = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{2,76 \cdot 10^{-5}} = 3,623 \text{ mol NaOH} \triangle \underline{\underline{145 \text{ g NaOH}}}$$

**Beispiel:** Vorhanden ist ein Liter Lösung mit 50 g Na-Acetat. Man Berechne:

23

- a) Welchen pH-Wert hat diese Lösung? ( $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$ )  
 b) Wieviele mL Eisessig sind nötig, um einen pH-Wert von 5,0 einzustellen?  
 ( $w(\text{HAc}) = 100\%$   $\rho(\text{HAc}) = 1,060 \text{ g/mL}$   $M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$   $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$ )  
 c) Wieviele mL konz. HCl ( $w = 36\%$ ,  $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$   $M = 36,46 \text{ g/mol}$ ) muss man zu Lösung nach a) zusetzen, um einen pH-Wert von 4,0 einzustellen?

zu a) *Dabei handelt es sich um die Hydrolyse des Na-Salzes einer schwachen Säure. Zuerst berechnet man die Stoffmengenkonzentration und setzt diese in die Gleichung zur Berechnung der Hydrolyse bei Salzen einwertiger Säuren (siehe Seite 39) ein:*

$$c(\text{NaAc}) = \frac{\beta}{M} = \frac{50,0}{82,05} = 0,6094 \text{ mol/L NaAc} \quad (n(\text{NaAc}) = 0,6094 \text{ mol!})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_S}{c_{\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,6094}} = 5,374 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 9,27}}$$

zu b) *Durch den Säurezusatz entsteht eine Puffermischung. Um vom nicht genau bekannten Volumen unabhängig zu sein, rechnet man mit Stoffmengen statt mit Konzentrationen (siehe Seite 34 – 35). Mit Hilfe der entsprechend umgeformten Puffergleichung berechnet man dann die Säuremenge die für den gewünschten pH-Wert nötig ist:*

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Säure}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot n(\text{Salz})}{K_S}$$

$$\text{pH} 5 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{HAc}) = \frac{1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,6094}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 0,3462 \text{ mol HAc}$$

$$m(\text{HAc}) = n \cdot M = 0,3462 \cdot 60,05 = 20,79 \text{ g HAc}$$

$$V(\text{HAc}) = \frac{m}{\rho} = \frac{20,79}{1,06} = \underline{\underline{19,61 \text{ mL HAc}}}$$

zu c) *Die starke HCl setzt aus dem NaAc die äquivalente Menge HAc frei. Die verbleibende NaAc-Menge ergibt sich aus der ursprünglichen Salzmenge minus der zugesetzten HCl-Menge und bildet eine HAc/NaAc-Puffermischung welche pH = 4,0 besitzen soll.*

$$\text{pH} 4 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Überlegungen:} \quad n(\text{HCl}) = n(\text{HAc}) \quad n(\text{NaAc}) = 0,6094 - n(\text{HCl})$$

*Man setzt diese Zahlen am besten in die Puffergleichung ein und löst diese wie üblich:*

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} \Rightarrow 1 \cdot 10^{-4} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{n(\text{HCl})}{0,6094 - n(\text{HCl})}$$

$$\text{kürzen und Bruch entfernen:} \quad 0,6094 - n(\text{HCl}) = 0,176 \cdot n(\text{HCl})$$

$$\text{Unbekannte zusammenfassen:} \quad 0,6094 = 1,176 \cdot n(\text{HCl})$$

$$\text{berechnen:} \quad n(\text{HCl}) = \frac{0,6094}{1,176} = 0,5182 \text{ mol HCl}$$

$$m(\text{HCl}) = n \cdot M = 0,5182 \cdot 36,46 = 18,89 \text{ g HCl}$$

$$m(\text{HCl-Lsg.}) = m/w = 18,89/0,36 = 52,48 \text{ g HCl-Lösung}$$

$$V(\text{HCl-Lsg.}) = m/\rho = 52,48/1,18 = \underline{\underline{44,48 \text{ mL HCl-Lösung}}}$$

**Beispiel:** Eine handelsübliche 20-Liter Druckgasflasche ist mit Sauerstoffgas gefüllt. Der Überdruck bei Raumtemperatur beträgt wie üblich 200 Bar.

**24**

$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Wieviele Liter Gas, gemessen bei Raumbedingungen ( $20^\circ\text{C}$ ; 1,013 Bar) können der Flasche entnommen werden?

Um wieviel ist die Flasche nach der Entleerung leichter als vorher?

*Nach Umwandlung der angegebenen Daten in die entsprechenden SI-Einheiten berechnet man mit Hilfe von  $p \cdot V = \text{konst.}$  das Volumen des Sauerstoffs bei Raumbedingungen. Dieses kann bis auf 20 Liter Flaschenvolumen ausströmen. Man bedenke, der Gesamtdruck in der Flasche beträgt gemessener Überdruck + Raumdruck!*

$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K}$   $20 \text{ L} \dots 0,020 \text{ m}^3$   $1,013 \text{ Bar} \dots 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   $201,0 \text{ Bar} \dots 2,01 \cdot 10^7 \text{ Pa}$

$$p \cdot V = \text{konst.} \Rightarrow p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{2,01 \cdot 10^7 \cdot 0,020}{1,013 \cdot 10^5} = 3,968 \text{ m}^3$$

Ausströmen können davon  $3,968 - 0,020 = 3,948 \text{ m}^3 \dots$  3948 Liter Sauerstoffgas

*Zur Berechnung der zweiten Frage setzt man in die entsprechend umgeformte Gasgleichung ein:*

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,948}{8,314 \cdot 293,15} = \underline{\underline{164,1 \text{ mol O}_2}}$$

$m(\text{O}_2) = n \cdot M = 164,1 \cdot 32,00 = 5251 \text{ g O}_2 \Rightarrow$  Die Flasche wird um 5,251 kg leichter.

*(Anmerkung: Vereinfachend kann man bei diesem Beispiel das nicht ausströmende Restvolumen, das ja den zusätzlichen Druck von 1,01 Bar bewirkt weglassen. Man setzt dann nur den Überdruck ein, und benötigt auch nicht die Differenzbildung.*

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{2,0 \cdot 10^7 \cdot 0,020}{1,013 \cdot 10^5} = 3,948 \text{ m}^3 \text{ Sauerstoffgas strömen aus)}$$

**Beispiel:** Vorhanden sind 500 Liter Ammonchloridlösung mit 1 kg Ammonchlorid.

**25**

- a) Welchen pH-Wert wird man messen?  
 b) Wieviele Liter konz. Ammoniaklösung ( $\rho = 0,910 \text{ g/mL}$ ,  $w = 25\%$ ) muss man zusetzen, um einen pH-Wert von 9,0 einzustellen?

$$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g/mol} \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol} \quad K_B(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

zu a) Zuerst berechnet man die Stoffmenge und die Stoffmengenkonzentration des Salzes:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m}{M} = \frac{1000}{53,49} = 18,70 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n}{V} = \frac{18,70}{500} = 0,0374 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$$

Die  $[\text{OH}^-]$ -Berechnung erfolgt mit der Gleichung zur Berechnung der Hydrolyse bei Salzen einwertiger Säuren bzw. Basen (siehe Seite 39):

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_B}{c_{\text{Salz}}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}{0,0374}} = 2,17 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = 8,66$$

$$\text{pH} = 14 - 8,66 = 5,34$$

zu b) Durch die Ammoniakzugabe entsteht eine alkalische Puffermischung. Man berechnet mit der entsprechend umgeformten Puffergleichung die nötige Stoffmenge an Ammoniak für den gewünschten pH-Wert. Zum Schluss wird auf das zuzusetzende Volumen umgerechnet.

$$\text{pH} 9,5 \triangleq \text{pOH} 4,5 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{OH}^-] = 3,162 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{n(\text{Base})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Base}) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot n(\text{Salz})}{K_B}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{3,162 \cdot 10^{-5} \cdot 18,70}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 33,59 \text{ mol NH}_3$$

$$m(\text{NH}_3) = n \cdot M = 572,0 \text{ g NH}_3$$

$$\text{wegen } w(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / m(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) \Rightarrow$$

$$m(\text{NH}_3 \text{ 25\%ig}) = m(\text{NH}_3) / w(\text{NH}_3) = 572,0 / 0,25 = 2288 \text{ g NH}_3\text{-Lösung}$$

$$V(\text{NH}_3 \text{ 25\%ig}) = m / \rho = 2288 / 0,910 = \underline{\underline{2514 \text{ mL NH}_3 \text{ 25\%ig}}}$$

**Beispiel:** In 100 mL Lösung befinden sich 2 mL 1-molare HCl. Wieviel Na-Acetat ist nötig, um einen pH-Wert von 5,0 einzustellen?  $K_S = 1,76 \cdot 10^{-5}$   $M(\text{NaAc}) = 82,05 \text{ g/mol}$

26

Zuerst wird die vorhandene Säuremenge berechnet. Daraus entsteht die gleiche Stoffmenge an NaCl und HAc:

$$2 \text{ mL } 1 \text{ M HCl} \triangleq 2 \text{ mmol HCl} \dots 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

$$\Rightarrow 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HAc entstehen, } 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaAc werden dafür verbraucht}$$

Mit Hilfe der entsprechend umgeformten Puffergleichung berechnet man dann die Salzmenge die für den gewünschten pH-Wert nötig ist:

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \Rightarrow n(\text{Salz}) = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{pH } 5 \Rightarrow \text{gewünschte } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$n(\text{NaAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-5}} = 3,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaAc} \quad (\text{zur Pufferbildung})$$

Die zuzusetzende NaAc-Menge ergibt sich aus der Summe der zur Neutralisation der HCl nötigen und der zur Bildung der Puffermischung nötigen Salzmenge:

$$\text{Zugesetzt werden müssen: } n(\text{NaAc}) = 2 \cdot 10^{-3} + 3,52 \cdot 10^{-3} = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{NaAc}) = n(\text{NaAc}) \cdot M(\text{NaAc}) = 5,52 \cdot 10^{-3} \cdot 82,05 = \underline{\underline{0,453 \text{ g NaAc}}}$$

**Beispiel:** In einer handelsüblichen 10-Liter Druckgasflasche mit Stickstoffgas herrscht bei 20 °C ein Druck von 100 Bar. (Nicht Überdruck!)

27

a) Welcher Druck herrscht, wenn die Flasche auf 100 °C erwärmt wird?

b) Wieviele Gramm  $\text{N}_2$  muss man ablassen, um den Druck wieder auf 100 Bar zu reduzieren?  $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K} \quad 100^\circ\text{C} \triangleq 373,15 \text{ K} \quad 100 \text{ Bar} \dots 1,0 \cdot 10^7 \text{ Pa} \quad V = 0,010 \text{ m}^3$$

zu a) Hier genügt zur Berechnung ein Teil der Gasgleichung ( $p/T = \text{konst.}$ ), weil alles andere unverändert bleibt. Auch das Umrechnen des Drucks in Pascal ist nicht nötig, weil nur die Druckverhältnisse interessieren:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konst.} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{100 \cdot 373,15}{293,15} = \underline{\underline{127,3 \text{ Bar}}}$$

zu b) Zuerst berechnet man die Stoffmenge von  $\text{N}_2$  in der Flasche, und welche Stoffmenge bei 100 °C und 10 Liter Volumen einen Druck von 100 Bar ergibt. Beides durch einsetzen in die umgeformte Gasgleichung. Die Differenz muss abgelassen werden!

$$n(\text{N}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,0 \cdot 10^7 \cdot 0,01}{8,314 \cdot 293,15} = 41,03 \text{ mol } \text{N}_2 \text{ sind vorhanden}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,0 \cdot 10^7 \cdot 0,01}{8,314 \cdot 373,15} = 32,23 \text{ mol } \text{N}_2 \text{ sind für 100 Bar nötig}$$

$$\text{Abzulassen sind daher } 41,02 - 32,23 = 8,79 \text{ mol } \text{N}_2 \triangleq \underline{\underline{246,4 \text{ g } \text{N}_2}}$$

**Beispiel:** Aus 0,1-molarer Ameisensäure soll durch Zusatz von Soda eine Pufferlösung mit pH-Wert 3,5 hergestellt werden. Wieviele g/L Soda sind zuzusetzen?

**28**

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol} \quad K_S = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

*Überlegungen: In 1 Liter Ausgangslösung befinden sich  $n(\text{HCOOH}) = 0,100 \text{ mol}$ . Die zugesetzte Soda wird zuerst neutralisiert und bildet die doppelte molare Menge Na-Formiat.  $\Rightarrow n(\text{Salz}) = 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  bzw.  $n(\text{Soda}) = 0,5n(\text{Salz})$*

*Die verbleibende Säure im Puffer ergibt sich daher aus der Anfangsmenge minus der entstehenden Salzmenge.  $\Rightarrow n(\text{Säure}) = 0,100 - n(\text{Salz})$*

*Der pH-Wert 3,50  $\triangleq [\text{H}^+] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .*

*Zur Berechnung setzt man diese Zahlen am besten in die Puffergleichung ein und löst diese wie üblich:*

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} \quad \Rightarrow \quad 3,16 \cdot 10^{-4} = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,100 - n(\text{Salz})}{n(\text{Salz})}$$

*den Bruch entfernen:*  $3,16 \cdot 10^{-4} \cdot n(\text{Salz}) = 1,77 \cdot 10^{-5} - 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot n(\text{Salz})$

*Unbekannte zusammenfassen:*  $(3,16 \cdot 10^{-4} + 1,77 \cdot 10^{-4}) \cdot n(\text{Salz}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$

*berechnen:*  $4,93 \cdot 10^{-4} \cdot n(\text{Salz}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$

$$n(\text{Salz}) = \frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{4,93 \cdot 10^{-4}} = 0,0359 \text{ mol Salz}$$

$$n(\text{Soda}) \triangleq 0,5 n(\text{Salz}) \Rightarrow n(\text{Soda}) = 0,5 \cdot 0,0359 = 0,01795 \text{ mol}$$

$$m(\text{Soda}) = n \cdot M = 0,01795 \cdot 105,99 = \underline{\underline{1,903 \text{ g Soda}}}$$

**Beispiel:** Welchen pH-Wert besitzt eine Mischung aus 5000 mL Wasser, 10 mL konz. Salpetersäure ( $w = 67\%$ ;  $\rho = 1,40 \text{ g/mL}$ ), 20 mL Eisessig ( $\rho = 1,06 \text{ g/mL}$ ) und 20 g Soda.

29

$M(\text{HNO}_3) = 63,00 \text{ g/mol}$     $M(\text{HAc}) = 60,05 \text{ g/mol}$     $K_S(\text{HAc}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$   
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ g/mol}$

*Überlegungen: Die Soda wird durch die  $\text{HNO}_3$  zersetzt und bildet praktisch pH-unwirksames  $\text{NaNO}_3$ . Falls ein Sodaüberschuss vorhanden ist, bildet dieser mit der Essigsäure die entsprechende Menge Na-Acetat. Mit überschüssiger Essigsäure bildet sich eine Puffermischung, deren pH-Wert wie üblich berechnet wird.*

*Zuerst werden die Stoffmengen aller beteiligten Zusätze berechnet, um daraus die Stoffmengenverhältnisse für die Puffermischung zu ermitteln.*

$$m(\text{HNO}_3\text{-Lsg.}) = V \cdot \rho = 10,0 \cdot 1,40 = 14,0 \text{ g HNO}_3\text{-Lsg.}$$

$$m(\text{HNO}_3) = (\text{HNO}_3\text{-Lsg.}) \cdot w = 14,0 \cdot 0,67 = 9,38 \text{ g HNO}_3$$

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{9,38}{63,00} = 0,1489 \text{ mol HNO}_3$$

$$m(\text{HAc}) = V \cdot \rho = 20,0 \cdot 1,06 = 21,2 \text{ g HAc}$$

$$n(\text{HAc}) = \frac{m}{M} = \frac{21,2}{60,05} = 0,3530 \text{ mol HAc}$$

$$n(\text{Soda}) = \frac{m}{M} = \frac{20,0}{105,99} = 0,1887 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \triangleq 0,3774 \text{ mol Na}^+\text{-Ionen}$$

Es bilden sich 0,1489 mol  $\text{NaNO}_3$

Der  $\text{Na}^+$ -Überschuss bildet mit der Essigsäure  $0,3774 - 0,1489 = 0,2285 \text{ mol NaAc}$

Für den Puffer bleiben  $0,3530 - 0,2285 = 0,1245 \text{ mol freie HAc}$ .

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot \frac{n(\text{Säure})}{n(\text{Salz})} = 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1245}{0,2285} = 9,592 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 5,02}}$$



**Beispiel:** In einer 1-Liter-Flasche befinden sich 100 g (= 86,9 mL) 30%iges Wasserstoffperoxid.  
 Durch einen vor dem Verschließen zugesetzten Katalysator (z.B. einige mg Braunstein) erfolgt eine vollständige Zersetzung zu Wasser und O<sub>2</sub>.

30

- a) Wieviele Gramm Wasser befinden sich danach in der Flasche? Wie groß ist das Gasvolumen in der Flasche?  
 b) Welcher Druck herrscht bei Raumbedingungen (20 °C; 1,013 Bar) in der Flasche (Annahme: O<sub>2</sub> löst sich nicht in der Flüssigkeit)?  
 c) Wieviele Liter O<sub>2</sub>-Gas bei Raumbedingungen haben sich gebildet?

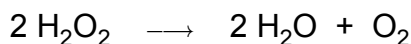
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol} \quad M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01 \text{ g/mol} \quad M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{20}(\text{H}_2\text{O}) = 0,998 \text{ g/mL} \quad R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

zu a) *Nach der Umwandlung der angegebenen Daten in SI-Einheiten wird man die Reaktionsgleichung der Zersetzung aufstellen. Damit erfolgt die Berechnung der Stoffmengen der Ausgangs- und Endprodukte.*

*Für die entstandene Wassermenge berechnet man weiter die Masse, daraus das Volumen und schließlich das verbleibende Gasvolumen in der Flasche.*

$$20^\circ\text{C} \triangleq 293,15 \text{ K} \quad 1,013 \text{ Bar} \dots 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



$$100 \text{ g H}_2\text{O}_2(30\% \text{ig}) \triangleq 30 \text{ g reinem H}_2\text{O}_2 + 70 \text{ g Wasser}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = m/M = 30/34,01 = 0,8821 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

daraus entstehen 0,8821 mol Wasser und 0,4410 mol Sauerstoff

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M + 70 = 0,8821 \cdot 18,02 + 70 = 15,90 + 70 = 85,90 \text{ g Wasser}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m/\rho = 85,89/0,998 = \underline{\underline{86,07 \text{ mL Wasser}}}$$

*⇒ Das Flüssigkeitsvolumen ändert sich fast nicht!*

$$\text{Gasvolumen in der Flasche: } 1000 - 86,07 = \underline{\underline{913,9 \text{ mL} \triangleq 0,0009139 \text{ m}^3}}$$

zu b) *Da die entwickelte Sauerstoffmenge bereits bekannt ist genügt das Einsetzen in die Gasgleichung zur Berechnung des vom entwickelten Sauerstoff bewirkten Drucks:*

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,4410 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{0,0009139} = \underline{\underline{1176170 \text{ Pa}}} \dots \underline{\underline{11,76 \text{ Bar}}}$$

*Dazu kommt noch der vorher in der Flasche herrschende Raumdruck!*

$$\text{Druck in der Flasche: } p = 11,76 + 1,01 = \underline{\underline{12,77 \text{ Bar}}}$$

zu c) *Zur Berechnung genügt einfaches Einsetzen in die Gasgleichung:*

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,4410 \cdot 8,314 \cdot 293,15}{1,013 \cdot 10^5} = \underline{\underline{0,01061 \text{ m}^3}} \dots \underline{\underline{10,61 \text{ Liter}}}$$