

Skript zum Seminar:  
Grundlagen der Anorganischen Chemie I  
(AC I)  
SS 2006

gehalten von Dr. W. Benzmann

Mitschrieb von Nils Middendorf

9. Dezember 2006

# Kapitel 1

## Stöchiometrische Berechnungen

### 1.1 Einführung

- Gesetz der Erhaltung der Masse (Lavoisier, 1789)
- Gesetz der konstanten Proportionen (Proust, 1799)
- Die Existenz von Atomen (Dalton 1803, 1805)
- Gesetz der multiplen Proportionen (Dalton 1808)

**Definition 1.1.1** Isotope sind Elemente gleicher Atomsorte, aber anderer Kernteilchenzahl.

### 1.2 Relative Atommassen

#### Beispiel 1.2.1

Wasserstoff:  ${}^1_1H$  und  ${}^2_1H$

1961 wurde als Bezugsэлеment der Kohlenstoff  ${}^{12}_6C$  gewählt.

#### Definition 1.2.1

$$1u = \frac{1}{12} * m({}^{12}_6C)$$

**Aufgabe 1.2.1** Chlor enthält die Isotope  ${}^{35}Cl$  und  ${}^{37}Cl$  ( $m({}^{35}Cl) = 34,969u, m({}^{37}Cl) = 36,966u$ ) in dem Verhältnis 75,77% bzw. 24,23%. Wie groß ist die mittlere, relative Atommasse?

$$0,7577 * 34,969u + 0,2423 * 36,966u = 35,453u$$

**Definition 1.2.2** 1 Mol einer Substanz ist die **Stoffmenge n** eines Systems, die aus ebensoviel ( $= N_A$ ) Teilchen besteht wie Kohlenstoffatome in 12g des Kohlenstoffisotops  ${}^{12}_6C$  enthalten sind. Die relative Molekülmasse ergibt sich durch die Summe der rel. Atommassen:  $M_R = \sum A_R$ . ( $N_A = 6,022 * 10^{23} mol^{-1}$ )

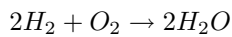
**Beispiel 2.2**

$$\begin{aligned}
 M(H) &= 1,0079g * mol^{-1} \\
 M(O) &= 15,999g * mol^{-1} \\
 M(H_2O) &= 2 * 1,0079g * mol^{-1} + 1 * 15,999g * mol^{-1} \approx 18g * mol^{-1}
 \end{aligned}$$

**Definition 1.2.3** Die **Molare Masse** ist die Masse eines Mols:

$$\begin{aligned}
 \text{Molare Masse} &= \frac{\text{Masse}}{\text{Stoffmenge}} \\
 M &= \frac{m}{n}
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 1.2.2** Wie viel g  $H_2$  und  $O_2$  benötigt man um 20g  $H_2O$  herzustellen?



$$\begin{aligned}
 n(H_2O) &= \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{20g}{18g * mol^{-1}} \approx 1,11mol \\
 \frac{n(H_2O)}{n(H_2)} &= \frac{1}{1} \\
 \frac{n(H_2O)}{n(O_2)} &= \frac{2}{1} \\
 \Rightarrow m(H_2) &= 1,11mol * 2g * mol^{-1} = 2,22g \\
 \Rightarrow m(O_2) &= \frac{1,11mol}{2} * 32g * mol^{-1} = 17,78g
 \end{aligned}$$

**1.3 Reaktion mit Gasen**

**Definition 1.3.1** Gesetz von **Boyle-Mariotte** (1662/1676)

$$V \propto \frac{1}{p} \Leftrightarrow pV = const.$$

**Definition 1.3.2** **Charles** Gesetz (1707)

$$V \propto T \Leftrightarrow \frac{V}{T} = const.$$

**Definition 1.3.3** Gesetz von **Gay-Lussac** (1808) Die Volumina von Gasen, die bei einer Reaktion verbraucht werden oder entstehen, stehen in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur).

**Definition 1.3.4** **Avogadro**-Gesetz (1811)

$$V \propto n$$

**Definition 1.3.5** **Ideales Gasgesetz**:

$$V = \frac{nRT}{p} \Leftrightarrow pV = nRT$$

- $p$  : Druck  $\rightarrow [p] = kPa$   
 $V$  : Volumen  $\rightarrow [V] = L$   
 $n$  : Stoffmenge  $\rightarrow [n] = mol$   
 $T$  : Temperatur  $\rightarrow [T] = K$   
 $R$  : universelle Gaskonstante  $\rightarrow [R] = kPa * L * mol^{-1} * K^{-1}$

**Aufgabe 1.3.1** Welche Dichte hat das Gas  $SO_2(g)$  bei  $100^\circ C$  und einem Druck von  $75kPa$ ?

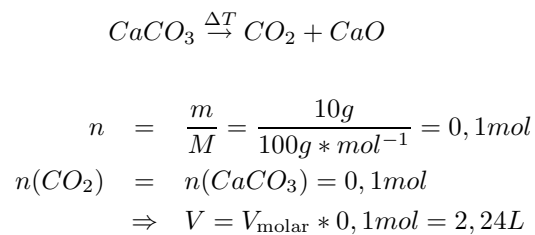
$$\begin{aligned}
 \rho &= \frac{m}{V} \left[ \frac{g}{L} \right] \\
 m &= n * M = 1 mol * 64g * mol^{-1} = 64g \\
 pV &= nRT \Leftrightarrow \rho = \frac{m}{\frac{nRT}{p}} \\
 &= m * \frac{p}{nRT} = 1,547g * L^{-1}
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 1.3.2** Wie groß ist das Volumen von 1 mol eines idealen Gases bei  $101,325 kPa$  und  $0^\circ C$ ?

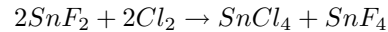
$$\begin{aligned}
 V &= \frac{nRT}{p} \\
 &= \frac{1 * 8,31451 * 273,15}{101,325} \left[ \frac{mol * kPa * L * mol^{-1} * K^{-1} * K}{kPa} \right] \\
 &= 22,414L(\text{pro mol})
 \end{aligned}$$

Das Molvolumen eines idealen Gases  $V_{\text{molar}}$  (unter Normalbedingungen:  $101,325kPa$ ;  $273,15K$ ) beträgt immer  $22,414 L$ .

**Aufgabe 1.3.3** Wie viel Liter  $CO_2$  erhält man beim Glühen von  $10g CaCO_3$ ?



**Aufgabe 1.3.4 (Begrenzte Reaktanden)** Wie viel mol  $SnCl_4$  entstehen aus 100g  $SnF_2$  und 11,2L  $Cl_2$ ?



$$n(SnF_2) = \frac{100g}{156,6g * mol^{-1}} \approx 0,64mol$$

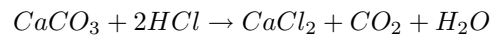
$$n(Cl_2) = \frac{11,2L}{22,4L * mol^{-1}} = 0,5mol$$

Es können also aufgrund des Reaktionsverhältnisses  $SnF_2 : Cl_2 = 1 : 1$  auch nur 0,5mol des  $SnF_2$  ( $(SnF_2)_{eff}$ ) effektiv verbraucht werden:

$$\frac{n(SnCl_4)}{n(SnF_2)_{eff}} = \frac{1}{2}$$

$$n(SnCl_4) = \frac{1}{2} * n(SnF_2)_{eff} = 0,25mol$$

**Aufgabe 1.3.5 (Prozentuale Zusammensetzung von Gemischen)** 10g eines Gemisches aus  $CaCO_3$  und  $CaSO_4$  werden zu einem Überschuss an HCl gegeben. Wie viel %  $CaCO_3$  enthält das Gemisch, wenn 1,5g  $CO_2$  entstehen?

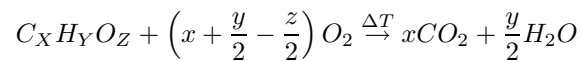


$$n(CaCO_3) = n(CO_2) = \frac{1,5g}{44g * mol^{-1}} \approx 0,0341mol$$

$$m(CaCO_3) = 0,0341mol * 100g * mol^{-1} = 3,41g$$

$$w(CaCO_3) = \frac{3,41g}{10g} = 0,3413 = 34,13\%$$

**Aufgabe 1.3.5a (Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen)** Zimtaldehyd besteht aus C,H,O. Verbrennt man 6,5g Zimtaldehyd erhält man 19,49g  $CO_2$  und 3,54g  $H_2O$ . Welche prozentuale Zusammensetzung hat Zimtaldehyd?



$$n(CO_2) = \frac{19,49g}{44g * mol^{-1}} = 0,443mol$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 * \frac{3,54g}{18g * mol^{-1}} = 0,394mol$$

$$m(C) = 0,443mol * 12g * mol^{-1} = 5,316g$$

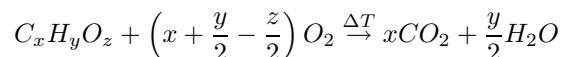
$$m(H) = 0,394mol * 1g * mol^{-1} = 0,394g$$

$$w(C) = \frac{5,316g}{6,5g} \approx 0,8180 = 81,80\%$$

$$w(H) = \frac{0,342g}{6,5g} \approx 0,06 = 6,00\%$$

$$w(O) = 100\% - 81,80\% - 6,00\% = 12,20\%$$

**Aufgabe 1.3.5b** Welche (empirische) Summenformel hat Zimtaldehyd?



$$m(C) = 5,316g \rightarrow n(C) = 0,443mol$$

$$m(H) = 0,394g \rightarrow n(H) = 0,394mol$$

$$m(O) = 0,79g \rightarrow n(O) = 0,049mol$$

$$C_{0,443}H_{0,394}O_{0,049} \Rightarrow x : y : z = 0,443 : 0,394 : 0,049$$

$$C_{9,04}H_{8,04}O \xrightarrow{\text{Runden}} C_9H_8O$$

Die empirische Formel ist die kleinst, mögliche Summenformel:  $C_9H_8O$ .

**Aufgabe 1.3.6** Die Analyse einer Verbindung, die nur aus H,S,O besteht ergibt 1,04% Wasserstoff, 33,04% Schwefel und 65,92% Sauerstoff. Die Molmasse der Verbindung beträgt  $194g * mol^{-1}$ . Wie lauten die empirische und die tatsächliche Formel?

$$100g H_x S_y O_z \Rightarrow 1,04g(H)$$

$$33,04g(S)$$

$$65,92g(O)$$

$$x = n(H) = \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{1,04g}{1g * mol^{-1}} = 1,04mol$$

$$y = n(S) = \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{33,04g}{32g * mol^{-1}} = 1,03mol$$

$$z = n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{65,92g}{16g * mol^{-1}} = 4,12mol$$

$$x : y : z \approx 1 : 1 : 4$$

$$\Rightarrow H_1S_1O_4 = HSO_4 \text{ (empirische Formel)}$$

$$M(HSO_4) = 97g * mol^{-1}$$

$$\frac{M(H_x S_y O_z)}{M(HSO_4)} = \frac{198g * mol^{-1}}{97g * mol^{-1}} = 2$$

$$\Rightarrow H_2S_2O_8 \text{ (tatsächliche Summenformel)}$$

**Aufgabe 1.3.7** Cyclopropan hat bei  $50^\circ C$  und  $96kPa$  eine Dichte von  $1,5g * L^{-1}$ . Seine empirische Formel ist  $CH_2$ . Wie lautet die tatsächliche Summenformel?

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{m}{M} * RT$$

$$M = \frac{m}{V} * \frac{RT}{p}$$

$$M = \frac{1,5g}{1L} * \frac{8,31451kPa * L * mol^{-1} * K^{-1}}{96kPa} * (50 + 273,15)K$$

$$= 42g * mol^{-1}$$

$$\frac{M(C_x H_y)}{M(CH_2)} = \frac{42g * mol^{-1}}{14g * mol^{-1}} = 3$$

$$\Rightarrow C_3H_6 \text{ (tatsächliche Formel)}$$

## 1.4 Konzentrationen

**Definition 1.4.1** Die Konzentration einer Lösung ist die Menge eines gelösten Stoffes A pro Menge des Lösungsmittels B oder pro Menge der Lösung („gelöster Stoff A“ + „Lösungsmittel B“).

**Definition 1.4.2 Gewichtsprozent** (Massenprozent):

$$\begin{aligned} w(A) &= \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} = \frac{m(\text{gelöster Stoff})}{m(\text{gelöster Stoff}) + m(\text{Lösungsmittel})} \\ &= \frac{m(\text{gelöster Stoff})}{m(\text{Lösung})} \end{aligned}$$

**Definition 1.4.3 Molenbruch** (Stoffmengenanteil):

$$\begin{aligned} x(A) &= \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} = \frac{n(\text{gelöster Stoff})}{n(\text{gelöster Stoff}) + n(\text{Lösungsmittel})} \\ &= \frac{n(\text{gelöster Stoff})}{n(\text{Lösung})} \end{aligned}$$

**Definition 1.4.4 Molalität** (temperaturunabhängig):

$$b(A) = \frac{n(A)}{m(B)} = \frac{n(\text{gelöster Stoff})}{m(\text{Lösungsmittel})}$$

**Definition 1.4.5 Molarität** (temperaturabhängig):

$$c(A) = \frac{n(A)}{V(A) + V(B)} = \frac{n(\text{gelöster Stoff})}{V(\text{Lösung})}$$

spezielle Konzentrationswerte:  $10^{-3}$ (Promille),  $10^{-6}$ (ppm),  $10^{-9}$ (ppb)

**Aufgabe 1.4.1a** Eine Lösung enthält 36,5g HCl und 72g Wasser. Wie viel %ig ist die Lösung (Massenprozent)?

$$\begin{aligned} w(\text{HCl}) &= \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{36,5\text{g}}{108,5\text{g}} = 0,336 \\ &\Rightarrow 33,60\% \end{aligned}$$

**Aufgabe 1.4.1b** Wie groß sind die Stoffmengenanteile/Molenbrüche an HCl und Wasser?

$$\begin{aligned} n(\text{HCl}) &= \frac{36,5\text{g}}{36,5\text{g} * \text{mol}^{-1}} = 1\text{mol} \\ n(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{72\text{g}}{18\text{g} * \text{mol}^{-1}} = 4\text{mol} \\ x(\text{HCl}) &= \frac{1}{5} = 0,2 \\ x(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{4}{5} \stackrel{\text{oder}}{=} 1 - x(\text{HCl}) = 0,8 \end{aligned}$$

**Aufgabe 1.4.1c** Welche Molalität hat die Lösung?

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= 72\text{g (Lösungsmittel)} \\ b(\text{HCl}) &= \frac{1\text{mol}}{72\text{g}} = 13,89\text{mol} * \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

**Aufgabe 1.4.1d** Welche Molarität hat die Lösung? (Die Dichte der Lösung beträgt  $1,17 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{m(\text{Lösung})}{V(\text{Lösung})} \\ c &= \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{Lösung})} \\ n &= \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} \\ c &= \frac{m(\text{HCl}) * \rho(\text{Lösung})}{M(\text{HCl}) * m(\text{Lösung})} = w(\text{HCl}) * \frac{\rho(\text{Lösung})}{M(\text{HCl})} \\ &= \frac{36,5 \text{ g}}{108,5 \text{ g}} * \frac{1170 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 10,78 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}\end{aligned}$$

**Aufgabe 1.4.2 (Verdünnen von Lösungen)** 100ml einer 2 molaren Salzsäure soll auf  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  verdünnt werden. Wie viel Wasser wird dafür benötigt?

$$\begin{aligned}c_1 &= 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_1 &= 100 \text{ ml} \\ n_1 &= c_1 * V_1 = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} * 0,1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol} \\ n_1 &= c_1 * V_1 = c_2 * V_2 = n_2 \\ V_2 &= \frac{n_1}{c_2} = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,8 \text{ L} \\ \Rightarrow V(\text{Wasser}) &= 0,8 \text{ L} - 0,1 \text{ L} = 0,7 \text{ L}\end{aligned}$$

**Aufgabe 1.4.3** Wie viel ml 70%iger  $\text{HNO}_3$  (Dichte:  $1,42 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) benötigt man zur Herstellung von 250 ml, 2 molarer  $\text{HNO}_3$ ?

$$\begin{aligned}100 \text{ g}(\text{Lösung}) &= 70 \text{ g}(\text{HNO}_3) \\ c_1 * V_1 &= c_2 * V_2 \\ V_1 &= \frac{c_2 * V_2}{c_1} = \frac{0,25 \text{ L} * 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c_1} \\ c_1 &= w(\text{HCl}) * \frac{\rho(\text{Lösung})}{M(\text{HNO}_3)} = 0,7 * \frac{1420 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 15,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_1 &= \frac{0,25 \text{ l} * 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{15,78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,03169 \text{ L} = 31,62 \text{ ml}\end{aligned}$$

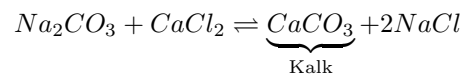


# Kapitel 2

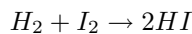
## Chemisches Gleichgewicht

### 2.1 Einführung

- Berthollet (1803)
- Napoleonischer Ägyptenfeldzug (1798-1801)
- Salzsee: Ablagerung von  $Na_2CO_3$



#### Beispiel 2.1.1



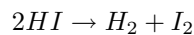
$$v_{\rightarrow} = \frac{1}{2} * \frac{dc(HI)}{dt} = k_{\rightarrow} * c(H_2) * c(I_2) \text{ (Bildung von HI)}$$

$v$  : Reaktionsgeschwindigkeit

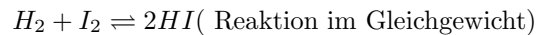
$c$  : Konzentration

$t$  : Zeit

$k$  : Geschwindigkeitskonstante (reaktionsspezifisch, temperaturabhängig)



$$v_{\leftarrow} = \frac{1}{2} * \frac{dc(HI)}{dt} = k_{\leftarrow} * c^2(HI) \text{ (Zerfall von HI)}$$



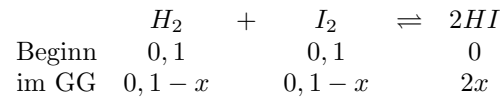
$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$$

$$k_{\rightarrow} * c(H_2) * c(I_2) = k_{\leftarrow} * c^2(HI)$$

$$K_C = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) * c(I_2)}$$

Beginn der Reaktion: viel  $H_2/I_2$  vorhanden  $\Rightarrow$  hohe Geschwindigkeit der Hinreaktion  
Im Laufe der Reaktion nimmt die Geschwindigkeit der Hinreaktion ab (die der Rückreaktion zu),  
bis zum Zeitpunkt des chemischen Gleichgewichts.

**Aufgabe 2.1.1** Je 0,1 mol Wasserstoff (g) und Iod (g) werden in einem 1L-Kolben auf 448°C erhitzt. Wie groß sind die Konzentrationen an  $H_2$ ,  $I_2$  und  $HI$ ?



$$K = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) * c(I_2)}$$

$$50 = \frac{(2x)^2}{(0,1 - x) * (0,1 - x)} = \frac{4x^2}{(0,1 - x)^2}$$

$$= x^2 - 0,217x + 1,087 * 10^{-2}$$

$$\Rightarrow x_{1/2} = -\frac{0,217}{2} \pm \sqrt{\frac{(0,217)^2}{4} - 1,087 * 10^{-2}}$$

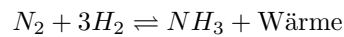
$$x_1 = 0,139 \text{ mol} * L^{-1} \text{ (unlogisch, da nur 0,1 mol eingesetzt wurden)}$$

$$x_2 = 0,078 \text{ mol} * L^{-1}$$

$$c(H_2) = c(I_2) = 0,1 - 0,078 = 0,022 \text{ mol} * L^{-1}$$

$$c(HI) = 2 * 0,078 \text{ mol} * L^{-1} = 0,156 \text{ mol} * L^{-1}$$

## 2.2 Prinzip des kleinsten Zwangs (Le Chatelier 1884)



$$K_C = \frac{c(NH_3)}{c(N_2) * c^3(H_2)}$$

Die Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten des Ammoniaks erfolgt durch erh\u00f6hten Druck. W\u00e4rme ist gleichzeitig kontraproduktiv als auch notwendig, da sie f\u00fcr die Reaktion ben\u00f6tigt wird (Aktivierungsenergie). Daher w\u00e4hlt man eine mittlere Temperatur.

# Kapitel 3

## Säuren und Basen

### 3.1 Säure-Base-Theorien

#### Definition 3.1.1 Arrhenius

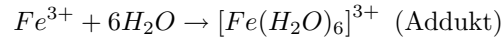
- Säure: gibt  $H^+$  ab:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
- Base: gibt  $OH^-$  ab:  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
- Dissoziation in Ionen
- Nachteile:
  - Beschränkung auf Wasser als Lösungsmittel
  - keine quantitative Beschreibung der Säure-/Basestärke
  - Ammoniak könnte nach A. keine Base sein; daher Hilfskonstruktion:  $NH_4OH$

#### Definition 3.1.2 Brönsted/Lowry (1923)

- Säure: gibt  $H^+$  ab:  $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- Base: nimmt  $H^+$  auf:  $H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + OH^-$
- Vorteile:
  - keine Beschränkung auf ein bestimmtes Lösungsmittel
  - quantitative Beschreibung der Säure-/Basestärke
  - $Fe^{3+}$ :  $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$

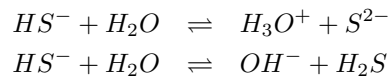
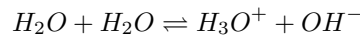
**Definition 3.1.3 Lewis (1938)**

- Säure: Elektronenpaarakzeptor (elektrophil)
- Base: Elektronenpaardonator (nucleophil)

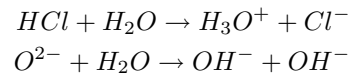


- Nachteil ist hier ebenso wie bei Arrhenius das Fehlen einer quantitativen Beschreibung der Säure-/Basestärke!

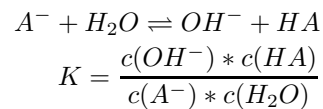
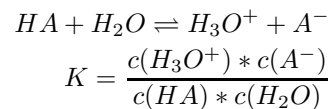
**Definition 3.1.4 Ampholyte** sind Substanzen, die sowohl als Säure als auch als Base reagieren.

**Definition 3.1.5 Autoprotolyse**

**Definition 3.1.6** In wässrigen Säure-Base-Systemen gibt es keine stärkere Säure als  $H_3O^+$  und keine stärkere Base als  $OH^-$ . Dies nennt man den **nivellierenden („gleichmachenden“) Effekt**. Stärkere Säuren (z.B. HCl) oder Basen (z.B.  $O^{2-}$ ) reagieren daher vollständig mit Wasser (vollständige Protolyse):



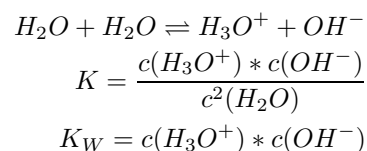
**Definition 3.1.7** Die Stärke der Säure (Base) wird durch die spezielle Gleichgewichtskonstante, die **Säurekonstante**  $K_S$  bzw. **Basenkonstante**  $K_B$  angegeben.



Da im wässrigen Lösungsmittel  $c(H_2O)$  praktisch konstant bleibt, wird  $c(H_2O)$  in die Gleichgewichtskonstante  $K$  miteinbezogen:

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \\ K_B &= \frac{c(OH^-) * c(HA)}{c(A^-)} \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Autoprotolyse des Wassers ergibt sich durch:



Auch hier wird  $c(H_2O)$  wieder in die Gleichgewichtskonstante einbezogen.

**Definition 3.1.8 Ionenprodukt des Wassers**

$$K_W = c(H_3O^+) * c(OH^-) = 10^{-14} mol^2 * L^{-2}$$

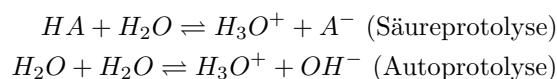
**Definition 3.1.9** Der negative dekadische Logarithmus kann auch auf andere Werte angewendet werden:

$$\begin{aligned} c(OH^-) &\rightarrow pOH \\ K_S &\rightarrow pK_S \\ K_B &\rightarrow pK_B \\ K_W &\rightarrow pK_W \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pH + pOH &= pK_W = 14 \\ pK_S + pK_B &= pK_W = 14, \text{ da} \\ K_S * K_B &= \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} * \frac{c(OH^-) * c(HA)}{c(A^-)} \\ &= c(H_3O^+) * c(OH^-) = K_W \end{aligned}$$

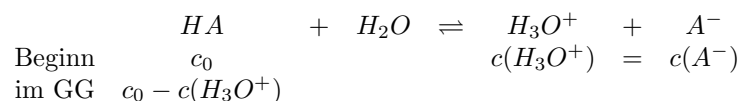
**3.2 pH-Berechnung**

**Definition 3.2.1** Der pH-Wert ist der negative, dekadische Logarithmus der  $H_3O^+$ -Ionenkonzentration. Diese errechnet sich wie folgt:



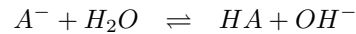
$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \\ K_W &= c(H_3O^+) * c(OH^-) \\ c(H_3O^+) &= c(A^-) + c(OH^-) \\ c(A^-) &= c(H_3O^+) - \frac{K_W}{c(H_3O^+)} \\ c(HA) &= c_0(HA) - c(A^-) = c_0(HA) - \left( c(H_3O^+) - \frac{K_W}{c(H_3O^+)} \right) \\ K_S &= \frac{c(H_3O^+) * \left( c(H_3O^+) - \frac{K_W}{c(H_3O^+)} \right)}{c_0(HA) - \left( c(H_3O^+) - \frac{K_W}{c(H_3O^+)} \right)} \end{aligned}$$

**Definition 3.2.2** In einer nicht zu verdünnten Lösung ist die Autoprotolyse vernachlässigbar. Daher ergibt sich die **Vereinfachung I**:



$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c(HA)} \\ &= \frac{c(H_3O^+) * c(A^-)}{c_0(HA) - c(H_3O^+)} \\ 0 &= c^2(H_3O^+) + (K_S * c(H_3O^+)) - (K_S * c_0(HA)) \\ c(H_3O^+) &= -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S * c_0(HA)} \end{aligned}$$

Analog für Basen:



$$c(OH^-) = -\frac{K_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B * c_0(A^-)}$$

**Definition 3.2.3 Weitere Vereinfachungen** ergeben sich durch den Vergleich der Ausgangskonzentration der Säure/Base und Säure-/Basekonstante.

1.  $K > c_0$  Näherung: vollständige Protolyse

$$\begin{aligned} K_S &> c_0(HA) \\ K_B &> c_0(A^-) \\ c(H_3O^+) &= c_0(HA) \Rightarrow pH = -\lg c_0(HA) \\ c(OH^-) &= c_0(A^-) \Rightarrow pOH = -\lg c_0(A^-) \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.1** Welchen pH-Wert hat eine 0,1 M HCl-Lösung? ( $K_S = 10^6 \text{ mol} * L^{-1}$ )

$$pH = -\lg [c_0(HCl)] = -\lg [0,1] = 1$$

**Aufgabe 3.2.2** Welchen pH-Wert hat eine  $10^{-8}$  M HCl-Lösung? ( $K_S = 10^6 \text{ mol} * L^{-1}$ )

$$pH = -\lg [c_0(HCl)] = -\lg [10^{-8}] = 8$$

Die Lösung kann nicht stimmen, da eine Säure, unabhängig davon wie stark verdünnt niemals alkalisch reagieren kann. Die Vereinfachung I (vgl. Def. 3.2.2) kann hier nicht genutzt werden. Der pH-Wert wird hier maßgeblich durch die Autoprotolyse des Lösungsmittels Wasser bestimmt:

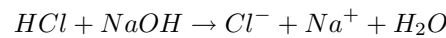
$$pH = -\lg [10^{-7}] = 7$$

**Aufgabe 3.2.3a** 50 ml 0,1 M HCl werden nacheinander mit insgesamt 0,49,50,51 und 100 ml 0,1 M NaOH versetzt. Welche pH-Werte ergeben sich?

$$\begin{aligned} V(NaOH) &= 0 \text{ ml} \\ pH &= -\log [0,1] = 1,00 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.3b**

$$\begin{aligned}
 V(\text{NaOH}) &= 49\text{ml} \\
 n(\text{HCl}) &= c * V = 0,1\text{mol} * L^{-1} * 50 * 10^{-3}\text{L} = 5 * 10^{-3}\text{mol} \\
 n(\text{NaOH}) &= c * V = 0,1\text{mol} * L^{-1} * 49 * 10^{-3}\text{L} = 4,9 * 10^{-3}\text{mol} \\
 n(\text{HCl})_n &= = 5 * 10^{-3}\text{mol} - 4,9 * 10^{-3}\text{mol} = 10^{-4}\text{mol} \\
 V_n &= 50\text{ml} + 49\text{ml} = 99\text{ml}
 \end{aligned}$$



Da weder  $\text{Cl}^-$  noch  $\text{Na}^+$  den pH-Wert beeinflussen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 c(\text{HCl})_n &= \frac{n(\text{HCl})_n}{V_n} = \frac{10^{-4}\text{mol}}{99 * 10^{-3}\text{L}} \\
 &\approx 10^{-3}\text{mol} * L^{-1}
 \end{aligned}$$

Da  $c(\text{HCl})_n \gg 10^{-7}$  (Vereinfachung I - vgl. Def. 3.2.2) und  $K_S \gg c(\text{HCl})_n$  (Vereinfachung II - vgl. Def. 3.2.3) gelten, ergibt sich:

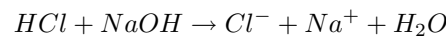
$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= -\lg [c(\text{HCl})_n] \\
 \text{pH} &= -\lg [10^{-3}] = 3,00
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.3c**

$$\begin{aligned}
 V(\text{NaOH}) &= 50\text{ml} \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= c(\text{OH}^-) \text{ (Autoprotolyse)} \\
 \text{pH} &= 7
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.3d**

$$\begin{aligned}
 V(\text{NaOH}) &= 51\text{ml} \\
 n(\text{HCl}) &= c * V = 0,1\text{mol} * L^{-1} * 50 * 10^{-3}\text{L} = 5 * 10^{-3}\text{mol} \\
 n(\text{NaOH}) &= c * V = 0,1\text{mol} * L^{-1} * 51 * 10^{-3}\text{L} = 5,1 * 10^{-3}\text{mol} \\
 n(\text{NaOH})_n &= = 5,1 * 10^{-3}\text{mol} - 5 * 10^{-3}\text{mol} = 10^{-4}\text{mol} \\
 V_n &= 50\text{ml} + 49\text{ml} = 99\text{ml}
 \end{aligned}$$



Da weder  $\text{Cl}^-$  noch  $\text{Na}^+$  den pH-Wert beeinflussen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 c(\text{NaOH})_n &= \frac{n(\text{NaOH})_n}{V_n} = \frac{10^{-4}\text{mol}}{99 * 10^{-3}\text{L}} \\
 &\approx 10^{-3}\text{mol} * L^{-1}
 \end{aligned}$$

Da  $c(\text{NaOH})_n \gg 10^{-7}$  (Vereinfachung I - vgl. Def. 3.2.2) und  $K_B \gg c(\text{NaOH})_n$  (Vereinfachung II - vgl. Def. 3.2.3) gelten, ergibt sich:

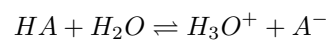
$$\begin{aligned}
 \text{pOH} &= -\lg [c(\text{NaOH})_n] \\
 \text{pOH} &= -\lg [10^{-3}] = 3,00 \\
 \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - 3,00 = 11
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.3e (verkürzt)**

$$\begin{aligned}
 V(\text{NaOH}) &= 100\text{ml} \\
 c(\text{OH}^-) &= \frac{10^{-2}\text{mol} - 5 \cdot 10^{-3}\text{mol}}{0,15\text{L}} \approx 0,0333\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 p\text{OH} &= -\lg[0,0333] = 1,48 \\
 p\text{H} &= 14 - 1,48 = 12,52
 \end{aligned}$$

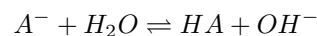
**Definition 3.2.4** Der **Protolysegrad**  $\alpha$  gibt an wie viel % einer Säure protolysiert sind:

$$\alpha = \frac{\text{Konz. d. protolysierten Teilchen}}{\text{Konz. d. nicht-protolysierten Teilchen}}$$



$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \alpha \cdot c_0(\text{HA}) \\
 K_S &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)} \\
 &= \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2(\text{HA})}{c_0(\text{HA}) - \alpha \cdot c_0(\text{HA})} \\
 &= \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2(\text{HA})}{(1 - \alpha) \cdot c_0(\text{HA})} \\
 &= \frac{\alpha^2 \cdot c_0(\text{HA})}{(1 - \alpha)} \quad (\text{Ostwaldsches Verdünnungsgesetz}) \\
 0 &= \alpha^2 + \alpha \frac{K_S}{c_0(\text{HA})} - \frac{K_S}{c_0(\text{HA})} \\
 \alpha_{1/2} &= -\frac{K_S}{2c_0(\text{HA})} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2c_0(\text{HA})}\right)^2 + \frac{K_S}{c_0(\text{HA})}} \quad (\text{Säuren})
 \end{aligned}$$

Analog dazu ergibt sich der Protolysegrad für Basen:



$$\alpha_{1/2} = -\frac{K_B}{2c_0(\text{A}^-)} \pm \sqrt{\left(\frac{K_B}{2c_0(\text{A}^-)}\right)^2 + \frac{K_B}{c_0(\text{A}^-)}} \quad (\text{Basen})$$

**Definition 3.2.5** Bei einer geringen Protolyse erhält man den Protolysegrad näherungsweise durch folgende Vereinfachung:

$$\begin{aligned}
 \alpha &< 1, \quad 1 - \alpha \approx 1 \\
 K &= \frac{\alpha^2 c_0(\text{HA})}{1 - \alpha} = \alpha^2 c_0(\text{HA}) \\
 \alpha &= \sqrt{\frac{K_S}{c_0(\text{HA})}}
 \end{aligned}$$



Analog für die entsprechende Base:

$$K = \frac{\alpha^2 c_0(A^-)}{1 - \alpha} = \alpha^2 c_0(A^-)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_B}{c_0(A^-)}}$$

**Aufgabe 3.2.4** Zu wieviel % ist eine 1 M und eine  $10^{-9}$  M Essigsäure (HAc) protolysiert? ( $K_S = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

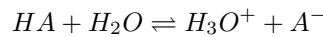
$$c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}} = 0,0042$$

$$= 0,42\%$$

$$c_0 = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}} = 0,1334$$

$$= 13,34\%$$

2.  $K < c_0$  Näherung: geringe Protolyse



$$K_S = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

$$c(H_3O^+) = c(A^-)$$

$$K_S = \frac{c^2(H_3O^+)}{c_0(HA) - c(H_3O^+)}$$

$$c(H_3O^+) \ll c_0(HA) :$$

$$K_S = \frac{c^2(H_3O^+)}{c_0(HA)}$$

Das ergibt für die Konzentration von  $H_3O^+$  (Säure) und  $OH^-$  (Base):

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(HA)}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} [pK_S - \lg [c_0(HA)]]$$

$$c(OH^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0(A^-)}$$

$$\Rightarrow pOH = \frac{1}{2} [pK_B - \lg [c_0(A^-)]]$$

**Aufgabe 3.2.5** Welchen pH-Wert hat eine 0,1 M Ameisensäure? ( $K_S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$$K_S \ll c_0$$

$$c(H_3O^+) = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\lg [4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}] = 2,37$$

**Aufgabe 3.2.6** Welchen pH-Wert hat eine 0,1 M  $NH_3$ -Lösung? ( $pK_B = 4,75$ )

$$pOH = \frac{1}{2} [4,75 - \lg [0,1]] = 2,88$$

$$pH = 14 - pOH = 11,12$$

**Aufgabe 3.2.7** Zu wieviel % ist eine  $10^{-3}$  M chlorige Säure ( $HClO_2$ ) protolysiert und welchen pH-Wert hat sie? ( $K_S = 10^{-2} \text{ mol} * L^{-1}$ )

$$K_S > c_0$$

$$\alpha = -\frac{K_S}{2c_0(HA)} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2c_0(HA)}\right)^2 - \frac{K_S}{c_0(HA)}}$$

$$= -\frac{10^{-2} \text{ mol} * L^{-1}}{2 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1}} \pm \sqrt{\left(\frac{10^{-2} \text{ mol} * L^{-1}}{2 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1}}\right)^2 - \frac{10^{-2} \text{ mol} * L^{-1}}{10^{-3} \text{ mol} * L^{-1}}}$$

$$= 0,916 = 91,60\%$$

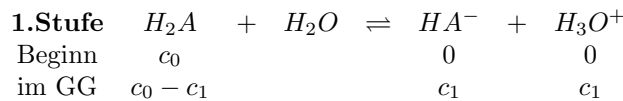
$$pH = -\lg [10^{-3}] = 3,00$$

3.  $K \approx c_0$  Keine Näherung möglich!

$$c(H_3O^+) = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S * c_0(HA)}$$

$$c(OH^-) = -\frac{K_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B * c_0(A^-)}$$

**Definition 3.2.6** Die pH-Wertberechnung **mehrprotoniger Säuren** erfolgt stufenweise analog zur Protolyse:  $H_2SO_4, H_3PO_4$  ( $K_{S1} > K_{S2} > \dots$ )

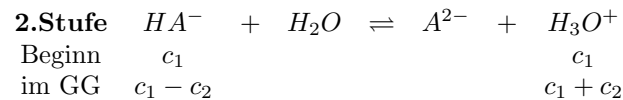


$$K_{S1} = \frac{c(H_3O^+) * c(HA^-)}{c(H_2A)}$$

$K_{S1} > c_0 \rightarrow$  Näherung entsprechend Definition 3.2.3 / 1.Fall

$K_{S1} < c_0 \rightarrow$  Näherung entsprechend Definition 3.2.3 / 2.Fall

$K_{S1} \approx c_0 \rightarrow$  keine Näherung möglich entsprechend Definition 3.2.3 / 3.Fall



$$K_{S2} = \frac{(c_1 + c(H_3O^+)) * c(A^{2-})}{(c(HA^-) - c_2)}$$

$K_{S2} > c_1 \rightarrow$  Näherung entsprechend Definition 3.2.3 / 1.Fall

$K_{S2} < c_1 \rightarrow K_{S2} = c_2$

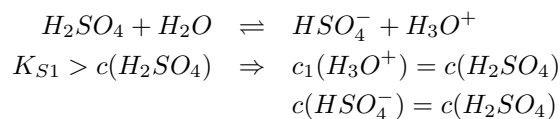
$K_{S2} \approx c_1 \rightarrow c_2 = -\frac{K_{S2} + c_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_{S2} + c_1}{2}\right)^2 + K_{S2} * c_1}$

Die Gesamtkonzentration an  $H_3O^+$ -Ionen ergibt sich durch Summation der Konzentrationen der einzelnen Schritte:

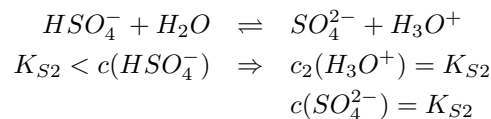
$$c_g(H_3O^+) = \sum_{k=1}^n c_k(H_3O^+) \text{ bei } n \text{ Protolysestufen}$$

**Aufgabe 3.2.8** Welchen pH-Wert hat eine 0,1 M  $H_2SO_4$ ? ( $K_{S1} = 1000 \text{ mol} * L^{-1}$ ,  $K_{S2} = 0,01 \text{ mol} * L^{-1}$ )

**1. Stufe**

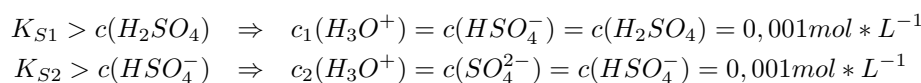


**2. Stufe**



$$c_g(H_3O^+) = \sum_{k=1}^2 c_k(H_3O^+) = 0,1 \text{ mol} * L^{-1} + 0,01 \text{ mol} * L^{-1} = 0,11 \text{ mol} * L^{-1}$$

**Aufgabe 3.2.9** Welchen pH-Wert hat eine 0,001 M  $H_2SO_4$ ? ( $K_{S1} = 1000 \text{ mol} * L^{-1}$ ,  $K_{S2} = 0,01 \text{ mol} * L^{-1}$ )



$$c(H_3O^+) = 0,001 \text{ mol} * L^{-1} + 0,001 \text{ mol} * L^{-1} = 0,002 \text{ mol} * L^{-1}$$

$$pH = -\lg[0,002]$$

**Aufgabe 3.2.10** Welchen pH-Wert hat eine 0,01 M  $H_2SO_4$ ? ( $K_{S1} = 1000 \text{ mol} * L^{-1}$ ,  $K_{S2} = 0,01 \text{ mol} * L^{-1}$ )

$$K_{S1} > c(H_2SO_4)$$

$$c_1(H_3O^+) = c(HSO_4^-) = c(H_2SO_4) = 0,01 \text{ mol} * L^{-1}$$

$$K_{S2} = c(HSO_4^-)$$

$$c_2(H_3O^+) = -\frac{K_{S2} + c_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_{S2} + c_1}{2}\right)^2 + K_{S2} * c_1}$$

$$c_g(H_3O^+) = c_1 + c_2 = 1,41 * 10^{-2} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$pH = -\lg[1,41 * 10^{-2}]$$

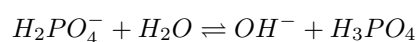
**Beispiel 3.2.1** Der pH-Wert eines Ampholyten berechnet sich wie folgt: Als Beispiel ist hierzu  $NaH_2PO_4$  gewählt:

$$K_S(H_3PO_4) = 7,7 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$K_S(H_2PO_4^-) = 6,2 * 10^{-8} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$K_S(HPO_4^{2-}) = 1 * 10^{-12} \text{ mol} * L^{-1}$$

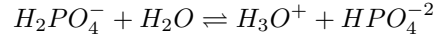
Dabei kann das Anion als Base protolysieren:



Das entsprechende Massenwirkungsgesetz lautet:

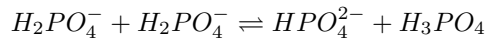
$$\begin{aligned} K_{B(1)} &= \frac{c(\text{OH}^-) * c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ &= \frac{K_W}{K_S(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 * 10^{-14} \text{mol}^2 * \text{L}^{-2}}{7,5 * 10^{-3} \text{mol} * \text{L}^{-1}} \\ &= 1,33 * 10^{-12} \text{mol} * \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Gleichzeitig kann das Anion, da es ein Ampholyt ist, auch als Säure protolysieren:



$$K_{S(2)} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) * c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 6,2 * 10^{-8} \text{mol} * \text{L}^{-1}$$

Darüberhinaus wirkt die Autoprotolyse der  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Moleküle:



$$\begin{aligned} K_{(3)} &= \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) * c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c^2(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ &= \frac{K_{B(1)}}{c(\text{OH}^-)} * \frac{K_{S(2)}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \\ &= \frac{K_{B(1)} * K_{S(2)}}{K_W} = \frac{1,33 * 10^{-12} \text{mol} * \text{L}^{-1} * 6,2 * 10^{-8} \text{mol} * \text{L}^{-1}}{1 * 10^{-14} \text{mol}^2 * \text{L}^{-2}} \\ &= 8,3 * 10^{-6} \\ \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} &= K_{B(1)} * \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} * \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{K_{S(2)} * c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \\ &= \frac{K_{B(1)}}{K_{S(2)}} * \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} \end{aligned}$$

Näherung:  $c(\text{HPO}_4^{2-}) \approx c(\text{H}_3\text{PO}_4)$

$$\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{K_{B(1)}}{K_{S(2)}}$$

Durch die Autoprotolyse ergibt sich:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= \frac{K_W}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \\ \frac{K_W}{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)} &= \frac{K_{B(1)}}{K_{S(2)}} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{\frac{K_{S(2)}}{K_{B(1)}} * K_W} \\ &= \sqrt{K_{S(1)} * K_{S(2)}} \\ \Rightarrow \text{pH} &= \frac{1}{2} [pK_{S(1)} + pK_{S(2)}] \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.11** Welchen pH-Wert hat eine  $0,1 \text{ mol} * L^{-1} Na_2H_2PO_4$ ?

$$K_{S1}(H_3PO_4) = 7,5 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$K_{S2}(H_2PO_4^-) = 6,2 * 10^{-8} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$K_{S3}(HPO_4^{2-}) = 1 * 10^{-12} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$c(H_3O^+) = \sqrt{7,5 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1} * 6,2 * 10^{-8} \text{ mol} * L^{-1}}$$

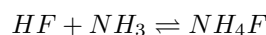
$$= 2,16 * 10^{-5} \text{ mol} * L^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = -\lg [c(H_3O^+)] = 4,67$$

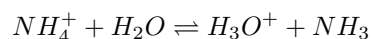
Die Berechnung des pH-Wertes erfolgt bei verschiedenen Säure-Base-Gemischen auf unterschiedliche Art und Weise:

Säure-Base-Gemische				pH
starke Säure <i>HCl</i>	+	starke Base <i>NaOH</i>	→ Salz <i>NaCl</i>	neutral
starke Säure <i>HCl</i>	+	schwache Base <i>NH<sub>3</sub></i>	→ Salz <i>NH<sub>4</sub>Cl</i>	sauer (schwach)
schwache Säure <i>HAc</i>	+	starke Base <i>NaOH</i>	→ Salz <i>NaAc</i>	alkalisch (schwach)

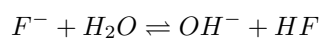
Nun ergibt sich die Fragestellung wie eine **schwache** Säure mit einer **schwachen** Base reagiert:



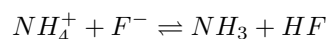
#### Protolyse der Säure



#### Protolyse der Base



#### Säure-Base-Reaktion



Auch hierbei überwiegt (analog zu den Ampholytreaktionen) die dritte mögliche Reaktionen, wie man durch Vergleich der (hier nicht angegebenen) Gleichgewichtskonstanten erkennt:

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_{S1} * K_{S2}}$$

$$pH = \frac{1}{2} [pK_{S1} + pK_{S2}]$$

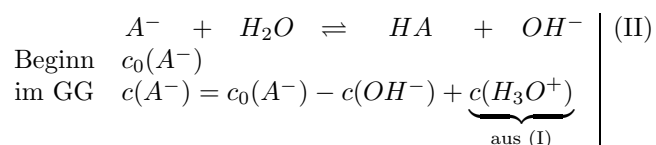
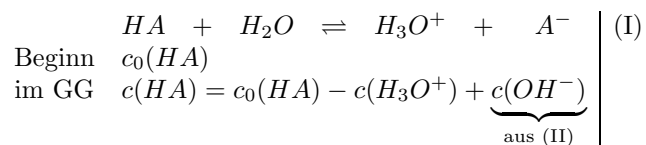
**Aufgabe 3.2.11** Welchen pH-Wert hat eine  $0,1 \text{ mol} * L^{-1}$  Ammoniumfluoridlösung ( $NH_4F$ )?

$$pK_B(NH_3) = 4,75 \Rightarrow pK_S = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$pK_S(HF) = 3,17$$

$$pH = \frac{1}{2} [9,25 + 3,17] = 6,21$$

**Definition 3.2.7** Ein **Puffersystem** besteht aus einer **schwachen Säure** und der dazu **konjugierten Base**.



$$\begin{aligned} K_S &= \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \\ c(H_3O^+) &= K_S \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)} \\ &= K_S \cdot \frac{c_0(HA) - c(H_3O^+) + c(OH^-)}{c_0(A^-) - c(OH^-) + c(H_3O^+)} \\ c(OH^-) &= \frac{K_W}{c(H_3O^+)} \end{aligned}$$

Die Näherung der „geringen Protolyse“ ermöglicht folgende Vereinfachung:

$$\left. \begin{array}{l} c(HA) \approx c_0(HA) \\ c(A^-) \approx c_0(A^-) \end{array} \right\} c(H_3O^+) = K_S \cdot \frac{c_0(HA)}{c_0(A^-)}$$

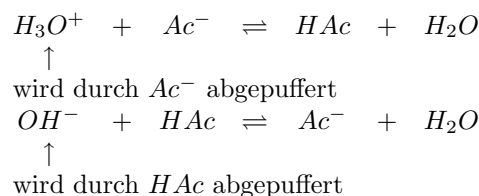
Die Logarithmierung ergibt demnach:

$$pH = pK_S - \lg \left[ \frac{c_0(HA)}{c_0(A^-)} \right]$$

bzw.

$$pH = pK_S + \lg \left[ \frac{c_0(A^-)}{c_0(HA)} \right]$$

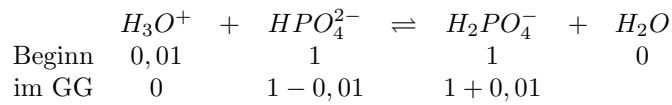
Dies ist die **Hendersson-Hasselbalch-Gleichung** (Puffergleichung).



**Aufgabe 3.2.12a** Welchen pH-Wert hat ein  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ -Puffer? ( $pK_S = 7,2$ )

$$\begin{aligned} pH &= pK_S + \lg \left[ \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right] \quad (\text{äquimolarer Puffer}) \\ &= 7,2 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.12b** Welchen pH-Wert hat die Lösung nach Zugabe von 0,01 M HCl?



$$\begin{aligned}
 pH &= pK_S - \lg \left[ \frac{1,01 \text{ mol} * L^{-1}}{0,99 \text{ mol} * L^{-1}} \right] \\
 &= 7,19
 \end{aligned}$$

In einer nicht-gepufferten Lösung würde der pH-Wert von 7 (neutral) auf  $pH = -\lg [c_0(HCl)] = 2$  abfallen. In der gepufferten Lösung fällt der pH-Wert lediglich von 7,20 auf 7,19, was an der Grenze der Messgenauigkeit liegt.

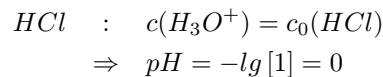
Ein Puffersystem lässt sich auch durch

- starke Säure und ein Salz einer schwachen Säure
- starke Base und ein Salz einer schwachen Base

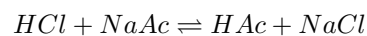
erstellen.

**Aufgabe 3.2.13** 20 ml einer 1-molaren HCl werden durch Zugabe von 4,08g  $NaAc * 3H_2O$  abgestumpft. Welchen pH-Wert hat die Lösung vor und nach der Zugabe des  $NaAc$ ?

**Vor der Zugabe**



**Nach der Zugabe**



$$\begin{aligned}
 n(HCl) &= c * V = 1 \text{ mol} * l^{-1} * 0,020 \text{ l} = 0,02 \text{ mol} \\
 n(NaAc * 3H_2O) &= \frac{4,08 \text{ g}}{136 \text{ g} * \text{mol}^{-1}} = 0,03 \text{ mol} \\
 c(Ac^-) &= \frac{0,03 \text{ mol} - 0,02 \text{ mol}}{0,02 \text{ l}} = 0,5 \text{ mol} * l^{-1} \\
 c(HAc) &= \frac{0,02 \text{ mol}}{0,02 \text{ l}} = 1 \text{ mol} * l^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 pH &= pK_S - \lg \left[ \frac{c_0(HAc)}{c_0(Ac^-)} \right] \\
 &= 4,75 - \lg \left[ \frac{1 \text{ mol} * l^{-1}}{0,5 \text{ mol} * l^{-1}} \right] \approx 4,45
 \end{aligned}$$

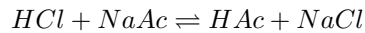
Im Falle eines Puffers ebenfalls möglich:

$$\begin{aligned}
 pH &= pK_S - \lg \left[ \frac{n(HAc)}{n(Ac^-)} \right] \\
 &= 4,75 - \lg \left[ \frac{0,02}{0,01} \right] \approx 4,45
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.14** Welches Konzentrationsverhältnis ergibt einen  $NH_3/NH_4^+$ -Puffer vom pH-Wert 9,5? ( $pK_S(NH_4^+) = 9,25$ )

$$\begin{aligned} pH &= pK_S - \lg \left[ \frac{c_0(NH_4^+)}{c_0(NH_3)} \right] \\ pH &= pK_S - \lg [x] \\ \lg [x] &= 9,25 - 9,5 = -0,25 \\ x &= 10^{-0,25} \\ &= 0,56 \\ \frac{c_0(NH_4^+)}{c_0(NH_3)} &= \frac{0,56}{1} = \frac{1}{1,78} \end{aligned}$$

**Aufgabe 3.2.15** 15 ml 1-molare HCl sollen auf  $pH = 5$  abgestumpft werden. Wieviel ml 2-molarer NaAc-Lösung benötigt man dafür?



$$\begin{aligned} HCl &: n = c * V = 1 \text{ mol} * L^{-1} * 0,015 L = 0,015 \text{ mol} \\ NaAc &: n = 0,015 \text{ mol} \text{ (Zur Herstellung der Essigsäure)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} pH &= pK_S - \lg \left[ \frac{n(HAc)}{n(NaAc)} \right] \\ 5 &= 9,25 - \lg \left[ \frac{0,015 \text{ mol}}{x} \right] \\ x &= \frac{0,015}{10^{-0,25}} \\ &= 26,7 * 10^{-3} \text{ mol} \text{ (Zur pH-Werteinrichtung)} \end{aligned}$$

Die Addition der Stoffmenge zur Herstellung der Essigsäure und zur Einrichtung des pH-Werts ergeben die gesamte Stoffmenge, die an  $NaAc$  zur Lösung gegeben werden muss.

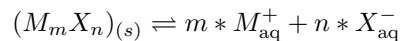
$$\begin{aligned} n_{\text{gesamt}}(NaAc) &= 15 * 10^{-3} \text{ mol} + 26,7 * 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 41,7 * 10^{-3} \text{ mol} \\ V(NaAc) &= \frac{n_{\text{gesamt}}}{c(NaAc)} \\ &= \frac{41,7 * 10^{-3} \text{ mol}}{2 \text{ mol} * L^{-1}} \\ &= 20,85 \text{ ml} \end{aligned}$$

Man muss zur pH-Werteinstellung demnach also 20,85 ml an 2-molarer  $NaAc$ -Lösung hinzugeben.



## Kapitel 4

# Lösungs-, Komplex- und Fällungsgleichgewicht



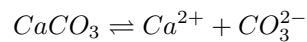
$$K = \frac{c^m(M) * c^n(X)}{c(M_m X_n)}$$

**Definition 4.1** Das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes  $M_m X_n$  ergibt sich aus:

$$K_L = c^m(M) * c^n(X)$$
$$[K_L] = \frac{\text{mol}^{m+n}}{\text{L}^{m+n}}$$

Löslichkeitsprodukte verschiedener Substanzen besitzen oftmals unterschiedliche Dimensionen. Daher kann man sie nicht direkt vergleichen. Die **Löslichkeit**, angegeben in  $\text{g} * \text{L}^{-1}$  oder  $\text{mol} * \text{L}^{-1}$ , löst diese Problematik.

**Aufgabe 4.1** Wieviel g  $\text{CaCO}_3$  ( $K_L = 4,9 * 10^{-9} \text{mol}^2 * \text{L}^{-2}$ ) lösen sich in 1L Wasser?



$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$$
$$K_L = c(\text{Ca}^{2+}) * c(\text{CO}_3^{2-})$$
$$= c^2(\text{Ca}^{2+})$$
$$= 4,9 * 10^{-9} \text{mol}^2 * \text{L}^{-2}$$
$$c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{4,9 * 10^{-9} \text{mol}^2 * \text{L}^{-2}} = 7 * 10^{-5} \text{mol} * \text{L}^{-1}$$
$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{Ca}^{2+})$$
$$m = M * n = 100 \text{g} * \text{mol}^{-1} * 7 * 10^{-5} \text{mol} * \text{L}^{-1}$$
$$= 7 * 10^{-3} \text{g} = 7 \text{mg}$$

Es lösen sich also 7mg Calciumcarbonat in 1L Wasser, bevor man eine gesättigte Lösung erhält.

**Aufgabe 4.2** Wieviel g  $CaF_2$  ( $K_L = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ) lösen sich in 1L Wasser?

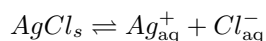


$$\begin{aligned} c(F^-) &= 2c(Ca^{2+}) \\ K_L &= c^2(F^-) \cdot c(Ca^{2+}) \\ &= 4c^3(Ca^{2+}) \\ c(Ca^{2+}) &= \sqrt[3]{\frac{K_L(CaF_2)}{4}} \\ &= 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ n(CaF_2) &= n(Ca^{2+}) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ m &= M \cdot n = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 16 \cdot 10^{-3} \text{ g } CaF_2 \end{aligned}$$

Man erkennt, dass man die Löslichkeitsprodukte verschiedener Dimensionen nicht vergleichen kann. Calciumcarbonat hat ein betragsmäßig größeres Löslichkeitsprodukt, obwohl die Löslichkeit geringer ist als bei Calciumfluorid.

Der Zusatz einer **gleichionigen Substanz** beeinflusst das Löslichkeitsgleichgewicht.

**Aufgabe 4.3** Wieviel g  $AgCl$  ( $K_L = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ) lösen sich in 1L einer 0,1-molaren  $NaCl$ -Lösung?



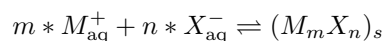
$$\begin{aligned} K_L &= c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ c(Ag^+) &= \frac{K_L}{c(Cl^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{\underbrace{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{\text{aus } NaCl\text{-Lsg.}} + \underbrace{10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{\text{aus } K_L(AgCl), \text{ vernachlässigbar}}} \\ &= 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Da die Silberionen nur aus dem  $AgCl$  stammen gilt:

$$\begin{aligned} n(AgCl) &= n(Ag^+) = 10^{-9} \text{ mol} \\ m(AgCl) &= M \cdot n = 143,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-9} \text{ mol} \\ &= 1,435 \cdot 10^{-7} \text{ g} \end{aligned}$$

Es lösen sich demnach  $1,435 \cdot 10^{-7} \text{ g } AgCl$  in 1L 0,1-molaren  $NaCl$ -Lösung.

**Definition 4.2** Ebenso wie zwischen einem Feststoff und gelösten Ionen ein Lösungsgleichgewicht vorliegt, findet sich zwischen gelösten Ionen und dem ausgefällten Feststoff ein **Fällungsgleichgewicht**.

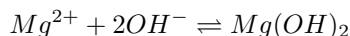


$$K_L = c^m(M^+) \cdot c^n(X^-)$$

$$\begin{aligned} K_L &> c^m(M^+) \cdot c^n(X^-) && \text{ungesättigte Lösung} \\ K_L &= c^m(M^+) \cdot c^n(X^-) && \text{gesättigte Lösung} \\ K_L &< c^m(M^+) \cdot c^n(X^-) && \text{übersättigte Lösung} \end{aligned}$$

Eine übersättigte Lösung erhält man durch Lösen der Ionen unter Hitzeeinwirkung und anschließende langsame Abkühlung. Die Ionen sind dabei gehemmt den Phasenwechsel durchzuführen und auszukristallisieren (Heterogene Lösung). Oftmals reichen kleine „Keime“ (Staubkorn) um den Phasenwechsel spontan zu bewirken.

**Aufgabe 4.4** Fällt  $Mg(OH)_2$  ( $K_L = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot L^{-3}$ ) aus, wenn eine  $10^{-3}$ -molare  $Mg(NO_3)_2$ -Lösung auf  $pH = 9$  gebracht wird?



$$K_L = c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot L^{-3}$$

$$pH = 9 \Rightarrow c(H_3O^+) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(OH^-) = \frac{K_W}{c(H_3O^+)} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}}{10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}} \\ = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot (10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1})^2 \\ = 1 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3 \cdot L^{-3}$$

$$K_L > c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-)$$

$$\Rightarrow Mg(OH)_2 \text{ fällt nicht aus!}$$

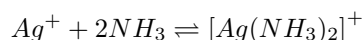
**Definition 4.3** Komplexverbindungen bestehen aus Metallionen (Lewis-Säuren) mit daran koordinierten Liganden. Die Komplexbildungskonstante  $K_K$  (auch Stabilitätskonstante genannt) beschreibt die Stabilität von Komplexen.

$$M^{m+} + nL \rightleftharpoons [ML_n]^{m+} \\ K_K = \frac{c([ML_n]^{m+})}{c(M^{m+}) \cdot c^n(L)} = \left[ \frac{L^n}{\text{mol}^n} \right]$$

Komplexdissoziationskonstante:

$$K_K = \frac{c(M^{m+}) \cdot c^n(L)}{c([ML_n]^{m+})} = \left[ \frac{\text{mol}^n}{L^n} \right]$$

**Aufgabe 4.5** Wie groß ist die  $Ag^+$ -Konzentration in einer 0,01 molare  $AgNO_3$ -Lösung, die  $0,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$   $NH_3$  enthält? ( $K_K [Ag(NH_3)_2]^+ = 1,6 \cdot 10^7 L^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ )

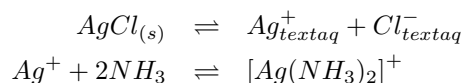


Im Gleichgewicht:

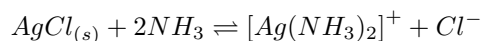
$$K_K = \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)} \\ c([Ag(NH_3)_2]^+) = c_0(Ag^+) - c(Ag^+)$$

$$\begin{aligned}
 c(\text{NH}_3) &= c_0(\text{NH}_3) - 2 * c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \\
 c(\text{Ag}^+) &\ll c_0(\text{Ag}^+) \\
 c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &\approx c_0(\text{Ag}^+) \\
 c(\text{NH}_3) &\approx c_0(\text{NH}_3) - 2 * c_0(\text{Ag}^+) \\
 K_K &= \frac{c_0(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag}^+) * [c_0(\text{NH}_3) - 2c_0(\text{Ag}^+)]} \\
 c(\text{Ag}^+) &= \frac{0,01}{1,6 * 10^7 * [0,5 - 2 * 0,01]} \\
 &= 2,7 * 10^{-9} \text{ mol} * L^{-1}
 \end{aligned}$$

**Aufgabe 4.6** Wieviel g  $\text{AgCl}$  lösen sich in 1L 0,1 molarer  $\text{NH}_3$ -Lösung ( $K_K [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1,6 * 10^7 L^2 * \text{mol}^{-2}$ ,  $K_L(\text{AgCl}) = 1 * 10^{-10} \text{ mol}^2 * L^{-2}$ )



Die Addition beider Gleichungen ergibt:



Im Gleichgewicht liegen:

$$\begin{aligned}
 c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &= c(\text{Cl}^-) \\
 c(\text{NH}_3) &= c_0(\text{NH}_3) - 2 * c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \\
 &= c_0(\text{NH}_3) - 2 * c(\text{Cl}^-) \\
 K_{1+2} &= K_K * K_L \\
 &= c(\text{Ag}^+) * c(\text{Cl}^-) * \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) * c^2(\text{NH}_3)} \\
 &= 1,6 * 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Da  $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = c(\text{Cl}^-)$  gilt:

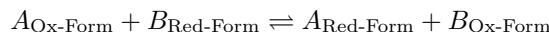
$$\begin{aligned}
 K_{1+2} &= \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{[c_0(\text{NH}_3) - 2 * c(\text{Cl}^-)]^2} \\
 1,6 * 10^{-3} &= \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{[0,1 - 2 * c(\text{Cl}^-)]^2} \quad | \sqrt{\dots} \\
 c(\text{Cl}^-) &= 0,04 * (0,1 - 2 * c(\text{Cl}^-)) \\
 &= 0,04 - 0,08c(\text{Cl}^-) = \frac{0,004}{1,08} \\
 &= 3,7 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1} \\
 n(\text{AgCl}) &= n(\text{Cl}^-) = 3,7 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1} \\
 m &= n * M = 143,5 \text{ g} * \text{mol}^{-1} * 3,7 * 10^{-3} \text{ mol} * L^{-1} \\
 &= 0,53 \text{ g} * L^{-1} \quad (0,53 \text{ g AgCl in 1L 0,1 molaren NH}_3\text{-Lösung)}
 \end{aligned}$$

# Kapitel 5

## Elektrochemie

### 5.1 Oxidationszahlen

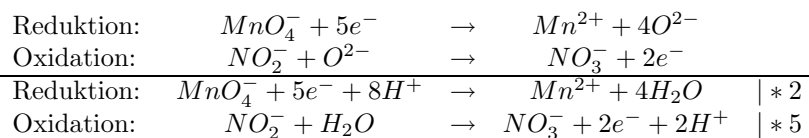
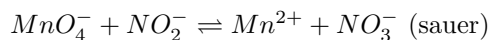
**Definition 5.1.1** Bei einer **Redox-Reaktion** werden Elektronen von einem Reaktionspartner zu einem anderen übertragen:



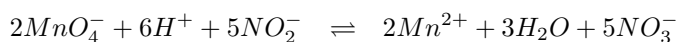
**Definition 5.1.2** Die Oxidationszahlen errechnen sich nach folgenden Regeln:

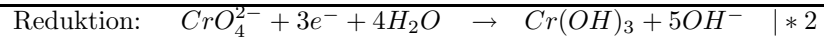
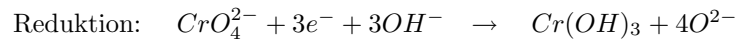
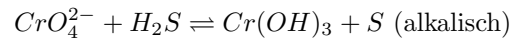
1. Die Oxidationszahlen einer Atoms im freien Element ist 0.
2. Die Oxidationszahl einer einatomigen Ions ist gleich seiner Ladung.
3. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines (ungeladenen) Moleküls ist gleich 0; einer (mehratomigen) Ions gleich seiner Ladung.
4. Fluor hat in allen Verbindungen die Oxidationszahl  $-1$ . Sauerstoff hat die Oxidationszahl  $-2$ ; in Peroxiden  $-1$ . Wasserstoff hat die Oxidationszahl  $+1$ ; in Metallhydriden  $-1$ .
5. Die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elements ist gleich seiner Gruppe im PSE. Ausnahmen sind die Elemente der 1. – 8. Nebengruppe, Lanthanoide, Actinoide.
6. In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt.

#### Aufgabe 5.1.1

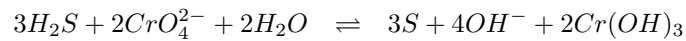


Nach dem Multiplizieren und Kürzen gleicher Teile auf beiden Seiten der Gleichung ergibt sich:



**Aufgabe 5.1.2**

Nach dem Multiplizieren und Kürzen gleicher Teile auf beiden Seiten der Gleichung ergibt sich:

**5.2 Galvanisches Element****Definition 5.2.1**

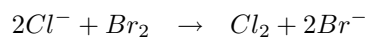
$$\begin{aligned} EMK = \Delta E &= E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \\ &= E_{\text{Reduktion}} - E_{\text{Oxidation}} \end{aligned}$$

**Aufgabe 5.2.1** Lässt sich  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{I}^-$  mit  $\text{Br}_2$  oxidieren?

$$E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}$$

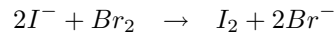
$$E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07\text{V}$$

$$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54\text{V}$$



$$EMK^0 = 1,07\text{V} - (+1,36\text{V}) = -0,29\text{V}$$

Die Reaktion läuft nicht ab! ( $EMK^0 < 0$ )



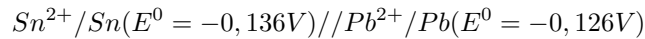
$$EMK^0 = 1,07\text{V} - (+0,54\text{V}) = 0,53\text{V}$$

Die Reaktion läuft ab! ( $EMK^0 > 0$ )

**Definition 5.2.2** Die Nernst'sche Gleichung ermöglicht die Berechnung des Elektrodenpotentials (auch Reduktionspotential genannt) für Konzentrationen von Elektrolytlösungen die **nicht**  $1\text{mol} * \text{L}^{-1}$  betragen.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n_e} * \lg \left[ \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right]$$

**Aufgabe 5.2.2a** Eine Galvanische Zelle besteht aus



Welche Halbzelle ist die Anode und welche die Kathode?

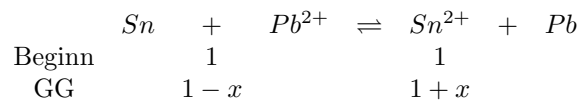
$$EMK = E_{Kathode} - E_{Anode} > 0$$

Daher ist  $Sn^{2+}/Sn$  die Anode.  $Pb^{2+}/Pb$  ist die Kathode.

**Aufgabe 5.2.2b** Wie groß ist die  $EMK^0$ ?

$$EMK^0 = -0,126V - (-0,136V) = 0,01V$$

**Aufgabe 5.2.2c** Wie groß sind die  $c(Sn^{2+})$  und  $c(Pb^{2+})$ , wenn die  $EMK = 0V$  ? ( $EMK = 0$  bedeutet, dass die Reaktion im Gleichgewicht vorliegt.)



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} * \lg \left[ \frac{c(Ox)}{c(Red)} \right]$$

$$E_{Kathode} = E_{Anode}$$

$$-0,126V + \frac{0,059}{2} * \log [1 - x] = -0,136V + \frac{0,059}{2} * \log [1 + x]$$

$$\frac{0,059}{2} (\log [1 + x] - \log [1 - x]) = 0,01$$

$$\log \left[ \frac{1 + x}{1 - x} \right] = 0,339$$

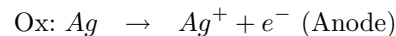
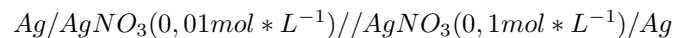
$$x = 0,371$$

$$c(Sn^{2+}) = 1 + x = 1,371 mol * L^{-1}$$

$$c(Pb^{2+}) = 1 - x = 0,629 mol * L^{-1}$$

**Definition 5.2.3** Eine Konzentrationskette besteht aus mehreren Halbzellen mit gleicher chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Konzentration der Elektrolytlösung.

**Aufgabe 5.2.3** Wie groß ist die  $EMK$  der folgenden Konzentrationskette?



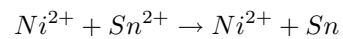
$$\begin{aligned} \text{(Kathode) } E &= E^0 + 0,059 * \log [0, 1] \\ \text{(Anode) } E &= E^0 + 0,059 * \log [0, 01] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} EMK &= E^0 + 0,059 * \log [0, 1] - E^0 + 0,059 * \log [0, 01] \\ &= 0,059 * ((-1) - (-2)) \\ &= 0,059V \end{aligned}$$

**Aufgabe 5.2.4** Berechnen Sie mit dem Normalpotential

$$\begin{aligned} E^0(Ni^{2+}/Ni) &= -0,25V \\ E^0(Sn^{2+}/Sn) &= -0,136 \end{aligned}$$

die Gleichgewichtskonstante  $K$  von



Im Gleichgewicht gilt

$$\begin{aligned} EMK &= \Delta E^0 - \frac{0,059}{n_e} * \log K = 0V \\ \Delta E^0 &= -0,136V - (-0,25V) = +0,114V \\ 0 &= 0,114 - \frac{0,059}{2} * \log K \\ K &= 10^{\left(\frac{0,114*2}{0,059}\right)} \\ &= 7,32 * 10^3 \end{aligned}$$