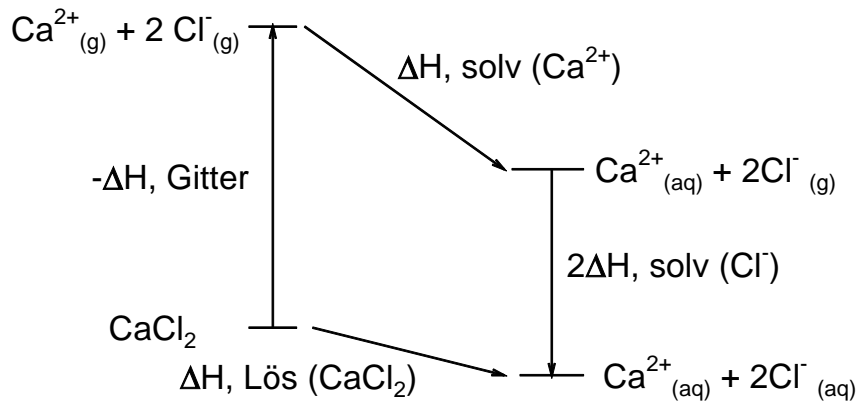


Musterlösungen Übung 9

1. 1. a) Berechnen Sie aus den folgenden Angaben die Lösungsenthalpie des Salzes CaCl_2 : Gitterenergie = -2255 kJ/mol ; $\Delta H_{\text{solv}}(\text{Ca}^{2+}) = -1577 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{\text{solv}}(\text{Cl}^-) = -378 \text{ kJ/mol}$. b) Wie ändert sich die Löslichkeit dieses Salzes beim Erwärmen?



Es gilt: $-\Delta H, \text{Gitter}(\text{CaCl}_2) - \Delta H, \text{Lös}(\text{CaCl}_2) + \Delta H, \text{solv}(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta H_{\text{solv}}(\text{Cl}^-) = 0$

$\Delta H, \text{Lös}(\text{CaCl}_2) = \Delta H, \text{solv}(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta H_{\text{solv}}(\text{Cl}^-) - \Delta H, \text{Gitter}(\text{CaCl}_2)$

Mit den angegebenen Zahlenwerten:

$\Delta H, \text{Lös}(\text{CaCl}_2) = -1577 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-378 \text{ kJ/mol}) - (-2255 \text{ kJ/mol}) = -78 \text{ kJ/mol}$.

Es folgt: Der Lösungsprozess von CaCl_2 ist exotherm; Wärmezufuhr verschiebt das Gleichgewicht in Richtung auf ungelöstes CaCl_2 ; die Löslichkeit sinkt.

2. Bei 20°C lösen sich in 100 ml Wasser $5,02 \text{ g}$ Na_3PO_4 . berechnen Sie daraus die Löslichkeit dieses Salzes.

Berechnung der Molmasse von Na_3PO_4 : $M = 3 \cdot M(\text{Na}) + 4 \cdot M(\text{O}) + M(\text{P}) = 163,94 \text{ g/mol}$; 5 g entsprechen $5 \text{ g} / 163,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0305 \text{ mol}$. 1 Liter enthält also $0,305 \text{ mol Na}_3\text{PO}_4$.

Dissoziationsgleichung: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

$K_L(\text{Na}_3\text{PO}_4) = [\text{Na}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Na}_3\text{PO}_4] = [\text{Na}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$

Da PO_4^{3-} diejenige Komponente des Salzes ist, die in der Lösung in geringerer Konzentration vorliegt, gilt: $L = [\text{PO}_4^{3-}] = 0,305 \text{ mol/l}$. Daraus folgt: $[\text{Na}^+] = 3 \cdot L$

$K_L(\text{Na}_3\text{PO}_4) = L \cdot (3L)^3 = 3 \cdot L^4 = 27 \cdot (0,305 \text{ mol/l})^4 = 0,234 \text{ mol}^4/\text{l}^4$.

3. Bei der Chloridbestimmung nach Mohr benutzt man die Schwerlöslichkeit von AgCl ($K_L = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) zur annähernd quantitativen Fällung des Chloridions. Zur Endpunktsanzeige gibt man etwas Natriumchromat zu. Dieses fällt nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes ($c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$ in der Lösung) Ag^+ als gelbes Ag_2CrO_4 aus, was den Niederschlag von AgCl anfärbt. Das Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ beträgt $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$. Wie hoch muss die Konzentration an K_2CrO_4 sein, damit a) die Fällung des Ag^+ bereits am Äquivalenzpunkt beginnt bzw. b) ab einer Ag^+ - Ionenkonzentration von 10^{-3} mol/l einsetzt.

$K_L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$; da im Äquivalenzpunkt (ÄP) $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+)$ gilt:

$$K_L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+)^2 \Rightarrow c(\text{Ag}^+) \text{ im ÄP} = \sqrt{K_L(\text{AgCl})} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

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

Soll am Äquivalenzpunkt ($c(\text{Ag}^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) direkt die Fällung von Ag^+ - Ionen einsetzen, dann gilt:

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / c(\text{Ag}^+)^2 = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3 / (1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l})^2 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Soll die Fällung des Ag_2CrO_4 erst bei $c(\text{Ag}^+) = 0,001 \text{ mol/l}$ einsetzen, gilt entsprechend:

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3 / (1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})^2 = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

4. Geben Sie die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in einer 0,1 molaren Lösung von K_2CrO_4 an. Welche Masse an Ag_2CrO_4 lässt sich demnach in 200 ml einer 0,1 molaren Lösung von K_2CrO_4 lösen?

Die Löslichkeit eines Salzes bemisst sich immer an der Stoffmengenkonzentration, derjenigen Ionensorte, die in der Lösung am wenigsten vertreten ist. In diesem Fall ist dies Ag^+ .

Da $K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ und $c(\text{CrO}_4^{2-})$ zu 0,1 mol/l vorgegeben ist, folgt:

$$c(\text{Ag}^+) = L = \sqrt{(K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / 0,1 \text{ mol/l})} = [1,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3 / 0,1 \text{ mol/l}]^{1/2} = 3,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

In 200 ml ist 1/5 der in einem Liter löslichen Stoffmenge an Ag_2CrO_4 vorhanden, also $7,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

Eine Stoffmengenkonzentration von $7,48 \cdot 10^{-7}$ mol Ag^+ entspricht $3,74 \cdot 10^{-7}$ mol an Ag_2CrO_4 (je Mol werden 2 Mol Ag^+ freigesetzt).

Da $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,73$ g/mol ist, entsprechen $3,74 \cdot 10^{-7}$ mol Ag_2CrO_4 $1,24 \cdot 10^{-4}$ g, also 0,124 mg.

5. Die Verbindungen CO , CO_2 und O_2 besitzen folgende Werte der Standardenthalpie H° und der Standardentropie S° :

CO : $H^\circ = -111$ kJ/mol; $S^\circ = 198$ J/(K·mol); CO_2 : $H^\circ = -397$ kJ/mol; $S^\circ = 214$ J/(K·mol); O_2 : $H^\circ = 0$ kJ/mol; $S^\circ = 205$ J/(K·mol). Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ für a) $T = 100^\circ \text{C}$, b) für $T = 850^\circ \text{C}$. Benutzen Sie dazu die anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ und den Zusammenhang zwischen ΔG und der Gleichgewichtskonstante K ($R = 8,3144$ J/(K·mol)). Nehmen Sie vereinfachend an, dass H und S temperaturunabhängig sind.

Für die Reaktionsenthalpie ΔH gilt: $\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$; entsprechend gilt für die Reaktionsentropie ΔS : $\Delta S = S(\text{Produkte}) - S(\text{Edukte})$.

Für die Reaktion $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ergeben sich damit folgende Werte:

$$\Delta H = H(\text{CO}_2) - (H(\text{CO}) + \frac{1}{2} H(\text{O}_2)) = -397 \text{ kJ/mol} - (-111 \text{ kJ/mol}) = -286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = S(\text{CO}_2) - (S(\text{CO}) + \frac{1}{2} S(\text{O}_2)) = 214 \text{ J/(K·mol)} - (198 \text{ J/(K·mol)} + \frac{1}{2} \cdot 205 \text{ J/(K·mol)}) = -36,5 \text{ J/(K·mol)}$$

Nach Gibbs-Helmholtz gilt: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$.

100°C entsprechen 373 K, 850°C 1123 K.

Einsetzen der Werte ergibt:

$$373 \text{ K: } \Delta G = -286\,000 \text{ J/mol} - 373 \text{ K} \cdot (-36,5 \text{ J/(K·mol)}) = -272\,385 \text{ J/mol}$$

$$1123 \text{ K: } \Delta G = -286\,000 \text{ J/mol} - 1123 \text{ K} \cdot (-36,5 \text{ J/(K·mol)}) = -245\,000 \text{ J/mol}$$

Ferner gilt: $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ bzw. $K = \exp(-\Delta G / (R \cdot T))$.

$$\text{Für } T = 373 \text{ K: } K = \exp(-(-272\,385 \text{ J/mol}) / (8,3144 \text{ J/(K·mol)} \cdot 373 \text{ K})) = \exp(87,8) = 1,4 \cdot 10^{38}$$

$$\text{Für } T = 1123 \text{ K gilt: } K = \exp(-(-245\,000 \text{ J/mol}) / (8,3144 \text{ J/(K·mol)} \cdot 1123 \text{ K})) = \exp(26,2) = 2,5 \cdot 10^{11}$$

Mit zunehmendem T wird eine Reaktion bei der $\Delta S < 0$ ist generell ungünstiger.