LÖSUNG 7

1. •Eine Angabe die zu *jeder* Systembeschreibung zwingend gehört ist: T
- Für *aquatische* Systeme gehört immer dazu: pH(T)
- In *diesem* Fall benötigt man *zusätzlich*: [Ag^+(aq)](T)
- und [Br^-(aq)](T)
- Aus Tabellenwerken beschafft man sich die Löslichkeitskonstanten K_{s0} (AgBr(s), T)
- und K_{s0} (AgOH(s), T)

Die ersten 4 Parameter muss Ihnen entweder der Auftraggeber angeben, oder, was wahrscheinlich ist, Sie müssen ein qualifiziertes chemisches Labor mit den Analysen beauftragen. Dazu ist nicht jeder fähig, der weiss wie man eine pH-Elektrode in die Finger nimmt! Zuverlässige Messdaten erheben ist kein einfacher Job; saubere Angaben enthalten neben dem Messwert auch seine Standardabweichung, also eine Angabe über seinen Vertrauensbereich. Seien Sie skeptisch bei Angaben auf 3 oder mehr signifikante Ziffern. Zu jedem Messwert gehört die Temperatur, denn alle chemischen Reaktionen sind (stark) temperaturabhängig. Die Datentabellen haben ebenfalls unterschiedliche Zuverlässigkeit, verschiedene Tabellen haben meist verschiedene Werte für Konstanten. Beachten Sie dabei, für welche Ionenstärke und welche Temperatur die Werte gelten, auch da gibt es Unterschiede – und die müssen *Sie* beachten und nicht der Auftraggeber, der versteht nichts, deshalb engagiert er Sie.

Über K_{s0} (AgBr(s), T), die [Ag^+(aq), T] und die [Br^-(aq), T] lässt sich die relative Sättigung bezüglich des Festkörpers Silberbromid berechnen; über den pH(T) und K_w(T) die [OH^-, T] und mit der [Ag^+(aq), T] und K_{s0}(AgOH(s), T) diese bezüglich des Festkörpers Silberhydroxid. Die Wasserstoffverbindung HBr ist ein Molekül (eine Säure), kein Salz das ausfallen kann!

2. Über die gemessenen Werte erhält man den Reaktionsquotienten, Q. Ein Vergleich von Q und K ergibt, ob die Lösung eben gesättigt, unter- oder übersättigt ist bezüglich eines Festkörpers.

a) Mit allen Aktivitätskoeffizienten gleich 1 erhalten wir:

i) $$Q_{PbSO_4} = 1 \cdot \frac{[Pb^{2+}(aq)]}{1M} \cdot 1 \cdot \frac{[SO_4{}^{2-}(aq)]}{1M} = 2.2 \cdot 10^{-8}; \qquad \frac{Q_{PbSO_4}}{K_{PbSO_4}} = \frac{2.2 \cdot 10^{-8}}{1.6 \cdot 10^{-8}} > 1 \qquad \text{(L7-1)}$$

$$Q_{Pb(OH)_2} = 1 \cdot \frac{[Pb^{2+}(aq)]}{1M} \cdot 1^2 \cdot \frac{[OH^-(aq)]^2}{1M} = 10^{-4} \cdot \left(10^{-6.8}\right)^2; \qquad \frac{Q_{Pb(OH)_2}}{K_{Pb(OH)_2}} = \frac{10^{-17.6}}{10^{-15.3}} < 1 \qquad \text{(L7-2)}$$

übersättigt bezüglich Blei(II)sulfat, *untersättigt* bezüglich Blei(II)hydroxid.

ii) $$\frac{Q_{PbF_2}}{K_{PbF_2}} = \frac{9.6 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 10^{-8}} > 1 \qquad \frac{Q_{Pb(OH)_2}}{K_{Pb(OH)_2}} = \frac{10^{-16.14}}{10^{-15.3}} < 1$$

übersättigt bezüglich Blei(II)fluorid, *untersättigt* bezüglich Blei(II)hydroxid.

iii) $$\frac{Q_{Pb(OH)_2}}{K_{Pb(OH)_2}} = \frac{5.0 \cdot 10^{-16}}{5.0 \cdot 10^{-16}} = 1$$

gesättigt bezüglich Blei(II)hydroxid.

b) Einrechnen der Aktivitätskoeffizienten in die Gleichgewichtskonstanten ergibt:

i) $$K^c_{PbSO_4} = \frac{K_{PbSO_4}}{\gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4{}^{2-}}} = \frac{1.6 \cdot 10^{-8}}{0.9 \cdot 0.9} = 2.0 \cdot 10^{-8} \qquad \text{(L7-3)}$$

ii) $$K^c_{PbF_2} = \frac{K_{PbF_2}}{\gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma^2_{F^-}} = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{0.5 \cdot 0.8^2} = 1.3 \cdot 10^{-7}$$

iii) $$K^c_{Pb(OH)_2} = \frac{K_{Pb(OH)_2}}{\gamma_{Pb^{2+}} \cdot \gamma^2_{OH^-}} = 6.2 \cdot 10^{-16}$$

c) $$\frac{Q_{PbSO_4}}{K^c_{PbSO_4}} = \frac{2.2 \cdot 10^{-8}}{2.0 \cdot 10^{-8}} > 1 \qquad \frac{Q_{PbF_2}}{K^c_{PbF_2}} = \frac{9.6 \cdot 10^{-8}}{1.3 \cdot 10^{-7}} < 1 \qquad \frac{Q_{Pb(OH)_2}}{K^c_{Pb(OH)_2}} = \frac{5.0 \cdot 10^{-16}}{6.2 \cdot 10^{-16}} < 1 \qquad \text{(L7-4)}$$

Werden auch bei *Q* die Aktivitätskoeffizienten eingesetzt, bleibt alles wie in a)

3. Laut Tabelle 4.1 sind alle Metallnitratsalze gut wasserlöslich. Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$ lässt sich zu einer 0.50 molaren Lösung lösen: Die Molmasse von $Pb(NO_3)_2$ ist 331 g·mol^{-1}. Wir lösen 166 g $Pb(NO_3)_2$ in einigen 100 mL Wasser und füllen, nachdem sich alles gelöst hat, auf 1000 mL auf. In reiner wässriger Lösung besteht nur die Gefahr der Bildung eines Hydroxidniederschlags, in Aufgabe 2. finden wir die Löslichkeitskonstante und berechnen damit die maximale OH^--Konzentration (alle $\gamma = 1$) zu $3.2 \cdot 10^{-8}$ M, pOH = 7.5, pH = 6.5. Der pH wird durch das Lösen des Bleinitrates in reinem Wasser kleiner als 7.0, da $Pb^{2+}(aq)$ (wie viele Metallsalze) in Wasser hydrolysieren (s. auch Aufgabe U7.10 und nachfolgendes Kapitel über Metallkomplexe). *Falls* ein Ansäuren nötig wäre, würde man Salpetersäure (HNO_3) nehmen, da deren Anion *nicht* zu einer Fällung eines schwerlöslichen Salzes führt, wie beispielsweise die Salzsäure (ergäbe $PbCl_2(s)$) oder die Schwefelsäure (ergäbe $PbSO_4(s)$).

4. Lösen wir zuerst die Teilaufgaben a) und b), bevor wir das Diagramm erstellen:

a) Die Auflösungsreaktion des festen Hydroxides plus 2 mal die Bildungsreaktion von Wasser aus einem Proton und einem Hydroxidion (2 mal die Umkehrung der Dissoziation von Wasser) ergeben die Hydrolysereaktion des festen Hydroxids:

$$Pb(OH)_2(s) = Pb^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad \log K_{s0} = -15.30 \qquad \text{(L7-5)}$$

$$2H^+(aq) + 2OH^-(aq) = 2H_2O(l) \qquad \log K = 28.00 \qquad \text{(L7-6)}$$

$$Pb(OH)_2(s) + 2H^+(aq) = Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \qquad \log {}^*K_{s0} = 12.70 \qquad \text{(L7-7)}$$

b) Der Gleichgewichtsausdruck der Hydrolysereaktion (L7-7) ist:

$$\frac{[Pb^{2+}(aq)]}{c^\circ} \cdot 1^2 \cdot \left(\frac{[H^+(aq)]}{c^\circ} \right)^{-2} \cdot 1^{-1} = {}^*K^c_{s0} \qquad \text{(L7-8)}$$

Zur Verwendung im doppeltlogarithmischen Diagramm ist die Umformung der Gleichung in die logarithmische Form zweckmässig und ergibt dann:

$\log([Pb^{2+}(aq)]/c^\circ) - 2 \cdot \log([H^+(aq)]/c^\circ) = \log {}^*K_{s0}$ und mit $pH = -\log([H^+(aq)]/c^\circ)$ erhalten wir:

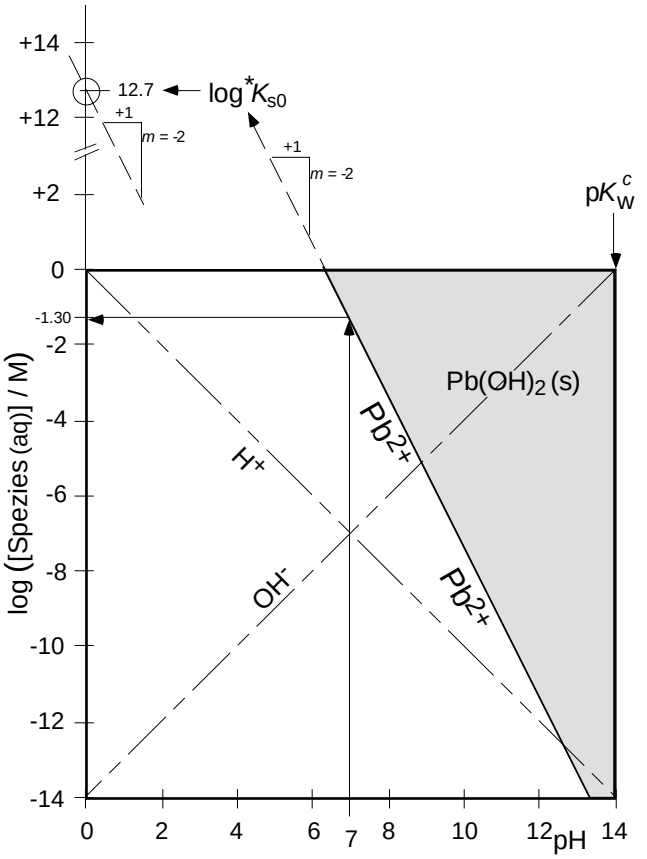
$$\log\frac{\left[Pb^{2+}(aq)\right]}{c^\circ} = \log {}^*K_{s0} - 2\,pH \qquad \text{(L7-9)}$$

In einer Funktion $y = f(x)$, hier: $\log([Pb^{2+}(aq)]/c^\circ) = f(pH)$ ist die Funktion (L7-9) eine *Geradengleichung*: $y = q + m \cdot x$, mit dem Achsenabschnitt q und der Steigung m; hier: $\log([Pb^{2+}(aq)]/c^\circ) = \log {}^*K_{s0} - 2 \cdot pH$ mit dem Achsenabschnitt $\log {}^*K_{s0}$ und der Steigung -2. Oder über das Differential der Funktion als deren Steigung:

$$\frac{d}{dpH}\log\frac{\left[Pb^{2+}(aq)\right]}{c^\circ} = \frac{d}{dpH}\left(\log {}^*K_{s0} - 2\cdot pH\right) = \frac{d\log {}^*K_{s0}}{dpH} - \frac{d\,2pH}{dpH} = 0 - 2 = -2 \qquad \text{(L7-10)}$$

Das log ([Spezies(aq)]/M) versus pH -Diagramm:

Das Diagramm verläuft von $0 \le pH \le 14.0$ und, z.B. von $0 \ge \log([Spezies(aq)]/M) \ge -14.0$ Die gesuchte Gerade der Gleichgewichts Pb^{2+}-Konzentration geht durch den Punkt (0/12.7), d.h. bei pH = 0 ist $\log([Pb^{2+}(aq)]/c^\circ) = 12.7$ und hat die Steigung $m = -2$: Sie schneidet die Abszisse (=Achse mit $\log([Spezies(aq)/1M]) = 0$) bei pH = 6.35:



Figur L7.1 Stabilitätsdiagramm von Blei(II)hydroxid als Funktion des pH. Für $\gamma = 1$ ist ${}^*K^c_{s0} = {}^*K_{s0}$.

c) Für jeden pH-Wert (die unabhängige Variable der Abszisse, oft x-Achse) können wir die Gleichgewichtskonzentration jeder auf dem Diagramm eingezeichneten Spezies ablesen. Für $Pb^{2+}(aq)$ ist bei pH = 7: $\log([Pb^{2+}(aq)]_{pH=7}/c^\circ) = -1.3$ und somit $[Pb^{2+}(aq)]_{pH=7} = 0.05$ M.

5. Das Lösen zweier Salze, die ein gleiches Kation (Ag^+) haben, ist gleich zu behandeln wie das Lösen von Salzen mit gleichem Anion (s. Skript). Für die 3 unbekannten Konzentrationen: $[Ag^+]$, $[Br^-]$ und $[SCN^-]$ benötigen wir 3 Gleichungen: die beiden Löslichkeitsgleichgewichte

und, als dritte, die Elektroneutralitätsbedingung (die Summe aller positiven Ladungen ist gleich der Summe aller negativen Ladungen):

$$\frac{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]}{c^\circ}\cdot\frac{\left[\mathrm{Br^-(aq)}\right]}{c^\circ} = K^c_{s0}(\mathrm{AgBr}) \qquad \text{(L7-11)}$$

$$\frac{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]}{c^\circ}\cdot\frac{\left[\mathrm{SCN^-(aq)}\right]}{c^\circ} = K^c_{s0}(\mathrm{AgSCN}) \qquad \text{(L7-12)}$$

$$\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right] = \left[\mathrm{Br^-(aq)}\right] + \left[\mathrm{SCN^-(aq)}\right] \qquad \text{(L7-13)}$$

Aus (L7-11) können wir die [Br^-], aus (L7-12) die [SCN^-] ausdrücken und in (L7-13) ein setzen:

$$\frac{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]}{c^\circ} = \frac{c^\circ\cdot K^c_{s0}(\mathrm{AgBr})}{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]} + \frac{c^\circ\cdot K^c_{s0}(\mathrm{AgSCN})}{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]} \qquad \text{(L7-14)}$$

$$\left(\frac{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]}{c^\circ}\right)^2 = K^c_{s0}(\mathrm{AgBr}) + K^c_{s0}(\mathrm{AgSCN}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]}{1\mathrm{M}} = \left(5\cdot10^{-13} + 10^{-12}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Mit dieser [Ag^+(aq)] = $1.22\cdot10^{-6}$ M erhält man die Bromid- und die Rhodanidkonzentrationen:

$$\frac{\left[\mathrm{Br^-(aq)}\right]}{1\mathrm{M}} = \frac{K^c_{s0}(\mathrm{AgBr})\cdot1\mathrm{M}}{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]} = \frac{5\cdot10^{-13}}{1.22\cdot10^{-6}} = 4.1\cdot10^{-7} \qquad \text{(L7-15)}$$

$$\frac{\left[\mathrm{SCN^-(aq)}\right]}{1\mathrm{M}} = \frac{K^c_{s0}(\mathrm{AgSCN})\cdot1\mathrm{M}}{\left[\mathrm{Ag^+(aq)}\right]} = \frac{10^{-12}}{1.22\cdot10^{-6}} = 8.2\cdot10^{-7} \qquad \text{(L7-16)}$$

Die Ionenstärken sind ca. $I \approx 10^{-6}$, damit sind alle Aktivitätskoeffizienten 1.0!

6. Silberchromat ist ein extrem schwerlösliches Salz, die Restkonzentrationen an Ag^+(aq) und an CrO_4^-(aq) sind extrem gering, und je grösser die eine Konzentration im Gleichgewicht ist, desto geringer wird die andere sein. Andererseits kann nicht mehr festes Silberchromat ausfallen, als zu Beginn entweder an Ag^+(aq) oder an CrO_4^-(aq) vorhanden war, *je nachdem, welches limitierend ist*! Welches ist limitierend?

Die zugefügte Stoffmengen an Ag^+ und an CrO_4^{2-} betragen:

$$n_{Ag^+} = V_1\cdot c_{Ag^+} = 50\cdot10^{-3}\,\mathrm{L}\cdot0.1\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} = 5\cdot10^{-3}\,\mathrm{mol} \qquad \text{(L7-17)}$$

$$n_{CrO_4^{2-}} = V_2\cdot c_{CrO_4^{2-}} = 30\cdot10^{-3}\,\mathrm{L}\cdot6\cdot10^{-2}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} = 1.8\cdot10^{-3}\,\mathrm{mol} \qquad \text{(L7-18)}$$

Chromat ist limitierend! Es werden also fast exakt $1.8\cdot10^{-3}$ mol Ag_2CrO_4(s) gefällt werden (wieviel weniger können wir zum Schluss noch genauer ausrechnen). Durch die Fällung der $1.8\cdot10^{-3}$ Mol Silberchromat werden aus der gemischten Lösung $2\cdot1.8\cdot10^{-3}$ mol Ag^+ = $3.6\cdot10^{-3}$ mol Ag^+(aq) entfernt, es bleiben noch $(5 - 3.6)\cdot10^{-3}$ = $1.4\cdot10^{-3}$ mol Ag^+(aq) in den total 80 mL Lösung. Diese ergeben eine (Gleichgewichts-) Konzentration von:

$$c_{Ag^+} = \frac{n_{Ag^+}}{V_1 + V_2} = \frac{1.4\cdot10^{-3}\,\mathrm{mol}}{80\cdot10^{-3}\,\mathrm{dm}^3} = 17.5\,\mathrm{mM} \qquad \text{(L7-19)}$$

Diese $1.75 \cdot 10^{-2}$ M [Ag^+(aq)] erzwingen die Konzentration von Chromat im Gleichgewicht mit dem festen Silberchromat:

$$\frac{\left[CrO_4^{2-}\right]}{c^\circ} = K_{s0} \cdot \left(\frac{c^\circ}{\left[Ag^+\right]}\right)^2 = 1.9 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1M^2}{3.06 \cdot 10^{-4}\,M^2} = 6.2 \cdot 10^{-9} \qquad \text{(L7-20)}$$

Mithilfe dieser gelösten Chromatkonzentration können wir jetzt berechnen, wie *falsch* unsere vorgängige Annahme war, dass *alles* Chromat als Ag_2CrO_4(s) ausgefällt werde. Es waren also nicht $1.8 \cdot 10^{-3}$ mol A g_2CrO_4(s), sondern «nur»: ($1.8 \cdot 10^{-3} - 6.2 \cdot 10^{-9}$) = $1.7999938 \cdot 10^{-3}$ mol Ag_2CrO_4(s) und dies ist eben «genau» $1.8 \cdot 10^{-3}$ mol Ag_2CrO_4(s)!

7. Schwefelsäure würde z.T. zu einer Mischung fester Metallsulfate, Salzsäure zu einer mit festen Metallchloriden führen; aber die Metallnitrate sind *alle* gut löslich. Damit lässt sich ein kleines Volumen hochkonzentrierter Metallnitratlösung herstellen, welche einfacher wiederverwertbar (resp. endlagerbar) ist. Darüber hinaus ist Nitrat auch ein gutes Oxidationsmittel, das die metallischen Metalle zu ihren Kationen oxidieren kann, doch dies gehört ins Kapitel Redoxreaktionen.

***8.** Das Besondere beim offenen System ist, dass nicht eine *Stoffmenge* (C_{tot}) konstant ist (wie beim geschlossenen System), sondern die *Konzentration der Spezies Kohlensäure* (H_2CO_3*(aq)) ist konstant über den gesamten pH-Bereich, wegen des in der Atmosphäre *konstanten* Kohlendioxid-*Partialdruckes*! P_{CO_2} ist eine nicht pH-abhängige Grösse, die Aktivität von flüssigem Wasser ebenfalls, und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (U7-1) ist ebenfalls konstant (bei konst. Temp.), *damit ist die Kohlensäurekonzentration im offenen aquatischen System eine Konstante*! Graphisch ergibt eine zur Variablen pH konstante Grösse eine zu dieser Achse parallele Gerade. Der Wert der relativen Kohlensäurekonzentration ($[H_2CO_3$*(aq)]/c°) ist das Produkt aus (p_{CO_2} /p°) und K, der log([H_2CO_3*(aq)]/c°) also log (p_{CO_2} /p°) + logK^c. Wegen der Verwendung von Konzentrationen statt Aktivitäten verwenden wir auch die "Konzentrations-Konstanten", K^c und können am Schluss dann feststellen, dass deren Werte nur unwesentlich abweichen von den Gleichgewichtskonstanten K.

$$\log\frac{\left[H_2CO_3^*(aq)\right]}{c^\circ} = -3.43 - 1.47 = -4.90 \qquad \text{(L7-21)}$$

Man beachte den prinzipiellen Unterschied des pH-abhängigen Verlaufs von log([H_2CO_3*(aq)]/c°) im geschlossenen System (log([H_2CO_3*(aq)]/c°) = f(pH) und im offenen System (log([H_2CO_3*(aq)]/c°) = konstant). Entsprechend des anderen Verlaufes von log([H_2CO_3*(aq)]/c°) verlaufen auch die log([HCO_3^-(aq)]/c°) und die log([CO_3^{2-}(aq)]/c°) im offenen System ganz anders, und die Totalkonzentration $[C]_{tot}$ ist nur im geschlossenen System konstant, im offenen dagegen eine Funktion des pH!

Immer gültig bleibt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung (3-26), die umgeformt und für [A^-], [HCO_3^-(aq)] und für [HA], [H_2CO_3*(aq)] eingesetzt, folgendes ergibt:

$$\log\frac{\left[HCO_3^-(aq)\right]}{c^\circ} = \text{pH} + \log\frac{\left[H_2CO_3^*(aq)\right]}{c^\circ} - \text{p}K_1^c \qquad \text{(L7-22)}$$

die log([HCO_3^-(aq)]/$c°$) nimmt gleichmässig mit dem pH zu, denn log([H_2CO_3*(aq)]/$c°$) und pK_1 sind konstant, und bei pH = pK^c_1 gilt: log([HCO_3^-(aq)] /$c°$) = log([H_2CO_3*(aq)]/$c°$).

Genau gleich verfahren wir für die Darstellung der log([CO_3^{2-}(aq)]/$c°$): Bei pH = pK^c_2 ist log([CO_3^{2-}(aq)]/$c°$) = log([HCO_3^-(aq)]/$c°$) und:

$$\log\frac{\left[CO_3^{2-}(aq)\right]}{c°} = pH + \log\frac{\left[HCO_3^-(aq)\right]}{c°} - pK_2^c \qquad \text{(L7-23)}$$

In (L7-23) können wir für log([HCO_3^-(aq)]/$c°$) Gl. (L7-22) einsetzen und erhalten:

$$\log\frac{\left[CO_3^{2-}(aq)\right]}{c°} = 2\cdot pH - pK_1^c - pK_2^c + \log\frac{\left[H_2CO_3^*(aq)\right]}{c°} \qquad \text{(L7-24)}$$

wobei wiederum pK^c_1, pK^c_2 und log([H_2CO_3*(aq)]/$c°$) konstant sind, sich folglich der Logarithmus der Carbonatkonzentration 2 mal so stark ändert, wie der pH:

$$\log\frac{\left[CO_3^{2-}(aq)\right]}{c°} = 2pH + \text{Konstante} \qquad \text{(L7-25)}$$

Mit dem Wert der Konstante:

$$\text{Konstante} = \log\left(\left[H_2CO_3^*(aq)\right]/c°\right) - pK_1^c - pK_2^c \approx -4.9 - 6.35 - 10.3 = -21.55$$

Die Gleichung (L7-25) ist eine Geradengleichung mit dem Achsenabschnitt q = -21.55 und der Steigung m = +2.

Zuletzt zeichnen wir noch die Löslichkeit des Kalkes ($CaCO_3$(s)) ein. Wenn alles Ca^{2+} aus der Auflösung von $CaCO_3$(s) kommt, so gilt: [Ca^{2+}(aq)]/$c°$ = [CO_3^{2-}(aq)]/$c°$ = $\sqrt{K^c_{s0}}$ resp.:

$$\log\frac{\left[Ca^{2+}(aq)\right]}{c°} = \log\frac{\left[CO_3^{2-}(aq)\right]}{c°} = \frac{1}{2}\log K^c_{s0} \cong -4.24 \qquad \text{(L7-26)}$$

Die Gerade der log([Ca^{2+}(aq)]/$c°$) schneidet die (ist gleich der) log([CO_3^{2-}(aq)]/$c°$)-Gerade dort, wo log([CO_3^{2-}(aq)]/$c°$) = $^1/_2$ logK^c_{s0} = -4.24 beträgt, und:

Die Gerade der log([CO_3^{2-}]/$c°$) hat umgekehrt gleiche Steigung wie die der log([CO_3^{2-}]/$c°$), weil ja die Summe:

$$\log\frac{\left[Ca^{2+}(aq)\right]}{c°} + \log\frac{\left[CO_3^{2-}(aq)\right]}{c°} = \text{konstant} = \log K^c_{s0} \qquad \text{(L7-27)}$$

ist, was aus der Löslichkeitsbedingung: ([Ca^{2+}(aq)]/$c°$)·([CO_3^{2-}(aq)]/$c°$) = K^c_{s0} folgt.

Damit haben wir für alle (quantitativ, nicht zwingend qualitativ!) wichtigsten Spezies in unsern Gewässern im gesamten pH-Bereich 0 bis 14 die Gleichgewichtskonzentration bei 25 °C aufgetragen. Was immer ein Gewässer für einen pH hat, wir können für diesen pH auf dem Diagramm

die Konzentrationen von: $H^+(aq)$, $OH^-(aq)$, $H_2CO_3^*(aq)$, $HCO_3^-(aq)$, $CO_3^{2-}(aq)$ und $Ca^{2+}(aq)$ schnellstens herauslesen!

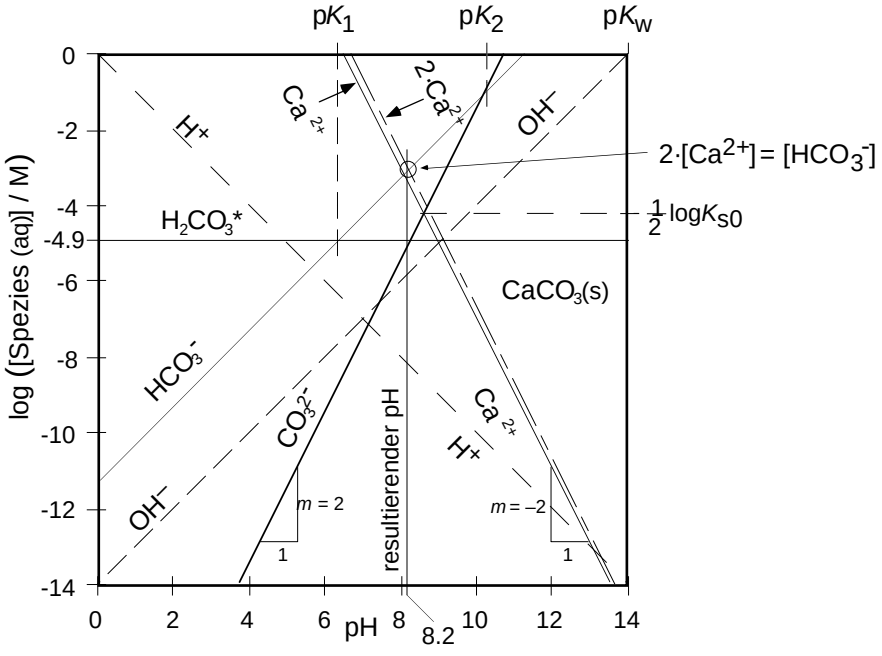
Hinweis: Unterschiede und Zusammenhänge zwischen dem *Funktionsdiagramm* : «log[Spezies] vs. pH», (Fig. L7.2), und dem noch zu bestimmenden (s. unten) *Gleichgewichts-pH* ist vielleicht noch nicht allen klar:

Das Diagramm gilt: *immer*, unter folgenden Bedingungen für das aquatische System:
- θ = 25 °C, Ionenstärke I = 0
- im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, bei p_{CO_2} = ca. $3.6 \cdot 10^{-4}$ bar
- im Gleichgewicht mit festem Kalk
- alle Säure-Base-Spezies sind miteinander im Gleichgewicht

egal, was sonst noch drin ist, **egal**, was der pH ist !!

Das heisst: Die angegebenen Spezieskonzentrationen sind nur noch vom pH abhängig und von keiner weiteren Grösse (aber eine solche mag den pH beeinflussen!), und sie gelten nur für exakt die angegebenen Spezies und nicht für irgendwelche anderen (z. B. Komplexe wie $CaOH^+(aq)$).

Gleichgewichts-pH: *Falls* im dargestellten System **genau** die verwendeten Bedingungen gelten, **dann** ist nur **genau 1 pH-Wert** möglich (im Gleichgewicht). Im Speziellen sind keine Stoffzugabe und keine Reaktion (Biologie!) welche in irgendeiner Art pH-wirksam sind, erlaubt (und solche Reaktionen gibt es wenige). Wenn immer ein die $H^+(aq)$ resp. $OH^-(aq)$ -Bilanz verschiebender Einfluss hinzukommt (auch *T*, *I*, etc.) ergibt sich ein anderer pH-Wert, der nicht dem nachfolgend bestimmten entspricht – aber das *Diagramm* ist dann immer noch gültig!



Figur L7.2 $CO_2(g) \setminus H_2O(l) \setminus CaCO_3(s)$ System das offen ist zur Atmosphäre. Bedingungen: $p_{CO} = 3.6 \cdot 10^{-4}$ bar, $pK(CO_2 \setminus H_2CO_3^*) = 1.47$, $pK_1 = 6.35$, $pK_2 = 10.35$, $pK_{s0} = 8.48$, $pK_w = 14.0$. Der Schnittpunkt der Geraden $H_2CO_3^*$ und CO_3^{2-} fällt *zufällig* mit dem Gleichgewichts-pH (fast) zusammen.

Bestimmen des Gleichgewicht pH-Wertes

Besteht das aquatische System nur genau aus den Bedingungen, mit denen es erstellt wurde, so ist sein pH eine daraus bestimmte (resultierende) Grösse, die sich sehr einfach eruieren lässt, mit Hilfe der Ladungsbilanz (Ladungsneutralität): Die Summe aller positiven muss der Summe aller negativen Ladungen gleich sein (gilt wirklich *immer*):

$$\left[H^+(aq)\right] + 2\left[Ca^{2+}(aq)\right] = \left[OH^-(aq)\right] + \left[HCO_3^-(aq)\right] + 2\left[CO_3^{2-}(aq)\right] \qquad \text{(L7-28)}$$

Auf dem Diagramm (Fig. L7.2) ist sofort zu sehen, dass *überall* die $[Ca^{2+}(aq)]$ viel grösser ist, als die $[H^+(aq)]$ und somit diese *vernachlässigt* werden kann. Aus: $[Ca^{2+}(aq)] >> [H^+(aq)]$ folgt $[Ca^{2+}(aq)] + [H^+(aq)] \approx [Ca^{2+}(aq)]$. Bei den negativen Ladungen ist: $[HCO_3^-(aq)] >> [OH^-(aq)]$. Damit wird (L7-28) vereinfacht zu:

$$2\left[Ca^{2+}(aq)\right] \approx \left[HCO_3^-(aq)\right] + 2\left[CO_3^{2-}(aq)\right] \qquad \text{(L7-29)}$$

Wir markieren den Wert $2\cdot[Ca^{2+}(aq)]$ durch eine Parallele zu $[Ca^{2+}]$ im vertikalen Abstand log 2 = +0.30; diese Gerade repräsentiert die pH-abhängige (+)-Ladungskonzentration, die sich durch die pH-abhängige Calciumkonzentration ergibt. Irgendwo auf dieser Geraden muss der gesuchte Ort liegen, aber wo? Genau dort, wo sie (von hohen zu tiefen Werten her gesehen) die erste der beiden Anionen-Geraden schneidet – dies ist die Hydrogencarbonat-Gerade. (Die Parallele zu $[CO_3^{2-}]$ im Abstand log 2 = 0.30 ändert daran nichts *wesentliches*). Ladungsneutralität herrscht (fast) exakt am Schnittpunkt der Geraden: $2\cdot[Ca^{2+}]$ und $[HCO_3^-]$:

Ladungsneutralität:

$$\log\left(2\cdot\frac{\left[Ca^{2+}(aq)\right]}{c^\circ}\right) \approx \log\frac{\left[HCO_3^-(aq)\right]}{c^\circ} \qquad \text{(L7-30)}$$

An diesem Ort herrscht in unserem System Ladungsneutralität, an anderen Orten wäre die Summe der positiven ungleich der Summe der negativen Ladungen. Diese Bedingung wird nur bei einem einzigen pH-Wert erfüllt (und nicht bei beliebigen von 0 bis 14).

Die Ionenstärke ist im Bereich von 10^{-3}, also gelten nur geringe Abweichungen von $\gamma = 1$, d.h. für alle Konstanten gilt genügend genau: $K^c = K$.

9. $Cd(IO_3)_2$ gibt beim Lösen 1 Cd^{2+} und 2 IO_3^-, was aus der Formel der Salzzusammensetzung eindeutig hervorgeht; das Löslichkeitsprodukt ist $([Cd^{2+}]/c^\circ)\cdot([IO_3^-]/c^\circ)^2$.

A) Für die Bedingungen a) erhalten wir: $K^c_{s0,\,a)} = (4.03\cdot10^{-4})\cdot(8.06\cdot10^{-4})^2 = 2.6\cdot10^{-10} \approx K_{s0}$ und für b): $[Cd^{2+}]_{tot} = [Cd^{2+}]_{Cd(NO_3)_2} + [Cd^{2+}]_{Cd(IO_3)_2} \approx [Cd^{2+}]_{Cd(NO_3)_2} = 0.1$ M.
$K^c_{s0,\,b)} = 0.1\cdot(1.26\cdot10^{-4})^2 = 1.6\cdot10^{-9}$. Der Grund ist u. a. die unterschiedlichen Ionenstärken. Unter Bedingungen a) ist sie ca. 10^{-3} ($K_{cs0,\,a)} \approx K_{s0,\,a)}$), bei b) ca 0.3, was in dieser Lösung $\gamma_{Cd^{2+}} \approx 0.30$ und $\gamma_{IO_3^-} \approx 0.74$ bewirkt (Tab. 2.1, Gl. (4)^b). Ein weiterer Grund können ev. Komplexe zwischen $Cd^{2+}(aq)$ und $NO_3^-(aq)$ sein (doch dazu im nächsten Kapitel).

*****B) Das Lösen des Cadmiumiodates in Salpetersäure ergibt für das Iodation eine Konkurrenz zwischen 2 Reaktionen, der zu Cadmiumiodat und der zu Iodsäure:

$$Cd(IO_3)_2(s) = 2IO_3^-(aq) + Cd^{2+}(aq) \qquad K^c_{s0,b} = 1.6\cdot10^{-9} \qquad \text{(L7-31)}$$

$$HIO_3(aq) = H^+(aq) + IO_3^-(aq) \qquad K^c_a = ? \qquad \text{(L7-32)}$$

Wir können folgende Bilanzen aufstellen:

$[Cd^{2+}(aq)] = 1.21\cdot10^{-3}$ M

$$\frac{[IO_3]_{tot}}{c^\circ} = \frac{[HIO_3]}{c^\circ} + \frac{[IO_3^-]}{c^\circ} = \frac{[HIO_3]}{c^\circ} + \sqrt{\frac{K^c_{s0,b}\cdot c^\circ}{[Cd^{2+}]}} = 2.42\cdot10^{-3} \qquad \text{(L7-33)}$$

Damit wird: $[HIO_3] = (2.42\cdot10^{-3} - 1.15\cdot10^{-3})\cdot c^\circ = 1.27\cdot10^{-3}$ M

Wir kennen somit von Gl. (L7-32) die Iodatkonzentration und die Iodsäurekonzentration im Gleichgewicht. Um die Konstante der Gl. (L7-32) zu berechnen, brauchen wir noch die $[H^+(aq)]$, die lässt sich vernünftig *abschätzen*: Die Salpetersäure ist eine extrem starke Säure: *alles* HNO_3 dissoziiert in $H^+(aq)$ und $NO_3^-(aq)$; die $[H^+(aq)]$ ist somit 0.1 M. Davon können maximal $2.4\cdot10^{-3}$ mol/L durch Protonieren der Base IO_3^- verbraucht werden (genauer: $1.27\cdot10^{-3}$ mol/L, siehe $[HIO_3]$), dies ist eine Änderung im Prozentbereich, die wir nicht berücksichtigen müssen (aber könnten). Wir erhalten:

$$K^c_a = \frac{[H^+(aq)]\cdot[IO_3^-(aq)]}{[HIO_3(aq)]\cdot c^\circ} \approx \frac{(0.1)\cdot(1.15\cdot10^{-3})}{1.27\cdot10^{-3}} = 9.1\cdot10^{-2} \qquad pK^c_a = 1.0 \qquad \text{(L7-34)}$$