

## Anorganische Experimentalchemie

### 13. Übung:

#### Ionische Verbindungen, Salze

#### 1. Berechnen Sie die Gitterenergie von CaO aus folgenden Angaben:

- Bildungsenthalpie von CaO: -636 kJ/mol
- Sublimationsenthalpie von Ca: +192 kJ/mol
- Ionisierungsenergie von Ca: +590 kJ/mol
- Ionisierungsenergie von Ca: +1145 kJ/mol
- Dissoziationsenergie von O<sub>2</sub>: +494 kJ/mol
- 1. Elektronenaffinität von O: -141 kJ/mol
- 2. Elektronenaffinität von O: +845 kJ/mol

#### Lösung:

Um die Gitterenergie von Calciumoxid (CaO) zu berechnen, verwenden wir den Born-Haber-Kreisprozess, der ähnlich wie bei CsCl strukturiert ist.

- Sublimation von festem Calcium zu gasförmigem Ca.
- Erste Ionisierung von gasförmigem Ca zu Ca<sup>+</sup>.
- Zweite Ionisierung von Ca<sup>+</sup> zu Ca<sup>2+</sup>.
- Dissoziation von O<sub>2</sub> zu 2 O-Atomen.
- Zugabe eines Elektrons zu einem O-Atom, um ein O<sup>-</sup>-Ion zu bilden.
- Zugabe eines zweiten Elektrons zu einem O-Atom, um ein O<sup>2-</sup>-Ion zu bilden.
- Bildung von festem CaO aus Ca<sup>2+</sup> und O<sup>2-</sup>.

Die Gitterenergie ist dann die Differenz zwischen der Summe dieser Energien und der Bildungsenthalpie von CaO.

- Dissoziationsenergie von O<sub>2</sub>: +494 kJ/mol (für ein Mol O<sub>2</sub>, um zwei Mol O-Atome zu erzeugen, daher wird dieser Wert halbiert) = 247 kJ

$$\Delta H_{\text{Gitter}} = \Delta H_{\text{Bildung}} - \Delta H_{\text{Sublimation}} - \Delta H_{\text{Ionisierung1}} - \Delta H_{\text{Ionisierung2}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dissoziation}} - \Delta H_{\text{EA1}} - \Delta H_{\text{EA2}} =$$

$$\Delta H_{\text{Gitter}} = -636 - 192 - 590 - 1145 - 247 + 141 - 845 = \underline{\underline{-3514 \text{ kJ/mol}}}$$

**2. Für welche der folgenden Verbindungen in den folgenden Paaren ist die höhere Gitterenergie zu erwarten? Die beiden Verbindungen haben jeweils den gleichen Gittertyp.**

- a) CaS oder RbF
- b) RbF oder RbI
- c) CsI oder CaO
- d) NaI oder SrSe
- e) MgI<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>O

**Lösung:**

Coulomb Energie hängt v.a. von der Ladung und Größe ab.

- a) CaS,
- b) RbF
- c) CaO
- d) SrSe
- e) Na<sub>2</sub>O

**3. Nennen Sie 4 Eigenschaften von Salzen.**

**Lösung:**

- a) Bestehen hauptsächlich aus Ionischen Bindungen
- b) Meist hoher Schmelz und Siedepunkt
- c) Schmelze leitet den elektrischen Strom
- d) Oft Wasserlöslich
- e) Oft farblos
- f) Meist hart und spröde
- g) Salze bilden kristalline Feststoffe
- h) Schmecken meist salzig

**4. Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt für:**

- a) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  $K_L = [Bi^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$
- b) PbCrO<sub>4</sub>  $K_L = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$
- c) Cr(OH)<sub>3</sub>  $K_L = [Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3$
- d) Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  $K_L = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

**5. Bei 25 °C lösen sich 1.7·10<sup>-5</sup> mol/L Cd(OH)<sub>2</sub>. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?**

**Lösung:**

$$K_L = [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \text{ oder (!)} \quad K_L = c(Cd^{2+}) \cdot c^2(OH^-)$$
$$c(Cd^{2+}) = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$
$$c(OH^-) = 2 \times 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$
$$K_L = (1.7 \cdot 10^{-5}) \times (2 \times 1.7 \cdot 10^{-5})^2 = 1.97 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

**6. Bei 25 °C lösen sich  $5.2 \cdot 10^{-6}$  mol/L  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?**

**Lösung:**

$$K_L = [\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad \text{oder (!)} \quad K_L = c(\text{Ce}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{Ce}^{3+}) = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{OH}^-) = 3 \times 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$K_L = 5.2 \cdot 10^{-6} \times (3 \times 5.2 \cdot 10^{-6})^3 = 1.97 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^4/\text{L}^4$$

**7. Berechnen Sie mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes jeweils ob**

**a)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{CuCO}_3$**

**b)  $\text{Ag}_2\text{S}$  oder  $\text{CuS}$**

**besser löslich ist.**

**Löslichkeitsprodukte:**

**$\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $8.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ ;  $\text{CuCO}_3$   $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ;**

**$\text{Ag}_2\text{S}$   $5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ ;  $\text{CuS}$   $8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$**

**Lösung:**

a)

$$c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 8.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$c^2(2 \text{ CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 8.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$4 c^3(\text{CO}_3^{2-}) = 8.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 3\sqrt{(8.2 \cdot 10^{-12}/4)} = 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c^2(\text{Cu}^{2+}) = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \sqrt{(2.5 \cdot 10^{-10})} = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Löslichkeit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 > \text{CuCO}_3$

b)

$$c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$c^2(2 \text{ S}^{2-}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$4 c^3(\text{S}^{2-}) = 5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 3\sqrt{(5.5 \cdot 10^{-51}/4)} = 1.11 \cdot 10^{-17} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) = 8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c^2(\text{Cu}^{2+}) = 8 \cdot 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \sqrt{(8 \cdot 10^{-37})} = 8.94 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

Löslichkeit  $\text{Ag}_2\text{S} > \text{CuS}$

8. Wie groß ist die Löslichkeit von Calciumfluorid ( $K_L = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ )

a. in Wasser?

b. in 0.1 M Calciumchlorid-Lösung?

c. in 0.1 M Natriumfluorid-Lösung?

**Lösung:**

a) in Wasser



$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = c \cdot (2c)^2 = 4c^3$$

$$\begin{array}{l} 2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] \\ c \qquad \qquad 2c \end{array}$$

$$c = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) in 0,1 M  $\text{CaCl}_2$  – Lösung

**c ist sehr klein im Vergleich zu 0,1 M daher vernachlässigen**

$$K_L = ([\text{Ca}^{2+}] + 0,1 \text{ M/L}) \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,1 \text{ mol/L} \cdot (2c)^2$$

$$c = \sqrt{\frac{K_L}{4 \cdot 0,1}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

c) in 0,1 M NaF – Lösung

**c ist sehr klein im Vergleich zu 0,1 M daher vernachlässigen**

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = c \cdot [0,1 \text{ mol/L}]^2 = c \cdot 0,01 \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$c = K_L / 0,01 \text{ mol}^2/\text{L}^2 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

9. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  beträgt  $10^{-18} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ . Wie viel mg  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  lösen sich in 1 L Wasser?

( $M(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 211.8 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{Pb}^{2+}) = 207.2 \text{ g/mol}$ )

**Lösung:**



$$[\text{Pb}^{2+}] = 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$$

$$K_L = \frac{[\text{Pb}^{2+}]^2}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{(2c)^2}{c} = 4c$$

$$c = \sqrt[4]{\frac{K_L}{4}} = 6,29 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$M(\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 626,2 \text{ g/mol}$$

$$c = n/V; n = m/M$$

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 6,29 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} \cdot 626,2 \text{ g/mol} = 3,94 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{(ca. 0,4mg)}$$

**10. Berechnen sie die Lösungswärme (= Lösungsenthalpie) von NH<sub>4</sub>Cl, wenn sich die Temperatur von 100 mL Wasser beim Auflösen von 20 g NH<sub>4</sub>Cl um 12 °C erniedrigt. Die Wärmekapazität von Wasser beträgt 4.18 J/g\*K. Geben sie außerdem an ob es sich hierbei um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt.**

**Lösung:**

$$\text{Lösungsenthalpie: } \Delta H_L = -\frac{\Delta Q}{n}$$

$$\text{Wärmemenge: } \Delta Q = m c_w \Delta T \quad c_w = \text{Wärmekapazität}$$

$$m = 100 \text{ g} \quad c_w(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J/gK} \quad \Delta T = -12\text{K} \quad \rightarrow \text{Wasser gibt Energie ab}$$

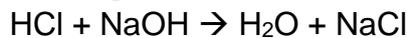
$$\Delta Q = m c \Delta T = 100\text{g} \cdot 4,18 \text{ J/gK} \cdot (-12\text{K}) = -5016 \text{ J}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = m/M = 20 \text{ g} / 53,49 \text{ g/mol} = 0,37 \text{ mol}$$

$$\Delta H_L = -\frac{\Delta Q}{n} = -5016 \text{ J} / 0,37 \text{ mol} = 13,5 \text{ kJ/mol}$$

**11. Wenn 100 mL 2 M HCl mit 100 mL 2 M NaOH neutralisiert werden, steigt die Temperatur der Lösung um 12 °C an. Berechnen sie die Neutralisationswärme in kJ/mol. Die Wärmekapazität von Wasser beträgt 4.18 J/g\*K.**

**Lösung:**



$$\Delta Q = m c \Delta T = 200\text{g} \cdot 4,18 \text{ J/gK} \cdot 12\text{K} = 10,08 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_L = -\frac{\Delta Q}{n} \quad c = n/V$$

$$n_{\text{Ges}} = n_{(\text{NaOH})} + n_{(\text{HCl})} = 2 \cdot c \cdot V = 2 \cdot 2 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,4 \text{ mol}$$

$$\Delta H_L = -25,08 \text{ kJ/mol}$$