

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 O₂: +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⁺.
- Zweite Ionisierung von Ca⁺ zu Ca²⁺.
- Dissoziation von O₂ zu 2 O-Atomen.
- Zugabe eines Elektrons zu einem O-Atom, um ein O⁻-Ion zu bilden.
- Zugabe eines zweiten Elektrons zu einem O-Atom, um ein O²⁻-Ion zu bilden.
- Bildung von festem CaO aus Ca²⁺ und O²⁻.

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

- Dissoziationsenergie von O₂: +494 kJ/mol (für ein Mol O₂, 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) MgI₂ oder Na₂O

Lösung:

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

- a) CaS,
- b) RbF
- c) CaO
- d) SrSe
- e) Na₂O

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) Bi₂S₃ $K_L = [Bi^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$
- b) PbCrO₄ $K_L = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$
- c) Cr(OH)₃ $K_L = [Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3$
- d) Ba₃(PO₄)₂ $K_L = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

5. Bei 25 °C lösen sich 1.7·10⁻⁵ mol/L Cd(OH)₂. 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) Ag_2CO_3 oder CuCO_3

b) Ag_2S oder CuS

besser löslich ist.

Löslichkeitsprodukte:

Ag_2CO_3 $8.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$; CuCO_3 $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$;

Ag_2S $5.5 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3/\text{L}^3$; 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 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

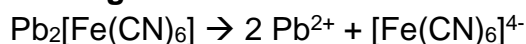
$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = c \cdot [0,1 \text{ mol/L}]^2 = c \cdot 0,01 \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

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

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 NH₄Cl, wenn sich die Temperatur von 100 mL Wasser beim Auflösen von 20 g NH₄Cl 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:

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

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

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

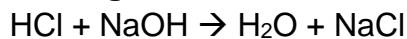
$$\Delta Q = m c \Delta T = 100\text{g} \cdot 4,18 \text{ J/gK} \cdot (-12\text{K}) = -5016 \text{ J}$$

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

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

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:



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

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

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

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