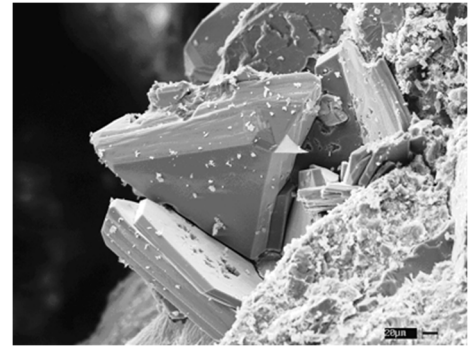


3.12. Löslichkeitsprodukt schwerlöslicher Salze

Neu: konstante Konzentrationen bei Feststoffen

Die Reaktionsgleichung für das Lösen eines schwerlöslichen Salzes wie Calciumhydroxid lautet:



Die Gleichgewichtsbedingung (Massenwirkungsgesetz) lautet also:

Scanning electron micrograph of calcium hydroxide

Für die Aktivität der gelösten Stoffe setzt man die molare Konzentration ein. Das Calciumcarbonat ist ein fester Reinstoff, bildet also eine eigene Phase aus. Man setzt für die Aktivität also den molaren Stoffmengenanteil ein. Da diese Phase nur aus Calciumcarbonat besteht, ist sein Anteil 1. Es gilt also im Gleichgewicht:

Das Produkt über dem Bruchstrich heisst Löslichkeitsprodukt K_L . Es besagt, wie viel Calcium- und Hydroxid-Ionen sich maximal in Wasser lösen können. Wenn das Produkt kleiner ist als K_L , so ist die Hinreaktion (das Auflösen) schneller als die Rückreaktion und so löst sich festes Calciumhydroxid auf. Wenn das Produkt hingegen grösser ist, treffen sich die Ionen zu häufig an und beginnen auszufallen. Dann scheidet sich festes Calciumhydroxid ab, bis die Bedingung $K_L = [Ca^{2+}][OH^-]^2$ wieder erfüllt ist.

Welche Konzentrationen weisen nun diese Ionen im Gleichgewicht auf? Beim Lösevorgang lösen sich immer doppelt so viele OH^- -Ionen wie Calcium-Ionen in Wasser, da das verbleibende feste Salz insgesamt ungeladen bleibt. Wenn die Umsatzvariable also x beträgt, so lösen sich x Ca^{2+} -Ionen und $2x$ OH^- -Ionen:

Gleichgewichtsberechnung: Löse-Gleichgewicht von Calciumhydroxid

A) Bilanz

Umsatzvariable: $\xi =$

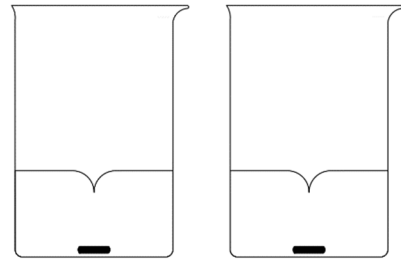
<i>Reaktionsgleichung</i>		\rightleftharpoons		
<i>Konzentrations(-Änderungen)</i>				
<i>Start</i>				
<i>Δ (=Umsatz)</i>				
<i>Glgw</i>				

B) Gleichgewichtsbedingung = Massenwirkungsgesetz (in Aktivitäten formulieren):

Experiment:

In ein Becherglas werden 3 Polylöffel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s) und 1 L Wasser gegeben. Das Gemisch wird längere Zeit umgerührt. Auch nach langem Rühren bleibt ein Bodensatz zurück. Offenbar hat sich in der Lösung ein Gleichgewicht eingestellt und es löst sich kein Salz mehr.

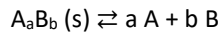
1. Was kann man daraus schliessen, dass sich die Menge des Bodensatzes nicht mehr verändert?
2. Entnimm etwa 1-2 mL des Gemisches und gibt etwas Universalindikator. Was zeigt die Farbe des Universalindikators?
3. Nutsche das Gemisch nun ab (Filterpapier vorher benetzen!). Welche Farbe stellt sich ein, wenn man zu diesem Filtrat Universalindikator gibt? Überprüfe mit einer kleinen Menge der Lösung.
4. Ist in der klaren Lösung die Reaktion $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s) \rightleftharpoons $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aq) im Gleichgewicht? Versuche, bei der Antwort ganz präzise zu sein!
5. Miss nun in einem Becherglas 100 mL deionisiertes Wasser und gib in ein anderes Becherglas 100 mL des Filtrats. Gib nun zu jedem der Bechergläser je 0.07 g festes Calciumhydroxid (frisches Calciumhydroxid verwenden, da das Salz sonst auch als Verunreinigung CaCO_3 enthält). Rühre eine Zeitlang um und erkläre den Unterschied.



Fahre nun fort mit den Experimenten unter 3.12.3. *Experiment 3 mit Calciumhydroxid*

3.12.1. Allgemeine Formel für das Lösen von Salzen in reinem Wasser

Für ein Salz aus den Ionen A und B mit den Koeffizienten a und b lautet die Reaktionsgleichung für das Lösen:



Wenn das Salz in reinem Wasser gelöst wird und die Umsatzvariable $\xi = x$ beträgt, lösen sich insgesamt $x \cdot a$ Kationen und $x \cdot b$ Anionen. Die Gleichgewichtsbedingung = Das Massenwirkungsgesetz lautet somit:

$$K_L = \frac{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}{\{A_a B_b\}} = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{1} = (xa)^a \cdot (xb)^b = x^{a+b} (a^a \cdot b^b)$$

Für die Umsatzvariable ergibt dies:

$$x = \sqrt[a+b]{\frac{K_L}{a^a \cdot b^b}} = \left(\frac{K_L}{a^a \cdot b^b} \right)^{\frac{1}{a+b}}$$

Die Konzentration des Kations beträgt dann $a \cdot x$, diejenige des Anions $b \cdot x$,

3.12.2. * Erläuterung

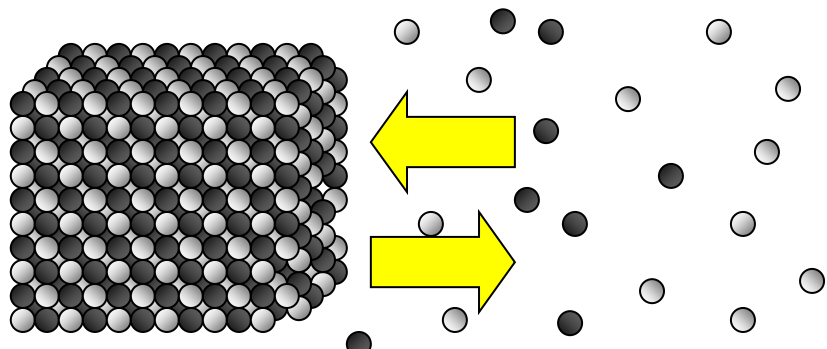
Idee: der Festkörper behält immer dieselbe Konzentration bei. Wenn beim Lösevorgang von der Oberfläche des Festkörpers einige Ionen verschwinden, ändert das nichts daran, wie dicht die verbleibenden Ionen an der Oberfläche des Salzkristalls gepackt sind. Im Verlauf der Reaktion verändert sich zwar die Menge des festen Salzes, aber weder seine Konzentration in seiner eigenen Phase noch seine Oberflächenkonzentration (Teilchen pro Oberfläche). Also bleibt die Aktivität des Salzes an der Salzoberfläche immer gleich.

Am bequemsten ist es daher bei Salzen und anderen mehr oder weniger reinen Festkörpern oder Flüssigkeiten, wenn man die Gleichgewichtskonstanten so festlegt: Aktivität entspricht dem relativen molaren Anteil des Stoffes, also der "anzahl Mol" des betrachteten Stoffes geteilt durch die "anzahl Mol" in der Probe.

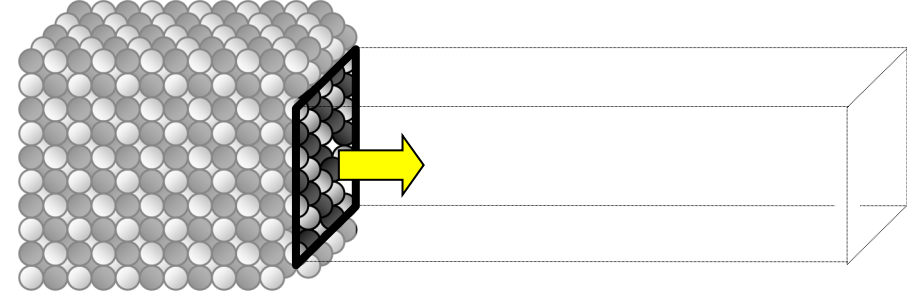
$$\text{Aktivität} = \text{Molenbruch} = \frac{n(\text{betrachteten Komponente})}{n(\text{Komponente 1}) + n(\text{Komponente 2}) + \dots} \quad \text{Einheiten: } \frac{[\text{mol}]}{[\text{mol}]} = \text{einheitslos}$$

Der Molenbruch hat bei Reinstoffen den Wert 1.

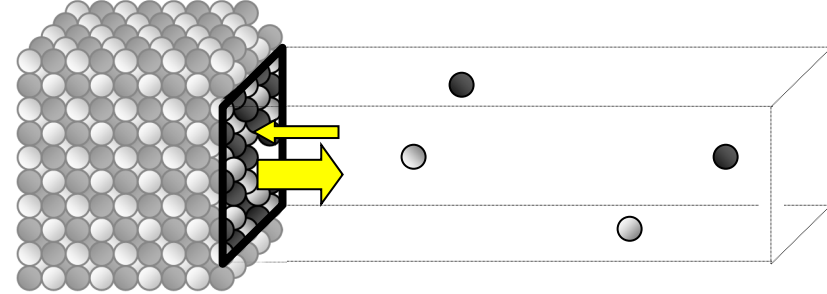
Die Gleichgewichtskonstanten für das Lösen von Salzen heißen **Löslichkeitsprodukt K_L** .



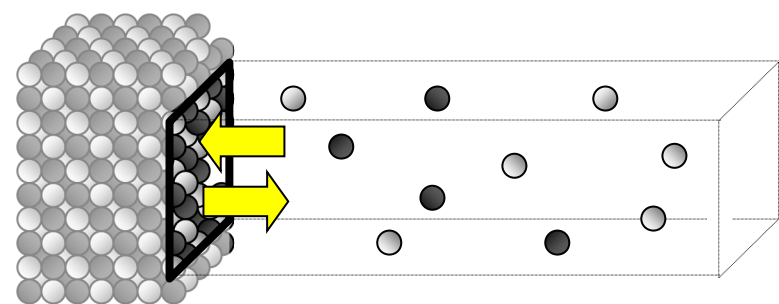
1. Auflösung und Ausfällung müssen in der Probe in einem Gleichgewichts-Zustand insgesamt gleich schnell sein.



2. Weil die Grenzfläche überall gleich beschaffen ist, laufen an jeder Stelle der Grenzfläche dieselben Prozesse ab. Wenn ein Gleichgewicht herrscht, muss im Durchschnitt an jeder Stelle der Grenzfläche ein Gleichgewichts-Zustand vorliegen. Anstatt die gesamte Oberfläche zu betrachten, können wir also geradeso gut ein kleines Stückchen der Grenzfläche betrachten, nennen wir es ein Grenzflächen-Element. In der Abbildung liegen noch keine gelösten Ionen vor und die Auflösung über dem Grenzflächen-Element beginnt mit RG_{hin} .

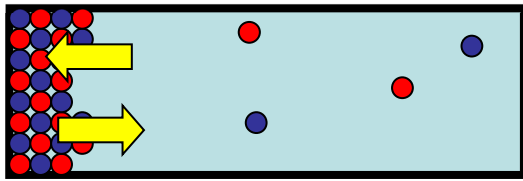


3. Weil die Grenzfläche immer noch etwa gleich beschaffen ist (auch wenn einige Lagen Ionen in Lösung gegangen sind, sieht die Oberfläche des Kristalls immer noch gleich aus!), löst sich der Kristall immer noch mit derselben Geschwindigkeit auf. Aber nun treffen auch aus der Lösung Ionen auf den Kristall lagern sich dort an.



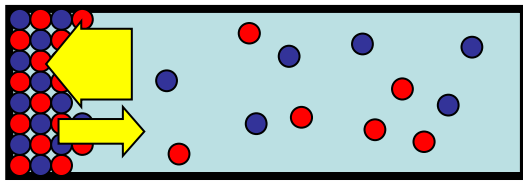
4. Im dynamischen Gleichgewicht ist die Hinreaktion (Auflösung) noch immer gleich schnell wie zu Beginn (Grenzfläche immer noch etwa gleich), nun läuft aber dank der vielen gelösten Ionen die Ausfällung gleich schnell ab wie die Auflösung.

Wann herrscht Gleichgewicht? Gleichgewichtsbedingungen



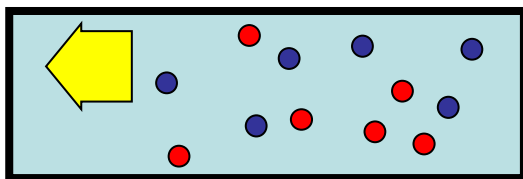
$$K_L = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Gleichgewicht



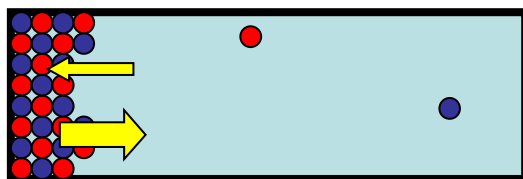
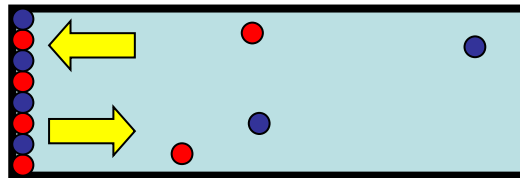
$$K_L < [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Kein Gleichgewicht



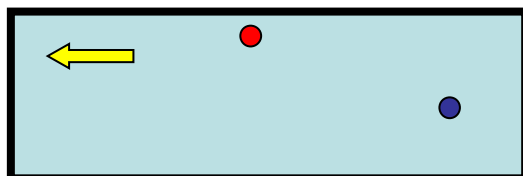
$$K_L < [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Kein Gleichgewicht



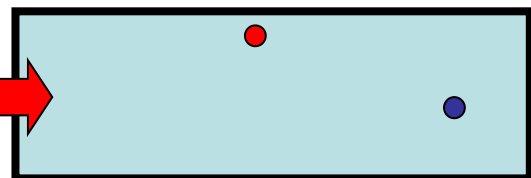
$$K_L > [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Kein Gleichgewicht



$$K_L > [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Festes Salz würde sich lösen \Rightarrow Kein Löse-Gleichgewicht, aber da kein festes Salz vorhanden ist, ist System dennoch im Glgw!



- Wenn gilt: $Q_L = K_L$, so herrscht ein **Löse-Gleichgewicht**
- Wenn gilt: $Q_L \neq K_L$, so herrscht **kein Löse-Gleichgewicht**.

Wenn kein festes Salz vorliegt, wird Q unendlich gross (Aktivität des festen Salzes = 0) und ist damit sicher ungleich K . Das System kann trotzdem im Gleichgewicht sein: gedanklich gibt man etwas festes Salz zugibt (Aktivität = 1) und berechnet nun Q . Ist nun $Q < K$, würde sich das feste Salz auflösen, da aber kein festes Salz da ist, geschieht nichts (es herrscht Gleichgewicht). Ergibt sich hingegen $Q > K$, wird tatsächlich festes Salz ausfallen, bis sich ein Glgw mit $Q=K$ einstellt.

3.12.3. Experiment 3 mit Calciumhydroxid

- Eine gesättigte Calciumhydroxid-Lösung wird hergestellt, indem 3 Polylöffel Calciumhydroxid in einen Liter Wasser gegeben werden und gut gerührt wird. Man wartet einige Minuten, bis sich ein Löse-Gleichgewicht eingestellt hat, filtriert dann ab und erhält eine klare, gesättigte Lösung.

Diese Lösung enthält, wie wir bereits wissen, 0.0108 mol/L Ca^{2+} -Ionen und doppelt so viele OH^- -Ionen, also 0.0216 mol/L. In einem Liter Wasser liegen somit 0.0108 mol/L gelöstes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor (gleich viel wie Ca^{2+} -Ionen, denn jede $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Formeleinheit enthält ein Ca^{2+} -Ion).

a) *Wie viele Gramm gelöstes Calciumhydroxid enthält 1 Liter gesättigte Lösung?*

- Zu einem Teil dieser gesättigten Lösung gibt man einige Milliliter konzentrierte Natronlauge (NaOH).

b) *Welche Teilchen liegen in konzentrierter Natronlauge gelöst vor?*

c) *Notiere Beobachtung und Erklärung.*

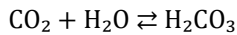
d) Zu einer Suspension von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser wird konzentrierte Salzsäure gegeben. Salzsäure ist eine wässrige Lösung von H_3O^+ - und Cl^- -Ionen. Die H_3O^+ -Ionen reagieren sehr heftig mit OH^- -Ionen, wobei Wasser entsteht:
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$$

Notiere Beobachtung und Erklärung.

e) Zu einem anderen Teil der gesättigten Calciumhydroxidlösung gibt man etwas Natriumcarbonatlösung. Beobachtung und Deutung?

e) In einen anderen Teil der gesättigten Calciumhydroxidlösung blubbert man Kohlendioxid-Gas, bis **zwei mal** eine Veränderung passiert. Versuche, die Veränderungen anhand folgender Reaktionen zu erklären

Reaktion 1: CO_2 reagiert mit Wasser zu Kohlensäure:



Reaktion 2: Kohlensäure gibt dann aber wieder ein H^+ an ein anderes Teilchen ab und wird so zu Hydrogencarbonat. In einer basischen Lösung gehen die H^+ vor allem an OH^- , wenn CO_3^{2-} vorliegt, gehen die H^+ an dieses Teilchen, und wenn weder OH^- noch CO_3^{2-} vorhanden sind, so nimmt Wasser die H^+ auf:

- a) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{HCO}_3^-$
- c) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$

Beobachtung:

Deutung:

f) Auch leicht lösliche Salze fallen aus, wenn ihre Lösungen eingengt werden (wenn Wasser verdunstet und die Lösungen daher immer konzentrierter und konzentrierter werden. Wenn dieser Prozess langsam genut geschieht, so dass an der Oberfläche der entstehenden Kristalle immer praktisch Gleichgewicht herrscht, können grosse regelmässige Kristalle entstehen. Versuche, mit einem der folgenden Salze Kristalle zu züchten:

- Kupfersulfat CuSO_4 (Kupfervitriol)
- Kaliumhexacyanoferrat(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (rotes Blutlaugensalz)
- Kaliumaluminiumsulfat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (Kaliumalaun). Du kannst der Lösung ganz wenig Eisen(III)-sulfat zusetzen und so versuchen, den Kristall etwas einzufärben.

g) In einen Liter gesättigte Calciumhydroxid-Lösung werden 0.9784 mol festes Natriumhydroxid gegeben. Das Volumen der Lösung ändert sich dabei näherungsweise nicht. Nun fällt Calciumhydroxid aus. *Berechne die Menge des ausgefällten Calciumhydroxids in mol/L und in g/L.*

	Ca(OH) ₂ (s)	⇌	Ca ²⁺ (aq)	2 OH ⁻ (aq)
Start				
Umsatz				
Glgw				

h) *Wie viel Calciumhydroxid fällt aus, wenn die Konzentration der Hydroxid-Ionen in einem **halben** Liter gesättigter Calciumhydroxid-Lösung auf 0.500 mol/L erhöht wird?*

i) *Verfasse eine eigene Aufgabe, die mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes von Salzen gelöst werden kann, und gib die Lösung dazu an. Die Aufgabe soll möglichst schwierig sein.*