

2 Größen, Einheiten, Molbegriff

2.1 Die sieben Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems (SI)

- Das **Meter** (m) als Einheit der Länge l .
- Das **Kilogramm** (kg) als Einheit der Masse m .
- Die **Sekunde** (s) als Einheit der Zeit t .
- Das **Ampere** (A) als Einheit der elektrischen Stromstärke I .
- Das **Kelvin** (K) als Einheit der thermodynamischen Temperatur T .
- Das **Mol** (mol) als Einheit der Stoff- bzw. Objektmenge n .
- Die **Candela** (cd) als Einheit der Lichtstärke I_V .

Die genauen Definitionen und die aktuellen Forschungsergebnisse zu den Basiseinheiten entnehmen Sie bitte der Leitseite der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig (www.ptb.de). In absehbarer Zeit wird wohl das Kilogramm durch ein geeignetes physikalisches Phänomen (wie die anderen Einheiten auch) neu definiert werden, weil das Ur-Kilogramm sich zunehmend als ungeeignet erweist (genauerer siehe hierzu: www.ptb.de).

Das Mol ist definiert als die Stoffmenge (allgemeiner: Objektmenge ►Kap. 2.3) eines Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Bei Benutzung des Mols müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein (www.ptb.de). Das Kilogramm trägt also wesentlich zur Definition des Mols bei.

2.2 Wichtige Basis- und abgeleitete Einheiten für die Chemie

In ■ Tab. 2.1 sind die wichtigsten physikalischen Größen und deren Einheiten aufgelistet. Die relativen Größen (relative Konzentrationen) finden sich in ►Kap. 3.

In der Chemie werden die auf ein Mol bezogenen Größen (= molare Größen) in der Regel mit einem Großbuchstaben gekennzeichnet. So ist beispielsweise M das Formelzeichen für die molare Masse (Gramm pro 1 Mol), m das Zeichen für eine andere,

▣ **Tab. 2.1** Wichtige physikalische Größen und deren Einheiten

Größe	Formelzeichen	Einheit, Symbol	Beziehung zu den SI-Basiseinheiten oder zu anderen Einheiten
Länge	l	Meter, m	SI-Basiseinheit
Fläche	A	Quadratmeter, m^2	$1 m^2 = 1 m \cdot 1 m$
Rauminhalt (Volumen)	V	Kubikmeter, m^3 Liter, l	$1 m^3 = 1 m \cdot 1 m \cdot 1 m$ $1 l = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3$
Zeit	t	Sekunde, s	SI-Basiseinheit
		Minute, min	$1 min = 60 s$
		Stunde, h	$1 h = 60 min = 3600 s$
		Tag, d	$1 d = 24 h = 1440 min = 86400 s$
Temperatur			
Absolute Temperatur	T	Kelvin ^a , K	SI-Basiseinheit
Celsiustemperatur	ϑ	Grad Celsius ^b , °C	$\frac{\vartheta}{^\circ C} = \frac{T}{K} - 273,15$ $0^\circ C = 273,15 K$
Temperaturdifferenz	$\Delta T, \Delta \vartheta$	Kelvin, K	SI-Basiseinheit
Masse	m	Kilogramm, kg	SI-Basiseinheit
Dichte	ρ	Kilogramm pro Kubikmeter, $kg \cdot m^{-3}$	$1 kg \cdot m^{-3} = 10^{-3} g \cdot ml^{-1}$ $1 g \cdot ml^{-1} = 1 g \cdot cm^{-3}$
Kraft	F	Newton ^c , N	$1 N = 1 kg \cdot 1 m \cdot 1 s^{-2}$
Druck	P	Pascal ^d , Pa	$1 Pa = 1 N \cdot m^{-2}$
			$1 Pa = 1 kg \cdot 1 m^{-1} \cdot 1 s^{-2}$
Energie, Wärme, Arbeit	E, q, W	Joule ^e , J	$1 J = 1 N \cdot m =$ $1 kg \cdot 1 m^2 \cdot 1 s^{-2}$
Stoff- oder Objektmenge	n	Mol, mol	SI-Basiseinheit
Molare Masse	M	Kilogramm pro Mol, $kg \cdot mol^{-1}$	$1 kg \cdot mol^{-1} = 10^3 g \cdot mol^{-1}$
Molares Volumen	V_m	Kubikmeter pro Mol, $m^3 \cdot mol^{-1}$	$1 m^3 \cdot mol^{-1} = 10^3 l \cdot mol^{-1}$
Massenkonzentration	β	Kilogramm pro Kubikmeter, $kg \cdot m^{-3}$	$1 kg \cdot m^{-3} = 1 g \cdot l^{-1}$
			$1 kg \cdot m^{-3} = 10^{-3} g \cdot cm^{-3}$
Stoff- oder Objektmengenkonzentration (Molarität)	c	Mol pro Kubikmeter, $mol \cdot m^{-3}$	$1 mol \cdot m^{-3} = 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$

▣ **Tab. 2.1** Wichtige physikalische Größen und deren Einheiten (Fortsetzung)

Größe	Formelzeichen	Einheit, Symbol	Beziehung zu den SI-Basiseinheiten oder zu anderen Einheiten
Molalität	b	Mol pro Kilogramm, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	
Elektrische Stromstärke	I	Ampere ^f , A	SI-Basiseinheit
Elektrische Spannung	U	Volt ^g , V	$1 \text{ V} = 1 \text{ m}^2 \cdot 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ s}^{-3} \cdot 1 \text{ A}^{-1}$
Elektrische Ladung	Q	Coulomb ^h , C	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$

Fett: SI-Basiseinheiten; *kursiv*: SI-fremde, aber weiterhin gültige Einheiten.

^a Nach William Thomson, Lord Kelvin, 1824–1907, britischer Physiker; ^b nach Anders Celsius, 1701–1744, schwedischer Mathematiker und Naturwissenschaftler; ^c nach Isaac Newton, 1643–1727, englischer Naturforscher und Philosoph; ^d nach Blaise Pascal, 1623–1662, französischer Mathematiker, Naturforscher und Philosoph; ^e nach James Prescott Joule, 1818–1889, britischer Brauereibesitzer und Physiker; ^f nach André-Marie Ampère, 1775–1836, französischer Mathematiker und Physiker; ^g nach Alessandro Volta, 1745–1827, italienischer Physiker; ^h nach Charles Augustin de Coulomb, 1736–1806, französischer Physiker

▣ **Tab. 2.2** Vorsätze für die SI-Einheiten

Potenz	Name	Zeichen	Potenz	Name	Zeichen
10^{24}	Yotta	Y	10^{-1}	Dezi	d
10^{21}	Zetta	Z	10^{-2}	Zenti	c
10^{18}	Exa	E	10^{-3}	Milli	m
10^{15}	Peta	P	10^{-6}	Mikro	μ
10^{12}	Tera	T	10^{-9}	Nano	n
10^9	Giga	G	10^{-12}	Piko	p
10^6	Mega	M	10^{-15}	Femto	f
10^3	Kilo	k	10^{-18}	Atto	a
10^2	Hekto	h	10^{-21}	Zepto	z
10^1	Deka	da	10^{-24}	Yocto	y

beliebige Masse. Eine Ausnahme bildet das Volumen (V für ein beliebiges Volumen, V_m für das molare Volumen), weil der Kleinbuchstabe v als Formelzeichen für die Geschwindigkeit reserviert ist.

Die SI-Einheiten können mit Vorsätzen versehen werden, um sie mit Zehnerpotenzen zu verknüpfen (▣ Tab. 2.2).

Für viele Bezeichnungen werden in den Naturwissenschaften auch griechische Buchstaben verwendet. ▣ Tab. 2.3 listet sie auf.

▣ **Tab. 2.3** Griechisches Alphabet

Buchstabe	Name, Aussprache	Buchstabe	Name, Aussprache	Buchstabe	Name, Aussprache
A	α Alpha	I	ι Iota	P	ρ Rho
B	β Beta	K	κ Kappa	Σ	σ, ς Sigma
Γ	γ Gamma	Λ	λ Lambda	T	τ Tau
Δ	δ Delta	M	μ My	Υ	υ Ypsilon
E	ε Epsilon	N	ν Ny	Φ	φ Phi
Z	ζ Zeta	Ξ	ξ Xi	X	χ Chi
H	η Eta	O	ο Omikron	Ψ	ψ Psi
Θ	θ, θ Theta	Π	π Pi	Ω	ω Omega

Absolute und relative Größen

- Eine absolute (physikalische) Größe besteht aus dem Produkt einer Maßzahl und einer Einheit.

Beispiel 2.1

Die Länge hat die Einheit $1 \cdot \text{m}$ (▣ Tab. 2.1). Wenn diese Einheit in eine bestimmte Strecke 20-mal hineinpasst, dann wird diese durch die Größe $20 \cdot 1 \text{ m}$ beschrieben. Umgangssprachlich heißt es einfach, die Strecke ist 20 m lang.

- **Relative Größen** werden z. B. in ► Kap. 3 vorgestellt (relative Konzentrationen). Diese bestehen aus einem Verhältnis von zwei Größen mit der gleichen Einheit, sodass sich Letztere herauskürzt und die Einheit 1 stehen bleibt. In der Praxis sagt man hierzu, dass eine relative Größe keine Einheit besitzt. Diese Aussage ist jedoch nicht exakt. Besser ist es, einer relativen Größe die Einheit 1 zuzuordnen.

In ▣ Tab. 2.4 sind die wichtigsten **Naturkonstanten** zusammengestellt.

- ▣ **Tab. 2.4** Einige wichtige Naturkonstanten. Quellen: Leitseiten der PTB (www.ptb.de) sowie der US-amerikanischen Standardisierungsbehörde (NIST, physics.nist.gov)

Avogadro-Konstante	$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Atomare Masseneinheit	$u = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}^a$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Molares Volumen des idealen Gases	$V_m = 22,413962 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Normbedingungen: 273,15 K; 101,325 Pa)
Ruhmasse des Elektrons	$m_0(e) = 9,10938291 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

- ▣ **Tab. 2.4** Einige wichtige Naturkonstanten. Quellen: Leitseiten der PTB (www.ptb.de) sowie der US-amerikanischen Standardisierungsbehörde (NIST, physics.nist.gov) (Fortsetzung)

Ruhmasse des Protons	$m_0(p) = 1,672621777 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ruhmasse des Neutrons	$m_0(n) = 1,674927351 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Universelle Gaskonstante	$R = 8,3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

^a Die atomare Masseneinheit u ist der zwölfte Teil der Masse eines Kohlenstoffatoms:

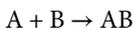
$$\frac{m(^{12}_6\text{C})}{12} = \frac{1,9932 \cdot 10^{-23} \text{ g}}{12} \approx 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ g} = u$$

Der Wert für u wird aber, wie in dieser Tabelle, in Kilogramm angegeben, weil das Kilogramm (und nicht das Gramm) die SI-Basiseinheit der Masse ist.

2.3 Das Mol als Einheit der Stoffmenge

Die Basiseinheit Mol ist eine Einheit für die Chemie. Dem Anfänger ist häufig nicht klar, wozu es diese Einheit überhaupt gibt. In diesem Abschnitt soll das Mol und seine Bedeutung besprochen werden. Sie werden im Folgenden auf einige unhandliche Zahlenwerte treffen. Das soll Sie jedoch nicht stören; Sie werden sehen, dass der Sachverhalt an sich nicht schwer zu verstehen ist.

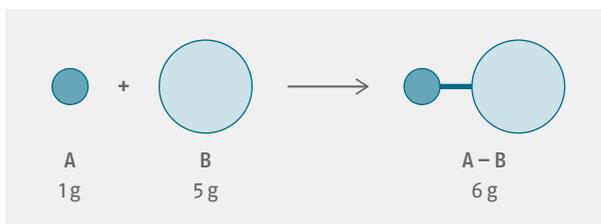
Ein Modell soll uns den Weg weisen: Ein Atom der Substanz A wäge 1 g, ein Atom der Substanz B 5 g. Daraus stellen wir die Substanz AB her und formulieren dazu die Reaktionsgleichung (◉ Abb. 2.1):



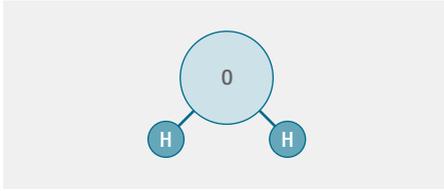
Das Molekül AB aus (◉ Abb. 2.1) muss 6 g wiegen, weil keine Masse „verschwinden“ kann (vgl. Erhaltung der Masse, ► Kap. 6.1).

Nun kann die Frage gestellt werden, wie viel Gramm der Substanz B Sie benötigen um 100 g A vollständig zum Molekül AB umzusetzen. 100 g A enthalten 100 Atome A, weil jedes Atom A 1 g wiegt. Für einen vollständigen Stoffumsatz (► Kap. 6.3.2) benötigen Sie für jedes Atom A ein Atom B (das sagt die Reaktionsgleichung), denn Sie stellen die Verbindung AB her; also 100 Atome B, die zusammen 500 g wiegen. Sie erhalten 600 g AB.

Fazit: Sie haben „gleich viel“ von jedem Ausgangsstoff (Edukt) abgemessen, wenn Sie 100 g A und 500 g B abwägen, denn Sie haben nun gleich viele Teilchen (Atome) von jeder Sorte (und zwar je 100 Stück). Sie müssen hier verstehen, dass gleiche Massen zweier Atomsorten eben **nicht** gleich viele Teilchen beider Sorten bedeuten, weil die Atome (bzw. Isotope) der Elemente unterschiedliche Massen haben.



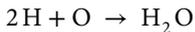
◉ **Abb. 2.1** A und B reagieren zu AB



• **Abb. 2.2** 1 Teilchen Wasser mit einer Masse von $2,991286 \cdot 10^{-26}$ kg

Wir benötigen also eine physikalische Größe, die uns erlaubt, Teilchen abzuzählen, damit wir diese Teilchen entsprechend einer Reaktionsgleichung abmessen können.

Den Bezug vom genannten Beispiel zur Chemie soll uns die modellhafte Reaktionsgleichung zur Herstellung von Wasser geben:



(Natürlich ist bekannt, dass beide Stoffe als Moleküle vorkommen; wir betrachten zum besseren Verständnis jedoch diese Gleichung. Übrigens sind chemische Reaktionsgleichungen immer schematisch und modellhaft, ► Kap. 5.1).

Die Gleichung sagt: Zwei Teilchen Wasserstoff und ein Teilchen Sauerstoff reagieren zu einem Teilchen Wasser. Ein Wasserstoffatom wiegt $1,672621777 \cdot 10^{-27}$ kg (Masse des Protons), ein Sauerstoffatom $2,656762 \cdot 10^{-26}$ kg. Nach der Reaktionsgleichung hat ein Wassermolekül (• Abb. 2.2) nun eine Masse von $2,991286 \cdot 10^{-26}$ kg [$2m(\text{H}) + m(\text{O})$].

Es ist einzusehen, dass man mit diesen Massen in der Praxis nicht umgehen kann. Wir müssen demnach so viele Atome einer Sorte ansammeln, bis ein praktisches Arbeiten (z. B. Abwiegen) möglich ist. Es läuft also prinzipiell auf das Abzählen von Atomen hinaus.

Eine solche (sehr große) Zahl wird willkürlich festgelegt. Aus historischen Gründen möchte man dem leichtesten Element, und zwar dem Wasserstoff die Zahl 1 zuordnen. Aus hier nicht näher erläuterten Gründen bezieht man sich dabei nicht auf den Wasserstoff selbst, sondern auf den zwölften Teil der Masse des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$ und definiert ihn als die sogenannte atomare Masseneinheit u (vgl. ■ Tab. 2.4):

$$u = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Wenn diese atomare Masseneinheit $6,02214076 \cdot 10^{23}$ -mal abgezählt wird, dann erhält man genau 1 g:

$$1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 6,022140857 \cdot 10^{23} = 0,001 \text{ kg} = 1 \text{ g}$$

Man bezeichnet $6,02214076 \cdot 10^{23}$ Teilchen einer Art willkürlich als **1 Mol** dieser Teilchen. Diese Zahl wird durch die Avogadro-Konstante (■ Tab. 2.4) wiedergegeben:

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

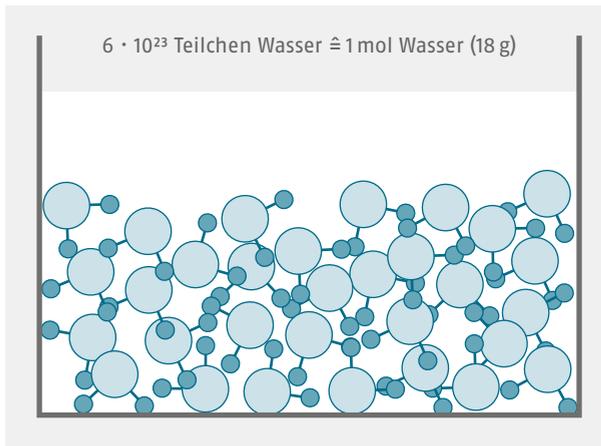
1 mol Wasserstoffatome sind also nichts anderes als $6,02214076 \cdot 10^{23}$ Wasserstoffatome. Wenn wir aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom ein Wassermolekül herstellen, dann stellen wir auch aus $1,204428 \cdot 10^{24}$ ($= 2 \cdot 6,02214076 \cdot 10^{23}$) Wasserstoffatomen (2 mol) und $6,02214076 \cdot 10^{23}$ Sauerstoffatomen (1 mol) $6,02214076 \cdot 10^{23}$ Wassermoleküle (1 mol) her (■ Tab. 2.5).

Wenn wir nun sinnvoll runden, können wir sagen, dass aus 2 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff 18 g Wasser entstehen (vgl. die obenstehende Gleichung und • Abb. 2.3).

Die Masse von 1 mol Atomen eines Elements bezeichnen wir als die **molare Masse** dieses Elements, also Gramm je 1 Mol. Die Einheit für diese Größe ist demnach $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

▣ **Tab. 2.5** Vergleich Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser: 1 Teilchen ↔ 1 mol Teilchen

	Wasserstoff: Masse m in g	Sauerstoff: Masse m in g	Wasser: Masse m in g
1 Teilchen (Atom/Molekül)	$1,672621777 \cdot 10^{-24}$	$2,656762 \cdot 10^{-23}$	$2,991286 \cdot 10^{-23}$
1 mol Teilchen (Atom/Molekül)	1,007276	15,9994	18,01395



● **Abb. 2.3** 1 mol Wasser mit einer Masse von 18 g

bzw. 1 g/mol (▣ Tab. 2.1). Auch von Verbindungen werden molare Massen angegeben. Diese setzen sich dann aus der Summe der molaren Massen aller Atome des Moleküls bzw. der Formeleinheit zusammen. Wir haben gesehen, dass 1 mol Wasser eine Masse von 18 g haben; es hat also die molare Masse $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die **relative Atommasse** A_r des Elements X ist der Quotient aus der Masse eines Atoms X und der atomaren Masseneinheit.

$$A_r = \frac{m(\text{Atom X})}{u}$$

Sie hat die Einheit 1 (vgl. Abschnitt „relative Größen“ dieses Kapitels).

Gleiches gilt auch für Verbindungen: Die relative Masse der Verbindung ist der Quotient aus der Masse des Moleküls/der Formeleinheit und der atomaren Masseneinheit. Man bezeichnet diese Größe als **relative Molekülmasse** M_r .

$$M_r(X) = \frac{m(\text{Molekül/Formeleinheit X})}{u}$$

Zum Mitdenken

Begründen Sie kurz mithilfe der Definitionsgleichungen, weshalb die relative Atom- bzw. Molekülmasse die Einheit 1 hat.

6 Stöchiometrische Berechnungen

6.1 Grundlagen, Grundgleichungen

Stöchiometrische Gesetzmäßigkeiten

- **Gesetz von der Erhaltung der Masse:**
Masse der Edukte = Masse der Produkte.
- **Gesetz von den konstanten Proportionen:**
Chemische Verbindungen haben immer eine konstante Zusammensetzung.

Beispiel 6.1

Wasser enthält Wasserstoff und Sauerstoff im Molverhältnis 2 : 1.

- **Gesetz von den multiplen Proportionen:**
Massen der Elemente in Verbindungen stehen im Verhältnis kleiner, ganzer Zahlen zueinander.

Beispiel 6.2

Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen können im Allgemeinen im Molverhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 auftreten (SO , SO_2 und SO_3).

- **Gesetz der ganzzahligen Volumenverhältnisse:**
Volumina gasförmiger Reaktionsteilnehmer stehen bei konstantem Druck und Temperatur im Verhältnis kleiner, ganzer Zahlen zueinander.

Beispiel 6.3

SO_2/SO_3 -Gasgleichgewicht: $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ (►Kap. 7.1)

- **Gesetz von der Erhaltung der Ladung:**
Ladungssumme der Edukte = Ladungssumme der Produkte.

Grundgleichungen für das stöchiometrische Rechnen

Die in □Tab.6.1 aufgeführten drei Grundgleichungen sind für alle stöchiometrischen Berechnungen notwendig. In diesem Buch werden für sie die Bezeichnungen „1. Grundgleichung“, „2. Grundgleichung“ und „3. Grundgleichung“ verwendet.

▣ **Tab. 6.1** Grundgleichungen für stöchiometrische Berechnungen

1. Grundgleichung	2. Grundgleichung	3. Grundgleichung
Beziehung der Stoffmenge eines Stoffes/eines Elements zu seiner Masse	Beziehung der Stoffmenge eines gelösten Stoffes zum Volumen seiner Lösung mithilfe der Stoffmengenkonzentration	Beziehung der Stoffmenge eines idealen Gases zu seinem Volumen bei Normalbedingungen (273,15 K, 101 325 Pa)
$n = \frac{m}{M}$	$n = c \cdot V$	$n = \frac{V}{V_m}$
Diese Grundgleichung wird verwendet, wenn die Masse eines Stoffes, der zur Berechnung eingesetzt wird, gegeben ist oder bestimmt werden soll. Molare Massen sind immer bekannt.	Diese Grundgleichung findet Anwendung für Stoffe, die in einer Lösung mit bekannter Stoffmengenkonzentration vorliegen.	Diese Grundgleichung wird verwendet, wenn ein gasförmiger Reaktionspartner in einer Gleichung berechnet werden muss. Viele gasförmige Stoffe verhalten sich annähernd wie ideale Gase. Zu Abweichungen von den Normalbedingungen vgl. Lehrbücher der Physik und physikalischen Chemie. Sie finden dort die Zustandsgleichung für das ideale Gas, mit der die Stoffmenge bei jeder Temperatur/ jedem Druck bestimmt werden kann. Diese Stoffmenge kann dann auch zum stöchiometrischen Rechnen verwendet werden. Im Rahmen dieses Buches, das Grundlagen vermitteln soll, wollen wir es aber bei der oben angegebenen, vereinfachten 3. Grundgleichung bewenden lassen.
Enthaltene Größen (vgl. ▣Tab. 2.1):		
n	Stoffmenge	
m	Masse	
M	Molare Masse	
c	Stoffmengenkonzentration	
V	Volumen	
V_m	Molares Volumen (für Gase bei Normalbedingungen; vgl. ▣Tab. 2.4): $V_m \approx 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$	

6.2 Stöchiometrische Zusammensetzung von Verbindungen, Ermittlung der Summenformel von Stoffen

Aufgrund des Gesetzes von den multiplen Proportionen gilt für eine Verbindung ABC:

$$n_A : n_B : n_C = x : y : z \quad (A, B, C: \text{Atomsorte A, Atomsorte B, Atomsorte C})$$

wobei x , y und z kleine natürliche Zahlen sind.

Nach Anwendung der 1. Grundgleichung

$$n = \frac{m}{M}$$

kann man für die obenstehende Gleichung schreiben:

$$\frac{m_A}{M_A} : \frac{m_B}{M_B} : \frac{m_C}{M_C} = x : y : z \quad (m \text{ ist experimentell bestimmbar, } M \text{ ist tabelliert})$$

Das jetzt erhaltene Stoffmengenverhältnis $n_A : n_B : n_C$ enthält noch keine kleinen, ganzen Zahlen; diese erhält man erst, wenn jede Stoffmenge durch die kleinste Stoffmenge geteilt wird, z. B.:

$$\frac{n_A}{n_C} : \frac{n_B}{n_C} : \frac{n_C}{n_C} = x : y : 1$$

Die gesuchte Verbindung hat in diesem Beispiel also die Verhältnisformel $A_x B_y C$ (kleinstes Verhältnis, d. h., diese Verhältnisformel ergibt sich auch für Verbindungen der Summenformel $A_{2x} B_{2y} C_2, A_{3x} B_{3y} C_3$ usw.). Die tatsächliche Summenformel kann durch die molare Masse des untersuchten Stoffes ermittelt werden. Diese ist ein Vielfaches der molaren Masse der Formel des kleinsten Verhältnisses. Die molare Masse eines Stoffes ist auf anderem Wege durch physikalische Messmethoden bestimmbar (siehe Lehrbücher der Chemie).

Die erhaltene Summenformel kann natürlich besonders in der organischen Chemie zwei oder mehrere Stoffe repräsentieren (z. B. steht C_2H_6O für Dimethylether und Ethanol). Zur genauen Bestimmung des unbekanntes Stoffes sind also noch weitere Nachweisreaktionen erforderlich.

Beispiel 6.4

Eine Substanz enthalte 26,68 % (m/m) Kohlenstoff, 2,24 % (m/m) Wasserstoff und 71,08 % (m/m) Sauerstoff. Sie habe eine molare Masse von $90,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lösung: Wir nehmen eine beliebige Masse des Stoffes und rechnen die anteiligen Massen der Bestandteile aus. Zweckmäßig ist es, von 100 g Stoff auszugehen. Dabei können gleich die gegebenen Zahlen verwendet werden.
100 g Stoff enthalten demnach 26,68 g Kohlenstoff, 2,24 g Wasserstoff und 71,08 g Sauerstoff.

Gleichung: $\frac{m_C}{M_C} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_O}{M_O} = x : y : z$

$$\frac{26,68 \text{ g}}{12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{2,24 \text{ g}}{1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{71,08 \text{ g}}{16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = x : y : z$$

$$2,2215 \text{ mol} : 2,2178 \text{ mol} : 4,4425 \text{ mol} = x : y : z$$

$$\frac{2,2215 \text{ mol}}{2,2178 \text{ mol}} : \frac{2,2178 \text{ mol}}{2,2178 \text{ mol}} : \frac{4,4425 \text{ mol}}{2,2178 \text{ mol}} = 1 : 1 : 2$$

Die Verhältnisformel lautet somit CH_2O , was einer molaren Masse von $45,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht. Die auf anderem Wege ermittelte molare Masse beträgt $90,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie ist ein Vielfaches von $45,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, und zwar genau das Doppelte. Somit lautet die gesuchte Summenformel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Diese kann man beispielsweise der Oxalsäure zuordnen.

6.3 Berechnungen zu chemischen Reaktionen**6.3.1 Grundlagen**

Für stöchiometrische Berechnungen in der Chemie (Stoffumsätze, Berechnung von Edukten für eine Reaktion auch im großtechnischen Maßstab, Titrations usw.) benötigt man eine Vorschrift, die besagt, welche Edukte sich in welchem Verhältnis zu welchen Produkten umsetzen. Dies ist in der Regel eine Reaktionsgleichung, die im Allgemeinen schematisch ist (keine Berücksichtigung von Übergangsstufen) und nur Anfangs- und Endzustand einer Reaktion berücksichtigt. Hierbei werden also Stoffmengen eines gegebenen und eines gesuchten Stoffes miteinander verglichen (Verhältnisgleichung).

Es wird somit deutlich, dass die Reaktionsgleichung einer chemischen Umsetzung eine **notwendige Bedingung** für alle Berechnungen darstellt. Aus der Gleichung kann der Ansatz für die gesuchte Berechnung gewonnen werden.

Am Beispiel von Umsatz- und Ausbeuteberechnungen (► Kap. 6.3.2) wollen wir uns mit der Vorgehensweise vertraut machen. Sie werden sehen, dass das stöchiometrische Rechnen recht einfach ist und viele Schritte immer wieder auftreten.

Wie bereits angedeutet benötigt man für eine stöchiometrische Berechnung einen Stoffmengenansatz, der aus einer Reaktionsgleichung abgeleitet werden kann.

Beispiel 6.5

Man finde alle möglichen Stoffmengenverhältnisse aus folgender Reaktionsgleichung:



Lösung: Die Gleichung sagt: 2 mol Natriumhydroxid und 1 mol Schwefelsäure setzen sich vollständig zu 2 mol Wasser und 1 mol Natriumsulfat um.

Es gilt also: $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{2}{1}$, d. h., Natronlauge und Schwefelsäure reagieren im Stoffmengenverhältnis 2 : 1.

Diese Verhältnisse können wir auch für alle anderen Reaktionsteilnehmer aufstellen:

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1};$$

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{2}{1}; \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{2}; \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{1}; \quad \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{2}{1}$$

Dabei spielt es keine Rolle, welche Stoffmenge im Zähler und im Nenner steht: Man kann sowohl

$$\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{2}{1} \text{ als auch } \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{NaOH})} = \frac{1}{2} \text{ schreiben.}$$

Man achte aber auf das korrekte Zahlenverhältnis!

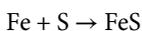
Natürlich braucht man nicht immer alle möglichen Verhältnisse, die sich aus einer Reaktionsgleichung ergeben können, aufzuschreiben; es genügt, sich das für die jeweilige Berechnung **relevante** Stoffmengenverhältnis herauszusuchen.

Wenn mehr als eine Reaktionsgleichung notwendig ist, um das stöchiometrische Rechenproblem zu lösen, dann gibt es zwei Möglichkeiten:

- Entweder man fasst die Reaktionsgleichungen zu einer Gleichung zusammen (vgl. Addition von Reaktionsgleichungen, ► Kap. 5.4) und entnimmt dieser den Ansatz zur Berechnung, oder
- man entnimmt jeder Teilgleichung die relevanten Ansätze und fasst diese zusammen.

6.3.2 Umsatz- und Ausbeuteberechnungen

Umsatz- und Ausbeuteberechnungen wollen wir uns an einer einfachen Reaktionsgleichung ansehen, und zwar der Umsetzung von Eisen- mit Schwefelpulver zu Eisen(II)-sulfid. Dem Chemiekundigen ist sicherlich klar, dass hier kein einheitliches Produkt entsteht, sondern ein Gemisch aus Eisensulfiden mit unterschiedlich langen Schwefelketten. Wir wollen uns aber modellhaft vorstellen, dass gemäß der Reaktionsgleichung



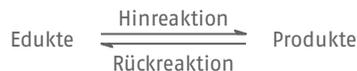
aus je einem Teilchen Eisen und Schwefel ein Teilchen Eisensulfid entsteht.

Die Begriffe Umsatz und Ausbeute werden anhand der folgenden Beispiele erklärt.

7 Chemische Gleichgewichte

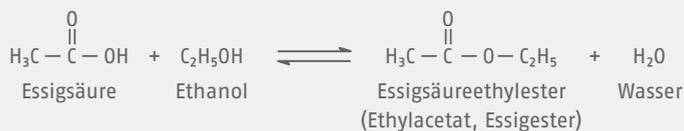
7.1 Grundlagen, Massenwirkungsgesetz

Sehr viele chemische Reaktionen können in beide Richtungen ablaufen: Edukte reagieren zu Reaktionsprodukten und zerfallen wieder in die Edukte. Es gibt also eine Hin- und Rückreaktion; ein Gleichgewicht beginnt sich einzustellen. Wir sprechen von einem chemischen Gleichgewicht, wenn nach einer bestimmten Zeit, die wir als Einstellung des chemischen Gleichgewichts bezeichnen, Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.



Ein bekanntes Beispiel für chemische Gleichgewichte ist die Esterbildung (• Abb. 7.1). Wenn bei diesem Beispiel Säure und Alkohol zusammengegeben werden, dann beginnt die Umsetzung zum Ester. Nach einiger Zeit hat sich das Gleichgewicht eingestellt; scheinbar findet keine Reaktion mehr statt. Tatsächlich laufen aber Hin- und Rückreaktion gleichzeitig ab; das Gleichgewicht hat einen **stationären Zustand** erreicht.

Die Einstellzeit des Gleichgewichts kann durch einen **Katalysator** verkürzt werden. Ein Katalysator greift in das Reaktionsgeschehen ein und beschleunigt die Einstellung eines Gleichgewichts durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Er hat aber keinen Einfluss auf die Reaktion selbst (Ausbeute usw.), geht unverändert aus der Reaktion hervor und kann wiederverwendet werden. Stoffe, die eine Reaktion verlangsamen oder unterbinden, heißen **Inhibitoren**. Im Beispiel der Esterbildung katalysieren z. B. Wasserstoff-Ionen die Reaktion.



• **Abb. 7.1** Bildung des Esters Ethylacetat als Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht

▣ **Tab. 7.1** Beeinflussung eines chemischen Gleichgewichts (Le Chatelier u. Braun)^a

Veränderung der äußeren Bedingung (äußerer Zwang)		Wirkung auf das chemische Gleichgewicht, bis sich ein neues chemisches Gleichgewicht eingestellt hat
Temperatur	Erhöhung	Begünstigt die endotherme Reaktion
	Erniedrigung	Begünstigt die exotherme Reaktion
Druck	Erhöhung	Begünstigt die chemische Reaktion, die unter Abnahme des Volumens verläuft ^b
	Erniedrigung	Begünstigt die chemische Reaktion, die unter Zunahme des Volumens verläuft ^b
Überschuss eines Ausgangsstoffes		Begünstigt die chemische Reaktion, bei der dieser Ausgangsstoff verbraucht wird
Entzug eines Reaktionsprodukts		Begünstigt die chemische Reaktion, bei der dieses Reaktionsprodukt gebildet wird

^a Tabelle aus Sommer und Wünsch (1998) mit eigenen Ergänzungen

^b Diese Art der Beeinflussung ist nur für Gasreaktionen sinnvoll (das molare Volumen von Gasen wie O₂, SO₂, SO₃, N₂ ist ungefähr 22,4 l · mol⁻¹; ► Kap. 6.1), dabei auch nur für die Gasreaktionen, bei denen auf beiden Seiten der Gleichung *unterschiedliche* Gasvolumina stehen. Bei Feststoffen und Flüssigkeiten spielen die Änderungen der molaren Volumina keine Rolle.

Ein chemisches Gleichgewicht kann beeinflusst werden, damit es sich zur gewünschten Seite verschiebt. Es weicht äußeren Zwängen aus, was in der Chemie durch das Prinzip von Le Chatelier und Braun beschrieben wird. Sommer und Wünsch (1998) haben dieses Prinzip übersichtlich in einer Tabelle zusammengefasst (▣ Tab. 7.1).

Am Beispiel des SO₂/SO₃-Gleichgewichts (Zwischenschritt bei der Schwefelsäureherstellung) seien die genannten Prinzipien verdeutlicht:



Günstig für die Entstehung des Schwefeltrioxids wirken sich aus: niedrige Temperatur (da Hinreaktion exotherm), hoher Druck (Hinreaktion: Volumenabnahme 3 mol Gas → 2 mol Gas), Überschuss an Sauerstoff (oder Luft).

Wir haben festgestellt, dass sich im chemischen Gleichgewicht die Konzentrationen nach dem Erreichen des stationären Zustands nicht mehr ändern. Mathematisch heißt das: Der Quotient aus dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Edukte ist konstant.

$$\text{Für } \alpha \text{ A} + \beta \text{ B} \rightleftharpoons \gamma \text{ C} + \delta \text{ D} \quad \text{gilt: } K = \frac{[\text{C}]^\gamma \cdot [\text{D}]^\delta}{[\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta}$$

Diesen Quotienten bezeichnet man als das **Massenwirkungsgesetz (MWG)**, das das entsprechende Gleichgewicht beschreibt. In eckigen Klammern stehen die Gleichgewichtskonzentrationen (z. B. [A]^α heißt Konzentration des Stoffes A im Gleichgewicht mit der Stöchiometriezahl α im Exponenten). Im Gegensatz dazu wird die Ausgangskonzentration mit c₀ bezeichnet (z. B. c₀(A) heißt Anfangs- oder Ausgangskonzentration des Stoffes A). Beide tragen die Einheit mol · l⁻¹ (► Kap. 3.4). Es wird auch deutlich, dass K unterschiedliche Einheiten haben kann (Potenzen von mol · l⁻¹; abhängig von der Anzahl der Reaktionspartner auf jeder Seite und den Stöchiometriezahlen, die im Exponenten

erscheinen). Die Konstanten sind für viele Reaktionen tabelliert. Nur K-Werte mit gleichen Einheiten können miteinander verglichen werden! Das gilt dann natürlich auch für die pK-Werte (vgl. die folgenden Abschnitte dieses Kapitels).

Des Weiteren muss beachtet werden, dass K von der Temperatur abhängt. Ein betrachtetes Gleichgewicht hat also unterschiedliche K-Werte bei verschiedenen Temperaturen.

Anwendung findet das MWG bei der Bestimmung des Ionenprodukts des Wassers (pH-Wert), der Säure- und Basekonstante und des Löslichkeitsprodukts. Auch zur Herstellung von Puffergemischen bildet es die Grundlage.

Die Anwendungen werden wir im Folgenden besprechen.

7.2 Berechnungen zu chemischen Gleichgewichten

Zunächst wollen wir uns ein Beispiel ansehen, damit das grundlegende Prinzip verständlich wird. Die hier gezeigten Schritte können für die Berechnung anderer Gleichgewichte verallgemeinert werden. Einige davon werden wir auch in diesem Kapitel anwenden.

Beispiel 7.1

Welche Gleichgewichtskonzentrationen aller Reaktionspartner stellen sich beim Gleichgewicht der Esterbildung ein? (Gleichung: ►Kap. 7.1, ◉Abb. 7.1)

Es ist auszugehen von 0,5-molarer Essigsäure und einer 2-molaren Ethanol-Lösung; die Gleichgewichtskonstante beträgt 4, Lösungsmittel ist Aceton.

Lösungsschritte:

1. Aufstellen des MWG mithilfe der Reaktionsgleichung (►Kap. 7.1):

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 4$$

2. Formulieren der Ausgangskonzentrationen:

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_0(\text{Ester}) = c_0(\text{H}_2\text{O}) = 0$$

3. Formulieren der allgemeinen Gleichgewichtskonzentrationen:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = (0,5 - x) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = (2 - x) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{Ester}] = x$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x$$

Erläuterung: Wir kennen x noch nicht; wir wissen aber, dass ausgehend von der Reaktionsgleichung immer nur *gleich viel* Ester und Wasser entstehen können und dass die Konzentrationen der Ausgangsstoffe um den gleichen Betrag x vermindert werden.

4. Einsetzen der allgemeinen Gleichgewichtskonzentrationen in das MWG:

$$4 = \frac{x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot x \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{(0,5 - x) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot (2 - x) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

5. Auflösen der Gleichung:

$$4 = \frac{x^2}{(0,5 - x) \cdot (2 - x)} \quad \text{mit} \quad x_1 = 0,46 \quad \text{und} \quad x_2 = 2,87$$

(Hinweis: Diese Aufgabe haben Sie bereits als Übungsaufgabe 1.7 e in ►Kap. 1 gelöst.)

x_2 entfällt, weil kein Wert größer als eine der Ausgangskonzentrationen sein kann.

6. Angeben der Konzentrationen im Gleichgewicht:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (von } 0,5 - 0,46 = 0,04\text{)}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1,54 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (von } 2 - 0,46 = 1,54\text{)}$$

$$[\text{Ester}] = 0,46 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

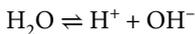
$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,46 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Wenn die Konstante K nicht bekannt ist, dann kann sie durch die Messung von Konzentrationen in einem Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden. In der Praxis geschieht das häufig durch Messung konzentrationsanaloger Größen (z. B. Extinktion einer Lösung), weil sich die Konzentrationen direkt oft relativ umständlich bestimmen lassen.

In ► Kap. 7.3 bis ► Kap. 7.6 führen wir weitere Berechnungen zu chemischen Gleichgewichten durch.

7.3 Autoprotolyse des Wassers, pH- und pOH-Wert-Berechnungen

Reines Wasser hat eine geringe Eigendissoziation, die durch das folgende Gleichgewicht beschrieben wird:



Dieses Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf der linken Seite. Man bezeichnet es als die **Autoprotolyse des Wassers**. Nach der allgemeinen Gleichung in ► Kap. 7.1 kann man dafür schreiben:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Sie ahnen sicher schon, dass wir die (Gleichgewichts-)Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen kennen wollen. Dazu wird entsprechend umgeformt:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Weil ein sehr kleiner Teil des Wassers dissoziiert ist, gilt: Die Konzentration des Wassers im Gleichgewicht entspricht seiner Anfangskonzentration.

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_0(\text{H}_2\text{O}) = 55,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bei 25°C hat das Autoprotolyse-Gleichgewicht den Wert $K = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Zum Mitdenken

Überlegen Sie sich, weshalb Wasser die Stoffmengenkonzentration $55,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hat und wie die Einheit des K -Werts zustande kommt.

$$[\rho_{25}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9970 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}]$$

Man kann nun das Produkt aus Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen berechnen:

$$\begin{aligned} 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 55,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{bzw.} \\ 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} &= [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Diesen Wert bezeichnet man als das **Ionenprodukt des Wassers** K_W :

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Von den Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen wissen wir, dass deren Konzentration im Gleichgewicht (unabhängig von den tatsächlichen Werten) immer gleich groß sein muss, denn *ein* Wassermolekül kann nur jeweils *ein* Wasserstoff- und *ein* Hydroxid-Ion bilden (Aussage der Reaktionsgleichung am Anfang von ►Kap.7.3):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Durch Radizieren finden wir diejenige Größe, deren Quadrat $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ ergibt:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

In reinem Wasser liegen Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen demnach jeweils in einer Stoffmengenkonzentration von $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vor.

Zum Mitdenken

Warum ist gewöhnliches Wasser leicht sauer, auch wenn keine Mineralien darin gelöst sind? – Formulieren Sie dazu eine Reaktionsgleichung.

In Abhängigkeit der im Wasser gelösten Stoffe kann der Konzentrationswert für H^+ oder OH^- erheblich von $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ abweichen (um Größenordnungen). Um umständliche Angaben wie z. B. $[\text{H}^+] = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu vermeiden, logarithmiert man diese Größe und benennt sie dann pH- bzw. pOH-Wert:

$$\text{pH} = -\lg \frac{[\text{H}^+]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad \text{und} \quad \text{pOH} = -\lg \frac{[\text{OH}^-]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Dazu ist die entsprechende Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ einzusetzen und anschließend durch die Einheit zu teilen, denn wir können eine Einheit nicht logarithmieren.

Für $[\text{H}^+] = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ergäbe sich:

$$\text{pH} = -\lg \frac{3,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 3,441$$

In der Regel werden bei diesen pH- bzw. pOH-Wert-Berechnungen „gewöhnliche“ Stoffmengenkonzentrationen (keine Konzentrationen im Gleichgewicht) eingesetzt, weil der Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Ionen-Gehalt in einer wässrigen Lösung mit mehreren gelösten Stoffen nicht nur vom Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers, sondern auch von anderen Faktoren abhängt. Sie dürfen deshalb auch schreiben:

$$\text{pH} = -\lg \frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad \text{und} \quad \text{pOH} = -\lg \frac{c(\text{OH}^-)}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Die Angaben $c(\text{H}^+) = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und pH 3,441 sind gleichwertig.

Ebenso können wir aus einem gegebenen pH-Wert die entsprechende Wasserstoff-Ionen-Konzentration berechnen, und zwar mit der Umkehrfunktion zum dekadischen Logarithmus (vgl. ►Kap. 1.4). Das gilt natürlich auch für den pOH-Wert und die Hydroxid-Ionen-Konzentration.

$$c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{und} \quad c(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für das obige Beispiel kann man nun berechnen:

$$c(\text{H}^+) = 10^{-3,441} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die einfachen Berechnungen gelten nur für **verdünnte Lösungen** [$c(\text{H}^+) \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$]. Bei höheren Konzentrationen sind die Sachverhalte etwas komplizierter. Die dann stärkere gegenseitige Wechselwirkung der Ionen muss berücksichtigt werden (Stichwort: Aktivitätskoeffizienten). Im Rahmen dieses Buches über die Grundlagen wollen wir uns damit nicht beschäftigen; es sei wiederum auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen.

Für Berechnungen sei abschließend hier noch dargestellt, dass bei steigender Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Hydroxid-Ionen-Konzentration sinkt und umgekehrt, denn das Produkt aus beiden bleibt immer gleich ($10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ bei 25°C). Deshalb gibt man für wässrige Lösungen in der Regel nur den pH-Wert an, der pOH-Wert ergibt sich dementsprechend.

Wir kennen schon:

$$10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Daraus folgt nach den Logarithmengesetzen: $14 = \text{pH} + \text{pOH}$ mit $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$

7.4 Säure- und Basekonstanten

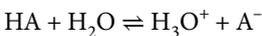
Säure- und Basekonstanten beschreiben das Gleichgewicht, das sich bei einer bestimmten Temperatur einstellt, wenn eine Säure bzw. Base mit den Wassermolekülen reagiert. Die Definition beider Konstanten ist so gewählt, dass die Konstanten verschiedener Säuren bzw. Basen miteinander verglichen werden können (\rightarrow gleiche Einheit).

Aus der Konstante kann man ablesen, ob es sich um eine starke, mittelstarke oder schwache Säure bzw. Base handelt.

- **ACHTUNG** In vielen Lehrbüchern werden statt der Wasserstoff-Ionen Hydronium-Ionen ($\text{H}_3\text{O}^+ \triangleq \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$) verwendet. Das entspricht eher der Realität, denn das sehr kleine Wasserstoff-Ion (ein Proton) sucht sich ein Wassermolekül, an das es sich binden kann. Wir werden bei den Säure- und Basekonstanten Hydronium-Ionen in den Gleichungen verwenden. Bitte beachten Sie aber, dass das Wasserstoff-Ion selbst (H^+) das bei der Reaktion aktive Teilchen ist. Es gilt: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}^+)$

Säurekonstanten

Eine Säure HA reagiert mit den Wassermolekülen in folgender Weise:



Daraus lässt sich das MWG ableiten:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Die Konzentration des Lösungsmittels (Wasser) ist gegenüber den anderen Konzentrationen sehr groß und damit praktisch konstant, sodass wir sie auf die Seite von K nehmen und dieses Produkt als die **Säurekonstante** K_s der Säure HA definieren:

$$K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Wenn das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt (= vollständige oder nahezu vollständige Dissoziation der Säure), dann ist K_S sehr groß, und wir sprechen von einer **starken Säure**. Demgegenüber haben **schwache Säuren** einen kleinen K_S -Wert und sind wenig dissoziiert. Dazwischen liegen die mittelstarken Säuren.

Zum Mitdenken

Warum ist K_S bei starken Säuren sehr groß und bei schwachen Säuren sehr klein?

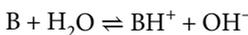
Der Unterschied der K_S -Werte von starken und schwachen Säuren umfasst mehrere Zehnerpotenzen. Deshalb wird auch hier wie bei den Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen logarithmiert, um eine bessere Handhabbarkeit zu erreichen:

$$-\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \text{p}K_S$$

Das ist so einfach möglich, weil alle K_S -Werte die gleiche Einheit haben ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und somit direkt vergleichbar sind. Ein K_S -Wert steht für die Abgabe *eines* Protons. Säuren, die mehr als ein Proton abgeben können, haben auch eine entsprechende Zahl an K_S -Werten (die Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 zum Beispiel hat drei K_S -Werte).

Basekonstanten

Eine Base B reagiert mit den Wassermolekülen in folgender Weise:



Daraus lässt sich das MWG ableiten:

$$K = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Die **Basekonstante** K_B der Base B definieren wir auf die gleiche Weise wie die Säurekonstante:

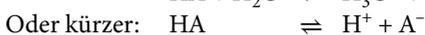
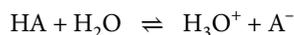
$$K_B = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Analog zu den Säuren gilt auch für Basen: **Starke Basen** haben große K_B -Werte (Gleichgewicht vollständig oder nahezu vollständig rechts) und **schwache Basen** kleine K_B -Werte (Gleichgewicht nahezu vollständig links). Auch wird die Größe aus denselben Gründen wie K_S logarithmiert:

$$-\lg \frac{K_B}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \text{p}K_B$$

Korrespondierende Säure-Base-Paare

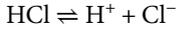
Wir sehen uns noch einmal das Gleichgewicht für die Definition der Säurekonstanten an:



Sie bemerken bestimmt, dass durch die Dissoziation der Säure Hydronium-Ionen und eine Base (A^-) entstehen. Diese Base kann wiederum mit Wasser analog der Definition der Basekonstante zu einer Säure und Hydroxid-Ionen reagieren. Das Reaktionsprodukt

einer Säure nach Reaktion mit Wasser ist also eine Base, das Reaktionsprodukt einer Base mit Wasser eine Säure. Ein solches Paar aus Säure und zugehöriger Base (HA/A^-) bezeichnen wir als **korrespondierendes Säure-Base-Paar**.

Beispielsweise bilden HCl/Cl^- ein korrespondierendes Säure-Base-Paar:



$$\text{Konstante der Säure HCl: } \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{mit} \quad K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

$$\text{Konstante der Base Cl}^-: \quad \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{OH}^- \quad \text{mit} \quad K_B = \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

Wenn wir nun beide Konstanten miteinander multiplizieren, dann werden Sie sehen, dass wir das Ionenprodukt des Wassers K_W erhalten:

$$K_S \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \cdot \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W$$

Somit gilt für alle korrespondierenden Säure-Base-Paare in wässriger Lösung:

$$K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \quad \text{oder} \quad \text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$$

Zum Mitdenken

Beide Gleichungen unterscheiden sich nur durch die Anwendung von Logarithmengesetzen und sind gleichwertig.

Überprüfen Sie das bitte für sich selbst noch einmal (vgl. hierzu die Logarithmengesetze in Müller u. Schwarzbach: Formelfuchs, S. 14 f., oder in einer anderen Zahlentafel).

K_W wird hier genauso logarithmiert wie die Säure- und Basekonstanten:

$$\text{p}K_W = -\lg \frac{K_W}{\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = -\lg \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 14$$

Analog zu den pH-Werten genügt es, von Säuren und auch von Basen den $\text{p}K_S$ -Wert für eine bestimmte Temperatur (in der Regel 25 °C) zu tabellieren ($\text{p}K_B$ der Base: $\text{p}K_B = 14 - \text{p}K_S$). Sie finden diese Werte als sogenannte protochemische Spannungsreihe in Lehrbüchern der Chemie oder in Tabellenwerken (z. B. im Küster/Thiel).

pH-Wert-Berechnungen von Säuren und Basen

Wir sehen uns zunächst den allgemeinen (= ausführlichen) Rechenweg an einem Beispiel an und sprechen dann über vereinfachte Rechenwege für starke sowie schwache Säuren und Basen.