

## 18. Ergänzung: Gekoppelte Gleichgewichte, Alternative

Die "exakte" Lösung liefert ein Gleichungssystem, das manuell nicht mehr lösbar ist. "Solve" von modernen Taschenrechnern oder von Computer-Algebra-Systemen liefert dann die Lösung. In Kapitel 4.2. ist gezeigt, dass das Gleichungssystem relativ einfach und einsichtig aufgestellt werden kann.

Ein interessanter Ansatz ist, direkt zu überlegen, wie sich ein Gleichgewicht auf das andere auswirkt. Für den **Rechenaufwand** bringt dies **praktisch keine Erleichterung**, weil wieder ein Gleichungssystem (oder eine komplexere Gleichung) entsteht, das wie vorher manuell praktisch nicht lösbar ist. **Für das Verständnis** ist es aber eine **sinnvolle Übung!**

Die Idee ist sehr gut beschrieben von Urs Leutenegger und Christian Wittenhorst. Eine passende Internet-URL ist "[http://www.educ.ethz.ch/unt/um/che/sbr/ph\\_berechnen/](http://www.educ.ethz.ch/unt/um/che/sbr/ph_berechnen/)" - dort sind die einzelnen Teile als pdf-Dateien downloadbar.

Als einfache Variante dieses Ansatzes ist hier die Dissoziation einer Säure  $H_2A$  ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse gezeigt.

(Im Originaldokument findet man eine etwas längere Herleitung mit Berücksichtigung der Autoprotolyse.)

Gegeben ist  $H_2A$  mit einer analytischen Konzentration  $c_S$ .

● Die 1. Dissoziation ist  $H_2A \rightleftharpoons H^+ + A^-$  mit  $K_1$ , die 2.  $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$  mit  $K_2$ .

Von der Ausgangskonzentration  $c_S$  entstehen im 1. Schritt die Gleichgewichtskonzentrationen  $[H_2A] = c_S - x$ ,  $[H^+] = x$  und  $[HA^-] = x$ .

Mit  $K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$  wäre  $x$  durch  $K_1 = \frac{x \cdot x}{c_S - x}$  berechenbar, wenn nur die 1. Dissoziation stattfände! Wegen der 2. Dissoziation ist dies aber nur ein gedanklicher Zwischenschritt!

● Wenn wir den 2. Schritt allein betrachten, entstehen in diesem mit einer unbekanntem Anfangskonzentration  $U$  die Gleichgewichtskonzentrationen  $[HA^-] = U - y$ ,  $[H^+] = y$ ,  $[A^{2-}] = y$ . Nun die "Idee 1":  $U$  ist durch den 1. Schritt bekannt, weil  $[HA^-]$  durch die Dissoziation in diesem entsteht, also  $U = x$ . Auch für  $H^+$  ist der 1. Schritt zu berücksichtigen! Die 1. Dissoziation liefert eine Konzentration  $x$ , und dazu kommt  $y$  aus der 2. Dissoziation.

Damit ist das Resultat für den 2. Schritt  $[HA^-] = x - y$ ,  $[H^+] = x + y$ ,  $[A^{2-}] = y$ .

$$(2. \text{ Dissoziation}) K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(x+y) \cdot y}{(x-y)}$$

Damit ist richtig beschrieben, wie die 1. Dissoziation die 2. beeinflusst ("stört").

● Die 2. Dissoziation wirkt sich aber gekoppelt auch zurück auf die 1. aus! Also "Idee 2": Im Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante des 1. Schritts dürfen nicht die Werte  $[H^+] = x$  und  $[HA^-] = x$  des gedanklichen Zwischenschritts benutzt werden. Es müssen die sich insgesamt ergebenden Gleichgewichtskonzentrationen eingesetzt werden. Diese sind im 2. Schritt berechnet worden.

Die neue Bedingung ist damit

$$(1. \text{ Dissoziation}) K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = \frac{(x+y) \cdot (x-y)}{c_S - x}$$

Diese geforderte Gleichheit ist mit der Bedeutung von Gleichgewichtskonstanten einzusehen. Gleichgewichtskonstanten beschreiben den Zusammenhang der tatsächlich in der Lösung vorhandenen Konzentrationen der Teilchensorten. Jede Teilchensorte hat einen bestimmten Wert und muss daher auch in den Gleichungen denselben Wert besitzen.

Man kann mit  $(x+y)(x-y) = x^2 - y^2$  auch  $y$  eliminieren und erhält eine Gleichung nur für  $x$ , die aber nicht einfacher zu lösen ist als das gekoppelte System.

Mit  $c_s = 0,01$ ,  $pK_1 = -3$ ,  $pK_2 = 1,92$  (für Schwefelsäure) erhält man (als Kontrolle) numerisch die gleichen Konzentrationen der Teilchensorten wie bei der "exakten" Lösung nach dem Standardansatz - Gleichgewichte und Stoff- und Ladungsbilanz. (Die Autoprotolyse ist bei dieser hohen Konzentration noch ohne merkbaren Einfluss.)

## 19. Gemische von Säuren

➤ **Dieses Kapitel ist nicht zum "nur kurz Lesen" gedacht.**

➤ **Es ist etwas eigene Arbeit erforderlich!**

- Im Zusammenhang mit pH-Berechnungen ist eine Vereinfachung üblich (und sinnvoll). Volumina werden additiv behandelt. Präzise sind nur Massen additiv, man müsste dann unter Verwendung von geeigneten Dichtetabellen das tatsächliche Endvolumen berechnen. Solche Aufgaben sind dann eher Gegenstand des "allgemeinen" chemischen Rechnens.
- Mit der Annahme additiver Volumina sind die Einzelgleichungen des Systems für die "exakte" Lösung problemlos auch auf Mischungen erweiterbar.
- Die manuelle Rechnung ist nur für 1-wertige Säuren sinnvoll. Ebenso sollen nur die Näherungen für konzentrierte Lösungen behandelt werden. Damit wird vermieden, dass zusätzlich jeweils das Gleichgewicht für die Autoprotolyse von  $H_2O$  zu berücksichtigen ist.
- **Problemlos** ist die manuelle Berechnung von Gemischen **starker Säuren**.
- **Noch sinnvoll** sind Gemische (evtl. mehrerer) starken Säuren und **einer schwachen Säure**.
- Für eine manuelle Berechnung **zu umständlich** sind Gemische mit **mehreren schwachen Säuren**. Sehr sinnvoll ist aber dann eine **Interpretation** vorhandener Ergebnisse.
- **Zweck solcher Aufgaben** ist weniger die Berechnung von pH-Werten, sondern das **Erkennen** der gegenseitigen **Beeinflussung der Dissoziationsgleichgewichte!**

### 1) stark/stark

- **Beispiel** 10 ml HX,  $c = 0,1$  und 10 ml HY,  $c = 0,5$  gemischt.

Das ergibt 20 ml Mischung M

Gesucht: pH der Mischung

- **Falsch** ist (in allen solchen Aufgaben), **die pH-Werte zu addieren!**

→ HX,  $pH = 1$ ; HY,  $pH = 0,30$  → liefert falsches Ergebnis: M,  $pH = 1,30$ .

**Richtig** ist, die **Stoffmengenkonzentrationen** zu **addieren**.

- Einen **Fehler im chemischen Rechnen** enthält der erste Lösungsversuch.

**HX**,  $c = 0,1$  →  $[H^+] = 0,1$  (als starke Säure 100% Dissoziation)

**HY**,  $c = 0,5$  →  $[H^+] = 0,5$

in der Mischung M,  $[H^+] = 0,6$  (Summe der beiden  $[H^+]$ ) →  $pH = 0,22$  (falscher Wert)

- **Richtig** ist: Weil das Volumen von M 20 ml ist, ist die Konzentration  $[H^+]$  nur halb so groß;

$[H^+] = 0,3$  (!) → **pH = 0,52**

Hier wurde mit dem "Verdünnungsverhältnis" gerechnet.

Weil in der Mischung 10 ml HX in 20 ml Lösung vorliegen, ist das Volumenverhältnis 10:20. Die Konzentration verändert sich mit demselben Verhältnis.

Möglich ist immer der eindeutige Weg über Stoffmengen:

$$\text{HX: } n(\text{HX}) = 10 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ mol/l} = 1 \text{ mmol} = n(\text{H}^+)$$

$$\text{HY: } n(\text{HY}) = 10 \text{ ml} \cdot 0,5 \text{ mol/l} = 5 \text{ mmol} = n(\text{H}^+)$$

$$\underline{\text{M:}} \text{ gesamt } n(\text{H}^+) = 6 \text{ mmol}; \text{ in } 20 \text{ ml: } c = n/V = 6 \text{ mmol} / 20 \text{ ml} = 0,3 \text{ mol/l.}$$

● **Kontrollaufgaben** (pH jeweils mit 2 Nachkommastellen berechnen)

$$\text{A1 } 55 \text{ ml HX, } c = 0,33; 220 \text{ ml HY, } c = 0,077$$

$$\text{A2 } 20 \text{ ml HX, } c = 0,2; 30 \text{ ml HY, } c = 0,3; 50 \text{ ml HZ, } c = 0,5; \text{ mit H}_2\text{O auf } 250 \text{ ml aufgefüllt}$$

## 2) stark / schwach

● 10 ml HX,  $c = 0,02$  und 10 ml HY ( $pK_S = 3$ ),  $c = 2$ ; für schwache Säure einfachste Näherungsformel benutzen. pH mit 3 Nachkommastellen.

$$\text{HX: (stark) } [\text{H}^+] = 0,02$$

$$\text{HY: (schwach) } [\text{H}^+] = \{10^{-3} \cdot 2\}^{1/2} = 0,04472$$

Mischung: Für die Summe  $[\text{H}^+]$  0,06472 das Verdünnungsverhältnis beachten!

20 ml Mischung, jede Säure und damit auch jeder Beitrag  $[\text{H}^+]$  wegen 10:20 nur halb so groß.

$$\text{Mischung} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,03236 \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} \approx 1,490 \text{ (noch nicht ganz richtiger Wert)}$$

● **Kontrollaufgabe A3 ("Verständnis")**

Obwohl richtig Konzentrationen addiert wurden (und nicht pH-Werte) und die Verdünnung beachtet wurde, ist der pH-Wert nicht ganz genau. (Nur als "pH-Berechnung" wäre dieser Rechenweg schon ausreichend.) Was wurde prinzipiell nicht beachtet?

● **Konzentrationen** aller Teilchensorten, wenn **jeweils nur HX bzw. HY** auf 20 ml verdünnt werden? Für schwache Säure genauere Formel für  $K_S$  verwenden.

$$\text{HX: starke Säure, vollständige Dissoziation angenommen, damit } [\text{H}^+] = [\text{X}^-] = 0,01 \text{ ausgehend von } 0,02 \text{ nach Verdünnung } 0,01$$

$$\text{HY: } K_S = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^-]}{[\text{HY}]} = \frac{x^2}{c-x} \rightarrow x = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_S}}{2} = \frac{-2 + \sqrt{4 + 4 \cdot 10^{-6}}}{2} = 0,031113; \text{ dabei } c = c(\text{HY}) = \text{von } 2 \text{ auf } 1 \text{ nach Verdünnung}$$
$$[\text{H}^+] = [\text{Y}^-] = 0,031113; [\text{HY}] = 0,9689$$

● **Beeinflussung** der Dissoziation **von HY durch  $\text{H}^+$  aus HX.**

HX liefert eine Konzentration  $\text{H}^+$  0,01. Dazu kommt  $\text{H}^+$  aus der Dissoziation. Damit ist für HY:

$$K_S = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^-]}{[\text{HY}]} = \frac{(0,01+x) \cdot x}{1-x}; \rightarrow x^2 + x \cdot (0,01 + K_S) - 1 \cdot K_S = 0 \rightarrow x = 0,02660$$

$$x = [\text{Y}^-]: [\text{Y}^-] \text{ ist kleiner geworden: } 0,031113 \rightarrow 0,02660$$

$$\text{Der Anteil } [\text{H}^+], \text{ der aus HY kommt, ist kleiner geworden: } 0,031113 \rightarrow 0,02660$$

Aus HY stammt der Anteil  $x$  zur gesamten Konzentration  $0,01 + x$ .

$$[\text{HY}] \text{ hat etwas zugenommen: } 0,9689 \rightarrow 0,9734$$

Die Dissoziation wurde zurückgedrängt.

Das Gleichgewicht  $\text{HY} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^-$  ist durch hinzukommendes  $\text{H}^+$  nach links verschoben worden - mehr HY, weniger  $\text{H}^+$ ,  $\text{Y}^-$ . (Nach Braun - Le Chatelier: Ausweichen vom äußeren Zwang)

**pH** mit  $[\text{H}^+] = 0,01 + x$  ist **1,437**

Unter Berücksichtigung, wie genau pH-Angaben bei "normalen" Labormessungen sind, ist der Unterschied **pH = 1,4** gegenüber **pH = 1,5** natürlich unerheblich, die einfache Näherung - nur Summe der beiden Anteile - ist völlig ausreichend! "Sinn" einer solchen Rechnung kann nur sein, ein Verständnis zu Gleichgewichten zu erreichen.

● **Kontrollaufgabe A4**

5 ml HX,  $c = 0,08$  und 40 ml HY ( $pK_S = 5$ ),  $c = 1,2$ ; aufgefüllt mit  $H_2O$  auf 100 ml.

- a) pH der Mischung
- b) Vergleich  $[Y^-]$  in der Mischung mit  $[Y^-]$  in nur HY (d.h. wenn 40 ml HY auf 100 ml aufgefüllt werden).
- c) Wieviel % trägt HY zur Gesamtkonzentration  $[H^+]$  in der Mischung bei?

● **Kontrollaufgabe A5**

2 starke und 1 schwache Säure: 5 ml HX,  $c = 0,1$ ; 10 ml HY,  $c = 0,4$  und 50 ml HZ ( $pK_S = 3,3$ ),  $c = 0,8$ ; aufgefüllt mit  $H_2O$  auf 250 ml.  $pH = ?$  (3 Nachkommastellen)

**3) schwach / schwach**

**Genähert** kann man einfach vorgehen: Die Anteile  $[H^+]$  aus den einzelnen Säuren werden addiert, und daraus wird pH berechnet.

**Genau** ist die Situation verwickelter: Die Dissoziationsgleichgewichte beeinflussen sich gegenseitig, weil  $[H^+]$  in der Mischung einen anderen (größeren) Wert hat als jeweils in der reinen Säure. Eine **Auswertung** erfordert nun eine Lösung eines **Gleichungs-Systems!** Dies ist manuell unsinnig - und auch nicht wesentlich einfacher als die Lösung des "exakten" Gleichungssystems. Sinn kann machen, eine solche Lösung zu interpretieren!

● **Kontrollaufgabe A6 ("Verständnis")**

Mischung zweier schwacher Säuren HX und HY. Welche Änderungen von  $[X^-]$  und  $[HX]$  bzw.  $[Y^-]$  und  $[HY]$  sind - verglichen mit den Werten in der jeweils reinen Säure - zu erwarten?

● **Kontrollaufgabe A7**

Mischung zweier schwacher Säuren HX und HY.

5 ml HX ( $pK_S = 2$ ),  $c = 0,4$  und 20 ml HY ( $pK_S = 5$ ),  $c = 1,2$ ; aufgefüllt mit  $H_2O$  auf 100 ml.

(1) Welche Lösungsangabe für den Anteil an  $Y^-$  ( $= [Y^-] /$  analytische Gesamtkonzentration von HY in der Mischung) kann richtig sein?

- a) 0,1%  $Y^-$  {für Teil (2) genauer: 0,0984%}
- b) 1,0%  $Y^-$  {für Teil (2) genauer: 0,984%}

(2) Welchen pH-Wert hat die Mischung?

Es muss etwas gerechnet werden, aber nicht eine Auflösung des Gleichungs-Systems zur Bestimmung des pH!

● **Kontrollaufgabe A8 ("Verständnis")**

Mischung zweier schwacher Säuren, beide  $c = 0,1$ ;  $pK_{HX} = 4$ ,  $pK_{HY} = 5$ .

Jeweils relativer Anteil bezogen auf analytische Gesamtkonzentration 0,1 in % und die Gleichgewichtskonzentration  $[H^+]$  in mol/l:

	$[A^-]$	$[HA]$	$[H^+]$
HX allein	3,11%	96,9%	$3,11 \cdot 10^{-3}$
HX Gemisch	2,97%	97,0%	$3,27 \cdot 10^{-3}$
HY allein	1,00%	99,0%	$9,95 \cdot 10^{-4}$
HY-Gemisch	0,30%	99,7%	$3,27 \cdot 10^{-3}$

Entsprechen die Änderungen "rein → Mischung" den Erwartungen? Zeigen HX und HY ein verständliches unterschiedliches Verhalten?

### Lösungen der Kontrollaufgaben

- L1**  $n(\text{HX}) = 55 \cdot 0,33 = 18,15 \text{ mmol}$ ;  $n(\text{HY}) = 16,94 \text{ mmol}$ ; gesamt  $35,09 \text{ mmol}$ ;  
in  $275 \text{ ml} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,1276 \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} \approx \mathbf{0,894}$
- L2**  $n(\text{HX}) = 4$ ;  $n(\text{HY}) = 9$ ;  $n(\text{HZ}) = 25$ ; gesamt  $38 \text{ mmol}$ ; in  $250 \text{ ml} \rightarrow 0,152 \rightarrow \text{pH} \approx \mathbf{0,818}$
- L3** Zwei Reaktionen laufen ab,  $\text{HX} \rightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$  und  $\text{HY} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^-$ . Im Gesamtsystem ist  $[\text{H}^+]$  ein bestimmter Wert! Die Reaktion von HX läuft zu 100% ab, HY beeinflusst das nicht. HY wird aber beeinflusst, weil aus HX mehr  $\text{H}^+$  in der Lösung vorliegt. Weil auch nach dieser Beeinflussung immer noch dieselbe Gleichgewichtskonstante  $K_S$  gelten muss, müssen sich die Konzentrationen bezüglich HY ändern. Nach Braun - Le Chatelier gilt dafür ein "Prinzip des kleinsten Zwangs". Die "Störung" hat  $[\text{H}^+]$  gegenüber dem Ausgangswert erhöht, es läuft, daraus folgend, eine **Reaktion** in der Gegenrichtung ab, also eine Reaktion nach links.  **$[\text{H}^+]$  und  $[\text{Y}^-]$  werden kleiner und  $[\text{HY}]$  wird größer.**  
Für  $[\text{H}^+]$  muss "kleiner" richtig interpretiert werden!  $[\text{H}^+]$  ist in der Mischung mit HX natürlich größer als in reinem HY.  $[\text{H}^+]$  ist aber kleiner als die Summe der  $[\text{H}^+]$ , die vor der Berücksichtigung der Beeinflussung vorliegen.
- L4**  $5 \text{ ml HX}, c = 0,08 \rightarrow c = 0,004$ ;  $40 \text{ ml HY}, c = 1,2 \rightarrow c = 0,48$   
 $\text{HX} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,004$  (100% Dissoziation); HY schwache Dissoziation mit  $K_S = 10^{-5}$ ,  
$$K_S = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^-]}{[\text{HY}]} = \frac{(0,004+x) \cdot x}{0,48-x} \rightarrow x^2 + x \cdot (0,004 + K_S) - 0,48 \cdot K_S = 0 \rightarrow x = 9,648 \cdot 10^{-4} \equiv [\text{Y}^-]$$
  
a) Mischung:  $[\text{H}^+] = 0,004 + x = 4,965 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = \mathbf{2,304}$   
b) nur HY:  $K_S = x^2 / (0,48 - x) \rightarrow x = 2,186 \cdot 10^{-3} \equiv [\text{H}^+], [\text{Y}^-]$ ;  
reines HY  $\rightarrow$  Gemisch mit HX:  $[\text{Y}^-]$  nimmt von ca.  $2,2 \cdot 10^{-3}$  auf ca.  $9,6 \cdot 10^{-4}$  ab.  
Dissoziation von 0,46% auf 0,20% zurückgedrängt.  
c) Beitrag von HY zu  $[\text{H}^+] = x$ ; damit Anteil an gesamt  $(0,004 + x)$ : 19,4%  
(Beachten: Bezogen auf die Mischung ist HY 120mal konzentrierter als HX!)
- L5** Die zwei starken Säuren HX und HY beeinflussen die Dissoziation von HZ.  
 $5 \text{ ml HX}, c = 0,1$ ;  $10 \text{ ml HY}, c = 0,4$ ;  $50 \text{ ml HZ} (\text{p}K_S = 3,3), c = 0,8$ ; auf  $250 \text{ ml}$   
Konzentrationen in der Mischung: HX  $0,002$ ; HY  $0,016$ ; HZ  $0,16$   
$$K_S = \frac{[\text{H}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]} = \frac{(0,002+0,016+x) \cdot x}{0,16-x} \rightarrow x^2 + x \cdot (0,018 + K_S) - 0,16 \cdot K_S = 0 \rightarrow x = 3,624 \cdot 10^{-3}$$
  
 $[\text{H}^+] = 0,002 + 0,016 + x = 2,162 \cdot 10^{-2} \rightarrow \text{pH} = \mathbf{1,665}$
- L6** Ähnlich wie bei L3 laufen auch hier zwei Reaktionen ab, aber beide sind gleichgewichts-Reaktionen!  $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$  und  $\text{HY} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^-$ . Im Gesamtsystem ist  $[\text{H}^+]$  auch hier ein bestimmter Wert. Für beide Reaktionen ist  $[\text{H}^+]$  größer als für eine jeweils allein vorhandene Säure HX oder HY. Für beide Reaktionen wird damit das Gleichgewicht nach links verschoben. Daher werden  $[\text{X}^-]$  und  $[\text{Y}^-]$  kleiner,  $[\text{HX}]$  und  $[\text{HY}]$  werden größer.  $[\text{H}^+]$  ist für beide Säuren kleiner als die Summe der  $\text{H}^+$  vor der Einstellung des Gleichgewichts.

**L7** 5 ml HX ( $pK_S = 2$ ),  $c = 0,4$  und 20 ml HY ( $pK_S = 5$ ),  $c = 1,2$ ; 100 ml Mischung  
Lösung mit nur HY:  $c = 0,24$

$$K_S = \frac{[H^+][Y^-]}{[HY]} = \frac{x^2}{0,24-x} \rightarrow x^2 + x \cdot K_S - 0,24 \cdot K_S = 0 \rightarrow x = 1,544 \cdot 10^{-3} \equiv [Y^-]$$

Anteil an HY-gesamt ( $x / 0,24$ ): 0,64%

(1) In der Mischung wird die Dissoziation von HY durch HX zurückgedrängt,  $[Y^-]$  muss kleiner sein: **0,1 ist richtig.**

(2) Mit dem genaueren Wert 0,0984% wird weiter gerechnet.

0,0984% von 0,24:  $2,362 \cdot 10^{-4} = [Y^-] = x$ . Gemäß der Dissoziation  $HY \rightleftharpoons H^+ + Y^-$  ist dann  $[HY]$  gleich der Differenz  $0,24 - x$  (wie schon oben benutzt)  $\rightarrow [HY] = 0,2398$ .

Eingesetzt in die Gleichgewichtskonstante  $K_S = 10^{-5} = [H^+][Y^-] / [HY]$  folgt  $[H^+] = 0,01015$  und **pH = 1,993**

**L8** HX:  $pK = 4$ ; HY:  $pK = 5$ . HX dissoziiert stärker.

	$[A^-]$	$[HA]$	$[H^+]$	
<b>HX</b> allein	3,11%	96,9%	$3,11 \cdot 10^{-3}$	(stärkere Säure)
<b>HX</b> Gemisch	2,97%	97,0%	$3,27 \cdot 10^{-3}$	
<b>HY</b> allein	1,00%	99,0%	$9,95 \cdot 10^{-4}$	
<b>HY</b> -Gemisch	0,30%	99,7%	$3,27 \cdot 10^{-3}$	

1)  $[A^-]$  nimmt ab und  $[HA]$  nimmt zu. Die zusätzlichen  $H^+$  aus der anderen Säure verschieben jeweils das Gleichgewicht  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  nach links.

(Prinzip des kleinsten Zwangs)

2) Diese Beeinflussung ist größer bei der schwächeren Säure HY.

Der Beitrag zu  $[H^+]$  ist jeweils gleich  $[A^-]$ . In reinem HX ist der Dissoziationsgrad 3,11%, in der Mischung zurückgedrängt auf 2,97%. Die aus HY stammenden  $H^+$  wirken sich auf das Dissoziationsgleichgewicht von HX aus. In HY ist dieser Einfluss von HX wesentlich größer, 1,00% auf 0,30%.

Qualitativ: Die schwächere Säure hat geringere "Eigentendenz" zur Dissoziation.

Der "äußere Zwang" wirkt sich auf dieses schwächere System stärker aus.

3)  $[H^+]$  in der Mischung ist natürlich größer als jeweils in der reinen Säure HX oder HY.

$[H^+]$  ist aber kleiner als die Summe  $3,11 \cdot 10^{-3} + 9,95 \cdot 10^{-4} = 4,11 \cdot 10^{-3}$ , wenn die beiden reinen Säuren ohne gegenseitige Beeinflussung zusammen in der Mischung vorhanden wären. Damit ist auch die (erwartete) Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung weniger Gesamt- $[H^+]$ ,  $3,27 \cdot 10^{-3}$  in der Mischung, erkennbar.

4) (Etwas umständlicher:) Nach dem Ansatz  $K_1 = (x+y) \cdot x / (c-x)$  und analog für  $K_2$  ist in der Mischung  $[X^-] + [Y^-] = [H^+]$ . (HX liefert in der Dissoziation gleich viele  $H^+$  und  $X^-$ .) Mit den angegebenen Anteilen, z.B.  $2,97\% = [X^-] / c$ , ist  $[H^+] = 3,27\% \cdot c$ . Daraus ergeben sich die Beiträge, die aus der Dissoziation einer Säure stammen, zum gesamten  $[H^+]$  der Mischung. 91% stammen von HX, 9% von HY. Wie zu erwarten, ist der Beitrag der stärkeren Säure HX größer.