

pH-Wert Berechnungen mit Hilfe eines Taschencomputers

Ein Leitprogramm für die Chemie

*Urs Leutenegger, Dr. sc. nat. ETH
Kantonsschule Zug*

*Christian Wittenhorst, dipl. Ing. ETH
Kantonsschule Zug*

Zielgruppe: Gymnasium

Bearbeitungsdauer: Fundamentum: 6 Lektionen
Additum: 3 Lektionen

Version: 1. Fassung, Juni 2003:

Erforderliche chemische Kenntnisse:

Stöchiometrie

Chemisches Gleichgewicht, "Prinzip von Le Châtelier"

Grundlagen der Säure-Base-Chemie:

Definition des pH-Wertes und einfache pH-Wert Berechnungen, Autoprotolyse des Wassers, starke und schwache Säuren und Basen, Säure-Base-Reihe, Säure- und Basenkonstanten, einprotonige und mehrprotonige Säuren und Basen

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	4
Fundamentum	
Å Die Autoprotolyse des Wassers und der pH-Wert	5
μ Wässrige Lösungen starker Säuren und Basen	9
Û Wässrige Lösungen schwacher Säuren und Basen	19
Additum	
È Wässrige Lösungen mehrprotoniger Säuren und Basen	33
Š Wässrige Lösungen amphoterer Stoffe	45
Anhang	
A Lösungen der Kontrollaufgaben	55
B Kapiteltests mit Lösungen	65
C K_S- und K_B-Werte: Säure-Base-Reihe	separat
D MAPLE - Dokumente mit Rechenbeispielen	separat
(ZIP)	

Einleitung

Taschenrechner leisten immer mehr: In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben sich Taschenrechner soweit entwickelt, dass ihre Kapazität im naturwissenschaftlichen Unterricht an Gymnasien nur selten ganz ausgenutzt wird. Die Bezeichnung "Taschenrechner" wird diesen neuen Geräten nicht mehr gerecht. An ihren Fähigkeiten gemessen, muss man sie schon als "Taschencomputer" bezeichnen. Sie sind im Besitz eines solchen Taschencomputers, den Sie bereits im Mathematik-Unterricht benutzen. Dabei haben Sie sicherlich schon die Funktion «SOLVE» kennengelernt. Mit Hilfe dieser Funktion können Sie selbst komplexe Gleichungssysteme ohne grossen Aufwand lösen.

Diese Möglichkeit eröffnet uns einen neuen, pragmatischen Weg zur **Berechnung von pH-Werten** in wässrigen Lösungen. Wir gelangen schnell zu quantitativen Aussagen und können selbst das **Zusammenspiel mehrerer Gleichgewichtsreaktionen** analysieren und verstehen. Auf die Verwendung von bekannten Näherungsformeln kann so weitgehend verzichtet werden: Bei konsequenter Anwendung der hier vermittelten Technik und etwas Übung lassen sich selbst **beliebig komplexe Systeme ohne grossen Aufwand analysieren**.

Diese Technik ist nicht auf die Säure-Base-Chemie beschränkt. Ein weiteres Anwendungsgebiet findet sich beispielsweise in der Komplex-Chemie. Auch Berechnungen von Löslichkeitsgleichgewichten schwerlöslicher Salze unter gleichzeitiger Berücksichtigung damit gekoppelter Komplex- und Säure-Base-Gleichgewichte können mit der hier beschriebenen Methode durchgeführt werden.

Das erste Kapitel "*Die Autoprotolyse des Wassers und der pH-Wert*" ist als Repetition gedacht und weist daher weder Kontrollaufgaben noch Kapiteltests auf. Wir hoffen, so allen Lesern das Grundvokabular für die Bearbeitung dieses Leitprogramms vermitteln zu können. Dies ist umso wichtiger, da der Autoprotolyse des Wassers im weiteren Verlauf eine fundamentale Rolle zukommt. Nachdem Sie dieses erste Kapitel aufmerksam gelesen haben, wenden Sie sich an Ihre Chemielehrperson. Sie erhalten dort Anweisungen, wie Sie die weiteren Kapitel erfolgreich meistern können.

Falls Sie sich dieses Leitprogramm selbstständig und ohne fremde Hilfe erarbeiten möchten, so finden Sie auf den Seiten des educETH-Projektes (<http://www.educeth.ch/>) Informationen und Instruktionen.

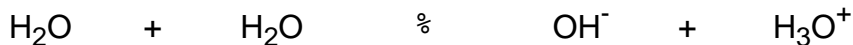
Wir wünschen Ihnen viel Spass und Erfolg bei der Bearbeitung!

Fundamentum

1. Die Autoprotolyse des Wassers und der pH-Wert

Wasser leitet den elektrischen Strom. Bereits vor über 100 Jahren konnte man nachweisen, dass äusserst sorgfältig und mehrfach gereinigtes Wasser eine - allerdings sehr geringe - elektrische Leitfähigkeit besitzt.

Dies erstaunt auf den ersten Blick, da Wasser aus H_2O -Molekülen - also *ungeladenen* Teilchen - aufgebaut ist. Heute weiss man, dass durch eine Säure-Base-Reaktion, die **Autoprotolyse** des Wassers, *Ionen* entstehen, welche für die elektrische Leitfähigkeit des Wassers verantwortlich sind:



Die Autoprotolyse des Wassers ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtskonstante lässt sich aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser bestimmen. Sie ist sehr klein, denn die durch die Autoprotolyse erzeugten Ionen liegen in sehr geringen Konzentrationen vor. Bei 25 °C betragen die Konzentration an Hydroxonium-Ionen (H_3O^+ -Ionen) und die Konzentration an Hydroxid-Ionen (OH^- -Ionen) je 10^{-7} mol/l .

Die H_3O^+ -Konzentration und die OH^- -Konzentration sind in reinem, demineralisiertem Wasser selbstverständlich gleich gross, da durch die Reaktion von zwei H_2O -Molekülen je ein H_3O^+ -Ion und OH^- -Ion erzeugt werden. Umgekehrt reagieren immer je ein H_3O^+ -Ion und OH^- -Ion zu zwei H_2O -Molekülen.

Die Konzentration der H_3O^+ -Ionen (Abkürzung: $[\text{H}_3\text{O}^+]$) wird durch den **pH-Wert** beschrieben:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Bei 25 °C beträgt der pH-Wert von reinem Wasser 7.00, da

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7} \text{ mol/l} = 7.00$$

Analog wird die Konzentration der OH^- -Ionen (Abkürzung: $[\text{OH}^-]$) durch den **pOH-Wert** beschrieben:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Bei 25 °C beträgt der pOH-Wert von reinem Wasser 7.00, da $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ und

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-7} \text{ mol/l} = 7.00$$

Besondere Aufmerksamkeit verdient die *Gleichgewichtskonstante* der Autoprotolyse von Wasser. Die Gleichgewichtskonstante ist gemäss Massenwirkungsgesetz wie folgt definiert:

$$K_{\text{Autoprotolyse}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Die Werte für die OH^- -Konzentration und die H_3O^+ -Konzentration in reinem, demineralisiertem Wasser bei 25 °C sind bekannt. Sie betragen $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$. *Aber wie gross ist die "Konzentration von Wasser in reinem, demineralisiertem Wasser", $[\text{H}_2\text{O}]$?*

Bei 25 °C besitzt 1 Liter Wasser eine Masse von 997 g.^û Dies entspricht 55.3 mol Wasser, wie mit Hilfe der molaren Masse von Wasser (18.02 g/mol) leicht errechnet werden kann; $[\text{H}_2\text{O}]$ beträgt also 55.3 mol/l. Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass von einer halben Milliarde H_2O -Molekülen jeweils gerade zwei H_2O -Moleküle ein H_3O^+ - und OH^- -Ion gebildet haben.^¼ Die Konzentration des Wassers, $[\text{H}_2\text{O}]$, wird demnach durch die Autoprotolyse nur unbedeutend verändert. Deshalb kann in sehr guter Näherung angenommen werden, dass die *"Konzentration von Wasser in reinem, demineralisiertem Wasser"* konstant ist:

$$(55.3 - 2 \cdot 10^{-7}) \text{ mol/l} \approx 55.3 \text{ mol/l} = [\text{H}_2\text{O}] = \text{konstant}$$

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	↔	OH^-	+	H_3O^+
Wasser <i>ohne</i> Autoprotolyse (fiktiver Zustand)		55.3			0		0
durch Autoprotolyse bedingte Konzentrationsänderungen		- $2 \cdot 10^{-7}$			+ 10^{-7}		+ 10^{-7}
Gleichgewichtszustand der Autoprotolyse		konstant			10^{-7}		10^{-7}

^û Bei 25 °C weist Wasser eine Dichte von 0.997 g/cm³ auf. Quelle: CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 81th edition 2000/2001.

^¼ Rechnung: $55.3 \text{ mol/l} / 10^{-7} \text{ mol/l} = 0.55 \cdot 10^9 = \text{ca. eine halbe Milliarde}$

Das Autoprotolyse-Gleichgewicht ist aber nicht nur in reinem Wasser, sondern prinzipiell in allen wässrigen Lösungen vorhanden. Bei der Herstellung von *verdünnten wässrigen Säure- oder Base-Lösungen* können zwar die Konzentrationen der H_3O^+ - und OH^- -Ionen in ziemlich weitem Mass verändert werden, die "Konzentration von Wasser in verdünnten Lösungen" ändert dabei aber nur unbedeutend. Deshalb wird auch für *verdünnte wässrige Lösungen* in guter Näherung angenommen, dass $[\text{H}_2\text{O}]$ einen konstanten Wert von $\approx 55.3 \text{ mol/l}$ aufweist.

Bei Säure-Base-Reaktionen in *verdünnter wässriger Lösung* können nun die Gleichgewichtskonstanten leicht abgeändert werden: Da $[\text{H}_2\text{O}]$ einen konstanten Wert aufweist, wird dieser konstante Wert in die Gleichgewichtskonstanten miteinbezogen, indem der ursprüngliche Ausdruck für die Gleichgewichtskonstanten mit $[\text{H}_2\text{O}]$ multipliziert wird. Auf diese Weise entstehen neue Gleichgewichtskonstanten. Im Fall der **Autoprotolyse** wird diese neue Gleichgewichtskonstante als **Ionenprodukt des Wassers**, K_{W} , bezeichnet:

$$K_{\text{Autoprotolyse}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_{\text{Autoprotolyse}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{W}}$$

Für **reines, demineralisiertes Wasser** und für **alle verdünnten wässrigen Lösungen von Säuren und Basen**, in welchen die **Konzentration der gelösten Säure bzw. Base $\leq 0.1 \text{ mol/l}$** ist, gilt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$K_{\text{W}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

Es ist wichtig zu verstehen, dass das Ionenprodukt des Wassers, K_{W} , **eine Gleichgewichtskonstante im eigentlichen Sinne darstellt**, welche das **Autoprotolyse-Gleichgewicht in allen verdünnten wässrigen Lösungen von Säuren und Basen** beschreibt.

2. Wässrige Lösungen starker Säuren und Basen

Ziel dieses Kapitels ist es, ein Vorgehenskonzept zur Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen starker Säuren und Basen aufzuzeigen.

Starke Säuren weisen eine grosse Säurekonstante K_S auf. Säuren mit einem K_S -Wert > 55 werden in diesem Leitprogramm als starke Säuren bezeichnet. Starke Säuren sind z.B. Chlorwasserstoff (HCl) und Perchlorsäure (HClO₄). Vgl. dazu die Säure-Base-Reihe im Anhang. Als *starke Basen* treten in diesem Leitprogramm ausschliesslich wasserlösliche Salze auf, die Hydroxid-Ionen enthalten. Starke Basen sind z.B. Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH).

Starke Säuren dissoziieren in Wasser vollständig. So hat die Zugabe von z.B. 0.01 mol einer einprotonigen starken Säure unweigerlich die Entstehung von 0.01 mol H_3O^+ -Ionen zur Folge. Die Zugabe von 0.01 mol einer starken Base führt direkt zur Entstehung von 0.01 mol OH^- -Ionen. **Deshalb kommt die Zugabe einer starken Säure oder starken Base einer Zugabe von H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen gleich.**

*Wie verhält sich nun das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers, wenn reinem, demineralisiertem Wasser durch Zugabe einer starken Säure bzw. Base **zusätzliche H_3O^+ -Ionen** bzw. **OH^- -Ionen** zugefügt werden?*

Im Jahre 1884 beschrieb der französische Chemiker Le Châtelier, wie ein Gleichgewichtszustand durch eine Konzentrationsänderung beeinflusst wird. Das Ergebnis seiner theoretischen Überlegungen wird als **Prinzip von Le Châtelier** bezeichnet. Eine mögliche Formulierung lautet:

Eine chemische Reaktion befinde sich im Gleichgewichtszustand, welcher durch die *Gleichgewichtskonstante K* beschrieben wird: Wird dieser Gleichgewichtszustand nun durch eine Konzentrationsänderung *gestört*, so verhalten sich Hin- und Rückreaktion vorübergehend so zueinander, dass sie *der Störung entgegenwirken*. Schliesslich stellt sich ein *neuer Gleichgewichtszustand* ein, welcher durch *dieselbe Gleichgewichtskonstante K* beschrieben wird: Die Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe haben aber *geändert*.

Die Zugabe **zusätzlicher H_3O^+ -Ionen** bzw. **OH^- -Ionen** stört den Autoprotolyse-Gleichgewichtszustand des reinen, demineralisierten Wassers. Mit Hilfe der bekannten Gleichgewichtskonstante K_W können die Gleichgewichtskonzentrationen der Hydroxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen *vor* und *nach* der Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts berechnet werden. Da bei der Autoprotolyse ausgehend von zwei Wasser-Molekülen immer je ein H_3O^+ - und OH^- -Ion entstehen, kann für die durch die Autoprotolyse erzeugten Konzentrationen der H_3O^+ - und OH^- -Ionen eine einzige Variable gesetzt werden. Die Variable soll "z" heissen. Vgl. dazu *Schema 2.1*.

Schema 2.1	Autoprotolyse						
Konzentrationen in mol/l	H ₂ O	+	H ₂ O	%	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$	konstant				z		z

Die Variable z bezieht sich im gesamten Leitprogramm immer auf die durch die Autoprotolyse erzeugten Konzentrationen der H₃O⁺- und OH⁻-Ionen.

Das nun folgende *erste Rechenbeispiel* bezieht sich auf die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen *vor der Störung* und ist einfacher Art. Trotzdem zeigt es bereits ein allgemein gültiges Vorgehenskonzept zur Berechnung von Stoffkonzentrationen im Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion auf. Vor der Störung des Gleichgewichts steht die Variable z gerade für die gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen der Hydroxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen. **Die Variable kann deshalb einfach in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_W eingesetzt werden.** Dadurch entsteht eine quadratische Gleichung, die einfach zu lösen ist:

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot z = z^2 = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Lösung der Gleichung:

- > $z = 1.00 \cdot 10^{-7}$
- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** des Wassers vor der Störung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.00$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 7.00$.

Das *zweite Rechenbeispiel* bezieht sich auf die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen *nach der Störung* des Autoprotolyse-Gleichgewichts. Es zeigt, wie das Einsetzen der Variablen z in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_W erweitert werden kann. Das Beispiel nimmt Bezug auf *Schema 2.2*.

Die **Anfangskonzentration** c_0 der zugegebenen starken Säure soll in diesem Beispiel 0.01 mol/l betragen, d.h. 0.01 mol der starken Säure werden in demineralisiertem Wasser gelöst und die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt. Da die Zugabe einer starken Säure einer Zugabe von H_3O^+ -Ionen gleichkommt, wird das Autoprotolyse-Gleichgewicht im Falle einer einprotonigen Säure mit c_0 H_3O^+ -Ionen - im hier vorliegenden Beispiel also mit 0.01 mol H_3O^+ -Ionen pro Liter - gestört. Die Störung durch diese **zusätzlichen H_3O^+ -Ionen** wird in *Schema 2.2, Zeile (2)*, mit " $+ c_0$ " gekennzeichnet:

Schema 2.2

Wässrige Lösungen starker Säuren

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	%	OH^-	+	H_3O^+
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht $K_W = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$		konstant			z		z
(2) Störung: Zusätzliche H_3O^+							$+ c_0$
(3) Wässrige Lösung: Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand $K_W = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$		konstant			z		$z + c_0$

Die Zugabe von c_0 H_3O^+ -Ionen stört das Autoprotolyse-Gleichgewicht. Als Folge stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Autoprotolyse ein: Die **Variable z** in *Zeile (3)* des *Schemas 2.2* bezieht sich auf die Autoprotolyse im *neuen Gleichgewichtszustand* und wird deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun $z + c_0$ und für die gesuchte neue OH^- -Konzentration z gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_W

eingesetzt werden. Vgl. dazu *Schema 2.2, Zeile (3)*. Durch das Einsetzen von $z + c_0$ und z in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w entsteht wiederum eine quadratische Gleichung. Beim Lösen dieser Gleichung leistet nun ein Taschencomputer mit seiner «SOLVE» Funktion wichtige Dienste.

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (z + c_0) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Anwendung der «SOLVE» Funktion:

$$c_0 = 0.01 \text{ mol/l, somit:}$$

$$\text{solve } (z \cdot (z + 0.01) = 1.00 \cdot 10^{-14}), z);$$

Resultat:

$$> z = 1.00 \cdot 10^{-12}, -0.01$$

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen.

- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 = 1.00 \cdot 10^{-12} + 0.01 = 0.01 \text{ mol/l}$ und $[\text{OH}^-] = z = 1.00 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.00}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{12.00}$.

Kontrolle:

Wird der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ logarithmiert, so resultiert die folgende Beziehung zwischen dem pH-Wert und dem pOH-Wert:

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14$$

Mit Hilfe dieser Beziehung, kann das Resultat kontrolliert werden: $\text{pOH} + \text{pH} = 12 + 2 = 14$ i.O.

Interpretation des Resultats:

Die entstandene saure wässrige Lösung weist eine sehr hohe H_3O^+ -Konzentration dafür eine umso geringere OH^- -Konzentration auf. Es ist wichtig zu verstehen, dass sich - bedingt durch die Störung - die Lösung für z in *Zeile (3)* des *Schemas 2.2* von der Lösung für z in *Zeile (1)* des *Schemas 2.2* unterscheidet:

$[\text{OH}^-]$ beträgt nun 10^{-12} mol/l ($= z \text{ mol/l}$) und nicht wie vor der Störung 10^{-7} mol/l ($= z \text{ mol/l}$). Zur Gesamtkonzentration der Hydroxonium-Ionen ($z + c_0 \text{ mol/l}$) steuert die Autoprotolyse im neuen Gleichgewichtszustand lediglich noch 10^{-12} mol/l H_3O^+ -Ionen ($z \text{ mol/l}$) bei, was mit dem eingangs erwähnten **Prinzip von Le Châtelier** in Einklang steht

1 Erste Kontrollaufgaben zu Kapitel 2

- 1) 0.0001 mol (10^{-4} mol) einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

- 2) 0.01 mol (10^{-2} mol) einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 250 ml verdünnt.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Wichtig:

Die **Anfangskonzentration** c_0 der zugegebenen starken Säure bzw. die Störung " $+ c_0$ " müssen *immer* zuerst in die Einheit " mol/l " umgerechnet werden.

- 3) Diese Aufgabe bezieht sich auf eine **Störung mit OH⁻-Ionen** und nicht wie bisher mit H₃O⁺-Ionen: 0.001 mol (10⁻³ mol) der **starken Base** Natriumhydroxid (NaOH) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 ℓ verdünnt.

Das bisherige Vorgehenskonzept und das Konzept, welches Sie in dieser Aufgabe verfolgen sollten, sind praktisch identisch:

Ergänzen Sie zunächst das hier vorliegende *Schema 2.3* mit " z ", " + c₀ " und " z ". Überlegen Sie sich gut, wo genau Sie die Störung " + c₀ " einsetzen müssen.

Schema 2.3

Wässrige Lösungen starker Basen

Konzentrationen in mol/ℓ	H ₂ O	+	H ₂ O	⊘	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$	konstant						
(2) Störung: Zusätzliche OH ⁻							
(3) Wässrige Lösung: Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$	konstant						

Welche **H₃O⁺-Konzentration** und welche **OH⁻-Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Bemerkung:

Sollten Sie diese Aufgabe nicht richtig gelöst haben, so können Sie trotzdem beruhigt mit dem Leitprogramm weiterfahren: Der Lösungsweg zu dieser Aufgabe ist im Ordner mit den Lösungen genau beschrieben. Nach dem Studium des Lösungsweges können Sie später bei einer weiteren Kontrollaufgabe zeigen, dass Sie pH-Werte wässriger Lösungen starker Basen berechnen können.

Abschliessend werden die Berechnungen von pH-Werten wässriger Lösungen starker Säuren und Basen noch etwas genauer untersucht.

Die Lösungen der bis anhin behandelten Rechenbeispiele und Aufgaben zeigen, dass die Autoprotolyse nach einer *Störung durch eine starke Säure* nur noch sehr wenige H_3O^+ -Ionen zur Gesamtkonzentration der H_3O^+ -Ionen beiträgt: Der Beitrag der Autoprotolyse an die Gesamtkonzentration der H_3O^+ -Ionen hätte in allen bisherigen Fällen mit gutem Gewissen vernachlässigt werden können. *Durch die Vernachlässigung vereinfacht sich das Vorgehen zur Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen starker Säuren massgeblich:*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0$$

Anfangskonzentration der zugegebenen starken Säure
Beitrag an H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse

Für $z \ll c_0$ vereinfacht sich die obige Beziehung zu $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$

Die Anfangskonzentration c_0 der zugegebenen starken Säure und die gesuchte Gesamtkonzentration der Hydroxonium-Ionen sind nun identisch und für die Berechnung des pH-Wertes gilt:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_0$$

Der pOH-Wert der sauren Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Aus dem pOH-Wert lässt sich die OH^- -Konzentration ermitteln: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.

Analog vereinfacht sich das Vorgehen zur Berechnung von pOH-Werten wässriger Lösungen starker Basen. Da sich die Gesamtkonzentration der OH^- -Ionen durch den Beitrag der OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse nur unmerklich ändert, sind Anfangskonzentration c_0 der zugegebenen starken Base und die gesuchte Gesamtkonzentration der Hydroxid-Ionen identisch. Für die Berechnung des pH-Wertes gilt somit:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log c_0$$

Der pH-Wert der alkalischen Lösung kann mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Aus dem pH-Wert lässt sich die H_3O^+ -Konzentration ermitteln: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Das nun folgende abschliessende Rechenbeispiel zeigt, dass der Beitrag an H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der starken Säure bzw. Base von $c_0 < 10^{-6} \text{ mol/l}$ Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nimmt. *Beispiel:* Die Anfangskonzentration einer starken Säure betrage $c_0 = 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (z + c_0) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Anwendung der «SOLVE» Funktion:

$$c_0 = 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l, somit:}$$

$$\text{solve}(z \cdot (z + 5.0 \cdot 10^{-7}) = 1.00 \cdot 10^{-14}, z);$$

Resultat:

$$> z = 1.926 \cdot 10^{-8}, - 5.193 \cdot 10^{-7}$$

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen.

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 = 1.926 \cdot 10^{-8} + 5.0 \cdot 10^{-7} = 5.1926 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 1.926 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{6.28} .$$

$$\text{Vernachlässigung der Autoprotolyse: } \text{pH} = -\log c_0 = -\log (5.0 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6.30} .$$

$$> \text{Der pOH-Wert beträgt } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{7.72} .$$

$$\text{Vernachlässigung der Autoprotolyse: } \text{pOH} = 14 - \text{pH} = \mathbf{7.70} .$$

Interpretation des Resultats:

Selbst bei dieser sehr niedrigen, "chemisch nicht mehr sinnvollen" Anfangskonzentration c_0 der starken Säure zeigt sich *kein signifikanter Unterschied* zwischen den beiden pH-Werten bzw. pOH-Werten. **Bei starken Säuren bzw. Basen kann daher generell auf die Berücksichtigung der Autoprotolyse verzichtet werden.** Würde man obiges Beispiel als Gedankenexperiment mit Chlorwasserstoff als starke Säure durchführen, so würde dies bedeuten, dass sich in einem Liter der entstandenen sauren wässrigen Lösung gerade etwa 18 μg Chlorwasserstoff-Gas (molare Masse = 36.46 g/mol) gelöst hätten. Derart geringe Anfangskonzentrationen sind in der Praxis kaum anzutreffen.

1 Weitere Kontrollaufgaben zu Kapitel 2

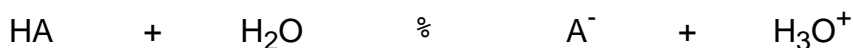
- 4) 0.0005 mol ($5.0 \cdot 10^{-4}$ mol) einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.
Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?
- 5) 0.02 mol (10^{-2} mol) der **starken Base** Natriumhydroxid (NaOH) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 300 ml verdünnt.
Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?
- 6) Schon geringste Verunreinigungen können den pH-Wert von reinem, demineralisiertem Wasser beeinflussen. Dazu das folgende Gedankenexperiment:
Ein Körnchen Natriumhydroxid von 40 µg (NaOH, molare Masse = 40.00 g/mol) ist in einen Liter frisch demineralisiertes Wasser gelangt. Berechnen Sie den **pOH-Wert** und den **pH-Wert** der verunreinigten, leicht alkalischen Lösung ein erstes Mal *mit* und ein zweites Mal *ohne* Berücksichtigung der durch die Autoprotolyse entstandenen OH^- -Ionen. Vergleichen Sie die beiden Resultate.

3. Wässrige Lösungen schwacher Säuren und Basen

Ziel dieses Kapitels ist es, das Vorgehenskonzept zur Berechnung von pH-Werten weiter zu entwickeln und pH-Werte von wässrigen Lösungen *einprotoniger, schwacher Säuren und Basen* zu berechnen.

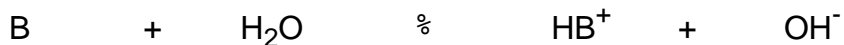
Säuren mit einer Säurekonstante $K_S < 55$ werden in diesem Leitprogramm als *schwache Säuren* bezeichnet. Schwache Säuren sind z.B. Essigsäure (CH_3COOH , $K_S = 1.74 \cdot 10^{-5}$) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl , K_S von $\text{NH}_4^+ = 6.17 \cdot 10^{-10}$). Vgl. dazu die Säure-Base-Reihe im Anhang. Basen mit einer Basenkonstante $K_B < 55$ werden in diesem Leitprogramm als *schwache Basen* bezeichnet. Schwache Basen sind z.B. Ammoniak (NH_3 , $K_B = 1.62 \cdot 10^{-5}$) und Natriumacetat (CH_3COONa , K_B von $\text{CH}_3\text{COO}^- = 5.75 \cdot 10^{-10}$). Vgl. dazu die Säure-Base-Reihe im Anhang.

Schwache Säuren dissoziieren in Wasser *nicht* vollständig. So hat die Zugabe von z.B. 0.01 mol einer einprotonigen schwachen Säure nicht unweigerlich die Entstehung von 0.01 mol H_3O^+ -Ionen zur Folge. Vielmehr stellt sich in der wässrigen Lösung ein Gleichgewichtszustand ein, welcher durch die *Säurekonstante* K_S der schwachen Säure HA beschrieben wird:



In einer z.B. 0.01 M Essigsäure-Lösung liegen nur gerade 4 % der anfänglich zugegebenen Essigsäure-Moleküle als Acetat-Ionen (A^-) vor; 96 % liegen in undissoziierter Form (HA) vor, wie das erste Rechenbeispiel dieses Kapitels zeigen wird.

Auch die Zugabe von 0.01 mol einer *schwachen Base* führt nicht direkt zur Entstehung von 0.01 mol OH^- -Ionen, da sich in der wässrigen Lösung ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher durch die *Basenkonstante* K_B der schwachen Base B beschrieben wird:



In beiden Fällen stellt sich also *zusätzlich* zum Autoprotolyse-Gleichgewicht ein *weiteres* Gleichgewicht, das *Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Säure* bzw. das *Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Base* ein. Die Dissoziation der schwachen Säure bzw. Base lässt H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen in bedeutenden Konzentrationen entstehen und beeinflusst dadurch das Autoprotolyse-Gleichgewicht. Umgekehrt beeinflusst die Autoprotolyse das Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Säure bzw. Base: Die Gleichgewichte *beeinflussen einander gegenseitig*; sie sind über die H_3O^+ -Konzentration bzw. die OH^- -Konzentration *gekoppelt*.

Die gegenseitige Beeinflussung und Kopplung der beiden Gleichgewichte wird am nun folgenden *Rechenbeispiel* detailliert erläutert:

Die **Anfangskonzentration** c_0 der *einprotonigen, schwachen Säure* Essigsäure soll 0.01 mol/l betragen, d.h. 0.01 mol Essigsäure werden in demineralisiertem Wasser gelöst und die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt. Die Anfangskonzentration c_0 ist in *Zeile (1)* von *Schema 3.1* aufgeführt.

Die Dissoziation der Essigsäure führt zur Bildung von einer vorläufig noch unbekanntem Konzentration an H_3O^+ -Ionen, welche mit $x \text{ mol/l}$ bezeichnet werden soll. Wenn $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen entstehen, müssen gleichzeitig auch $x \text{ mol/l}$ Acetat-Ionen (A^-) entstehen, weil die Dissoziation eines Essigsäure-Moleküls (HA) je ein H_3O^+ -Ion und Acetat-Ion (A^-) erzeugt. Die Konzentration der Essigsäure-Moleküle (HA) nimmt dabei um $x \text{ mol/l}$ ab: Vgl. *Zeile (2)* von *Schema 3.1*.

Schema 3.1

*Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Säure HA ...
... ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers*

Konzentrationen in mol/l ...	HA	+	H_2O	↔	A^-	+	H_3O^+
(1) Anfangskonzentrationen	c_0		konstant		0		0
(2) durch Dissoziation bedingte Konzentrationsänderungen	- x				+ x		+ x
(3) Dissoziations-Gleichgewicht	$c_0 - x$		konstant		x		x

Die Dissoziation der Essigsäure führt zur Bildung von $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen: Das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers wird also mit $x \text{ mol}$ H_3O^+ -Ionen pro Liter gestört. Die **Störung** durch diese **zusätzlichen H_3O^+ -Ionen** wird in *Schema 3.2 A*, welches das Autoprotolyse-Gleichgewicht beschreibt, in *Zeile (2)* mit "**+ x**" gekennzeichnet.

Als Folge der Störung stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Autoprotolyse ein: Die **Variablen** in *Zeile (3)* des *Schemas 3.2 A* beziehen sich auf die Autoprotolyse im **neuen Gleichgewichtszustand** und werden deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun $z + x$ und für die OH^- -Konzentration z gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w eingesetzt werden. Vgl. dazu *Schema 3.2 A*, *Zeile (3)*. Durch das Einsetzen von $z + x$ und z in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w entsteht eine quadratische Gleichung.

Schema 3.2 A Autoprotolyse-Gleichgewicht ...

... mit Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Säure HA gekoppelt

Konzentrationen in mol/l	H ₂ O	+	H ₂ O	⇌	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht	konstant				z		z
(2) Störung: Zusätzliche H ₃ O ⁺							+ x
(3) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	konstant				z		z + x

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Selbstverständlich kann diese quadratische Gleichung nicht aufgelöst werden, da zwei unbekannte Variablen aber nur eine Gleichung vorliegen: Eine weitere Gleichung für die beiden unbekannt Variablen z und x fehlt. Die nachfolgend beschriebene *Kopplung* des Dissoziations-Gleichgewichts der schwachen Säure mit dem Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers liefert diese zweite Gleichung:

Die Dissoziation der Essigsäure lässt x mol/l H₃O⁺-Ionen entstehen und beeinflusst dadurch das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers: Diese H₃O⁺-Ionen wurden als **Störung** (" + x ") in Zeile (2) des Schemas 3.2 A berücksichtigt. Umgekehrt erzeugt aber auch die Autoprotolyse H₃O⁺-Ionen und beeinflusst dadurch das Dissoziations-Gleichgewicht der Essigsäure. Die durch die Autoprotolyse erzeugten z mol/l H₃O⁺-Ionen können nun als **Störung** des Dissoziations-Gleichgewichts der Essigsäure betrachtet werden und in Zeile (2) von Schema 3.2 B eingetragen werden: " + z ". Die Berücksichtigung der Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers und die *gleichzeitige* Berücksichtigung der Störung des Dissoziations-Gleichgewichts der Essigsäure kommt einer **Kopplung** der beiden Gleichgewichte gleich.

Schema 3.2 B

Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Säure HA ...
... mit Autoprotolyse gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	HA	+	H ₂ O	↔	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
(1) Dissoziations-Gleichgewicht	c ₀ - x		konstant		x		x
(2) Störung: Zusätzliche H₃O⁺ bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ z
(3) Dissoziations-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	c ₀ - x		konstant		x		x + z

Als Folge der Störung stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand des Dissoziations-Gleichgewichts ein: Die **Variablen** in **Zeile (3)** des Schemas 3.2 B beziehen sich auf das Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Säure im **neuen Gleichgewichtszustand** und werden deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Für die gesuchte H₃O⁺-Gesamtkonzentration muss nun **x + z**, für die Acetat-Ionen-Konzentration **x** und für die Konzentration der undissoziierten Essigsäure-Moleküle **c₀ - x** gesetzt werden und in den Ausdruck für die Säurekonstante K_S eingesetzt werden. Durch das Einsetzen von **x + z**, **x** und **c₀ - x** in den Ausdruck für die Säurekonstante K_S der Essigsäure entsteht die gesuchte **zweite** quadratische Gleichung:

$$K_S = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(x) \cdot (x + z)}{(c_0 - x)}$$

Beim Lösen des nun vorliegenden *Gleichungssystems*, welches aus den zwei quadratischen Gleichungen mit den gesuchten Variablen z und x besteht, leistet der Taschencomputer mit seiner «SOLVE» Funktion wiederum wichtige Dienste.

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratischen Gleichungen lauten:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad \text{und}$$

$$K_s = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot (x + z)}{(c_0 - x)} = 1.74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Essigsäure, } K_s = 1.74 \cdot 10^{-5})$$

*Anwendung der «SOLVE» Funktion: *)*

$c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$, somit:

$$\text{solve} (\{z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{-14}, x \cdot (x + z) / (0.01 - x) = 1.74 \cdot 10^{-5}\}, \{z, x\});$$

Resultat:

$$> z = 2.447837792 \cdot 10^{-11}, x = 0.0004085237769$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 2.4478 \cdot 10^{-11} + 0.00040852 = 0.00040852 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 2.4478 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{3.39} .$$

$$> \text{Der pOH-Wert beträgt } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{10.61} .$$

Kontrolle: $\text{pOH} + \text{pH} = 3.39 + 10.61 = 14 \quad \text{i.O.}$

*) Je nach Taschencomputer unterscheidet sich die Art der Eingabe geringfügig. Im Zweifelsfalle konsultieren Sie das Handbuch Ihres Rechners oder Ihren Mathematiklehrer.

Interpretation des Resultats:

Mit Hilfe der Lösungen für die Variablen z und x können nun die Konzentrationen aller in der wässrigen Lösung vorhandenen Teilchen ohne grossen Aufwand berechnet werden:

$$\begin{array}{ll} [\text{H}_3\text{O}^+] & \dot{=} \text{Zeile (3) von Schema 3.2 A und Schema 3.2 B: } [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x \\ [\text{OH}^-] & \dot{=} \text{Zeile (3) von Schema 3.2 A: } [\text{OH}^-] = z \\ [\text{A}^-] & \dot{=} \text{Zeile (3) von Schema 3.2 B: } [\text{A}^-] = x \\ [\text{HA}] & \dot{=} \text{Zeile (3) von Schema 3.2 B: } [\text{HA}] = c_0 - x \end{array}$$

$$c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$$

$$z = 2.447837792 \cdot 10^{-11}, \quad x = 0.0004085237769$$

- > $[\text{A}^-] = x = 0.00040852 \text{ mol/l}$
- > $[\text{HA}] = c_0 - x = 0.00959148 \text{ mol/l}$

Die Konzentration der Acetat-Ionen (entspricht dem Ausdruck $[\text{A}^-]$) beträgt also nur gerade 0.00040852 mol/l . Dies bedeutet, dass in einer 0.01 M Essigsäure-Lösung nur gerade 4.09% der *anfänglich* zugegebenen Essigsäure-Moleküle ($c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$) in dissoziierter Form, d.h. als Acetat-Ionen vorliegen. 95.91% liegen in undissoziierter Form vor: Der Dissoziationsgrad der Essigsäure beträgt in einer 0.01 M Essigsäure-Lösung 4.09% .

1 Erste Kontrollaufgaben zu Kapitel 3

- 1) Die **Anfangskonzentration** c_0 der *einprotonigen, schwachen Säure* Essigsäure (CH_3COOH , $K_S = 1.74 \cdot 10^{-5}$) soll 0.001 mol/l (10^{-3} mol) betragen, d.h. 0.001 mol Essigsäure werden in demineralisiertem Wasser gelöst und die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Berechnen Sie zudem den **Dissoziationsgrad** der Essigsäure in dieser 0.001 M Essigsäure-Lösung und vergleichen Sie ihn mit demjenigen in einer 0.01 M Essigsäure-Lösung (vorangegangenes Rechenbeispiel).

- 2) 0.05 mol der *einprotonigen, schwachen Säure* Ameisensäure (HCOOH , $K_S = 1.78 \cdot 10^{-4}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 800 ml verdünnt.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Wichtig:

Die **Anfangskonzentration** c_0 der zugegebenen schwachen Säure muss *immer* zuerst in die Einheit " mol/l " umgerechnet werden.

- 3) Diese Aufgabe bezieht sich auf die Berechnung der H_3O^+ - bzw. OH^- -Konzentration einer wässrigen Lösung einer **schwachen Base** und nicht wie bisher einer schwachen Säure: 0.01 mol (10^{-2} mol) der **schwachen Base** Ammoniak (NH_3 , $K_B = 1.62 \cdot 10^{-5}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.

Das bisherige Vorgehenskonzept und das Konzept, welches Sie in dieser Aufgabe verfolgen sollten, sind praktisch identisch. **Ergänzen Sie** deshalb zunächst die hier vorliegenden *Schemata 3.3 A* und *3.3 B*:

Schema 3.3 A Autoprotolyse-Gleichgewicht ...
 ... mit Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B gekoppelt

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	↔	OH^-	+	H_3O^+
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht	konstant						
(2) Störung: Zusätzliche OH^-	konstant						
(3) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	konstant						

Schema 3.3 B Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B ...
 ... mit Autoprotolyse gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	B	+	H_2O	↔	HB^+	+	OH^-
(1) Dissoziations-Gleichgewicht	konstant						
(2) Störung: Zusätzliche OH^- bzw. Kopplung mit Autoprotolyse	konstant						
(3) Dissoziations-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	konstant						

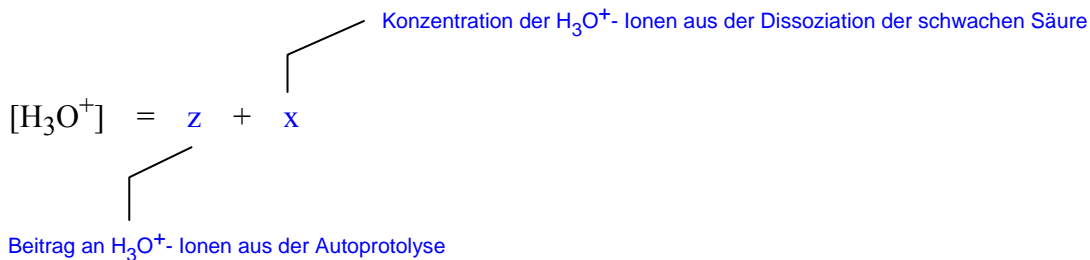
Welche H_3O^+ -Konzentration und welche OH^- -Konzentration weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den pH-Wert und den pOH-Wert der Lösung und kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Bemerkung:

Sollten Sie diese Aufgabe nicht richtig gelöst haben, so können Sie trotzdem beruhigt mit dem Leitprogramm weiterfahren: Der Lösungsweg zu dieser Aufgabe ist im Ordner mit den Lösungen genau beschrieben. Nach dem Studium des Lösungsweges können Sie später bei einer weiteren Kontrollaufgabe zeigen, dass Sie pH-Werte wässriger Lösungen schwacher Basen berechnen können.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Berechnungen von pH-Werten wässriger Lösungen schwacher Säuren und Basen noch etwas genauer untersucht.

Das Rechenbeispiel und die bis anhin gelösten Aufgaben zeigen, dass die Autoprotolyse auch nach einer Störung durch eine *schwache* Säure nur noch wenige H_3O^+ -Ionen zur Gesamtkonzentration der H_3O^+ -Ionen beiträgt: Der Beitrag der Autoprotolyse hätte in allen bisherigen Fällen vernachlässigt werden können. *Durch die Vernachlässigung vereinfacht sich das Vorgehen zur Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen schwacher Säuren massgeblich:*



Für $z \ll x$ vereinfacht sich die obige Beziehung zu $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ und die Kopplung des Dissoziations-Gleichgewichts der schwachen Säure mit dem Autoprotolyse-Gleichgewicht *entfällt*. Auf das eingangs behandelte Rechenbeispiel bezogen heisst dies, dass *Zeile (2)* in *Schema 3.2 B* weggelassen werden kann und sich somit *Schema 3.2 B* zu *Schema 3.1* vereinfacht. Für die Berechnung der gesuchten H_3O^+ -Gesamtkonzentration genügt nunmehr *eine einzige* quadratische Gleichung:

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun lediglich x , für die Acetat-Ionen-Konzentration ebenfalls x und für die Konzentration der undissoziierten Essigsäure-Moleküle $c_0 - x$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Säurekonstante K_S eingesetzt werden.

$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(x) \cdot (x)}{(c_0 - x)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Dieses vereinfachte Vorgehenskonzept soll nun auf das eingangs behandelte Rechenbeispiel angewendet werden, um nachher die beiden Resultate - das erste *mit* Berücksichtigung der Autoprotolyse und das nun folgende *ohne* Berücksichtigung der Autoprotolyse - miteinander vergleichen zu können: Die **Anfangskonzentration** c_0 der *einprotonigen, schwachen Säure* Essigsäure soll also wiederum 0.01 mol/l betragen.

Beim Lösen der nun vorliegenden quadratischen Gleichung mit der gesuchten unbekanntem Variable x leistet der Taschencomputer mit seiner «SOLVE» Funktion wichtige Dienste:

Gesucht ist:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_S = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Essigsäure, } K_S = 1.74 \cdot 10^{-5})$$

Anwendung der «SOLVE» Funktion:

$$c_0 = 0.01 \text{ mol/l, somit:}$$

$$\text{solve}(x^2 / (0.01 - x) = 1.74 \cdot 10^{-5}, x);$$

Resultat:

$$> x = 0.0004085237889, -0.0004259237889$$

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x > 0$ sein muss.

$$> \text{Die gesuchte Konzentration beträgt } [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.00040852 \text{ mol/l}.$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{3.39}.$$

$$> \text{Der pOH-Wert der sauren Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ berechnet werden. Er beträgt } \text{pOH} = 14 - 3.39 = \mathbf{10.61}.$$

$$\text{Aus dem pOH-Wert lässt sich die OH}^- \text{-Konzentration ermitteln: } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}.$$

Vergleich der beiden Resultate:

Es zeigt sich *kein Unterschied* zwischen den beiden pH-Werten bzw. pOH-Werten.

Analog vereinfacht sich das Vorgehen zur Berechnung von pOH-Werten wässriger Lösungen **schwacher Basen**. Da sich die Gesamtkonzentration der OH⁻-Ionen durch den Beitrag der OH⁻-Ionen aus der Autoprotolyse nur unmerklich ändert, kann auf eine Kopplung des Dissoziations-Gleichgewichts der schwachen Base mit dem Autoprotolyse-Gleichgewicht *verzichtet* werden. Für die Berechnung der gesuchten OH⁻-Gesamtkonzentration genügt nunmehr *eine einzige* quadratische Gleichung, welche sich aus *Schema 3.4* ableitet:

Schema 3.4 *Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B ...*
... ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers

Konzentrationen in mol/l ...	B	+	H ₂ O	↔	HB ⁺	+	OH ⁻
(1) Anfangskonzentrationen	c ₀		konstant		0		0
(2) durch Dissoziation bedingte Konzentrationsänderungen	- x				+ x		+ x
(3) Dissoziations-Gleichgewicht	c ₀ - x		konstant		x		x

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = K_B \quad (K_B = \text{Basenkonstante der entsprechenden Base})$$

Die nun vorliegende quadratische Gleichung kann mit Hilfe der «SOLVE» Funktion nach x aufgelöst werden. Die gesuchte OH⁻-Gesamtkonzentration beträgt [OH⁻] = x mol/l. Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei auch hier nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da [OH⁻] = x > 0 sein muss.

- > Der **pOH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit pOH = -log [OH⁻].
- > Der **pH-Wert** der alkalischen Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung pH + pOH = 14 berechnet werden. Aus dem pH-Wert lässt sich die H₃O⁺-Konzentration ermitteln: [H₃O⁺] = 10^{-pH}.

Die Anwendung des soeben vorgestellten *vereinfachten* Vorgehenskonzepts ist jedoch *nicht* allgemeingültig. Bei der Entscheidung über Anwendung oder Nichtanwendung des vereinfachten Vorgehenskonzepts spielt die *Grösse der Säurekonstante* K_S der betreffenden schwachen Säure bzw. die *Grösse der Basenkonstante* K_B der betreffenden schwachen Base eine wichtige Rolle:

Bei den *stärkeren schwachen Säuren* - als solche sollen alle schwachen Säuren mit einer Säurekonstante $K_S \geq 1.00 \cdot 10^{-5}$ gelten - nimmt der Beitrag an H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der schwachen Säure von $c_0 < 10^{-6}$ mol/l Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert. Bei diesen Säuren kann deshalb in der Regel auf die Berücksichtigung der Autoprotolyse verzichtet werden. **Das vereinfachte Vorgehenskonzept findet hier eine sinnvolle Anwendung.**

Bei den *schwächeren* schwachen Säuren mit einer Säurekonstante $K_S < 1.00 \cdot 10^{-5}$ kann der Beitrag an H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse auch schon bei höheren, in der Praxis häufig anzutreffenden Anfangskonzentrationen der schwachen Säure Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nehmen. **Bei diesen Säuren sollte vorsichtshalber auf eine Anwendung des vereinfachten Vorgehenskonzepts verzichtet werden.**

Bei den *stärkeren schwachen Basen* - als solche sollen alle schwachen Basen mit einer Basenkonstante $K_B \geq 1.00 \cdot 10^{-5}$ gelten - nimmt der Beitrag an OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der schwachen Base von $c_0 < 10^{-6}$ mol/l Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert. Bei diesen Basen kann deshalb in der Regel auf die Berücksichtigung der Autoprotolyse verzichtet werden. **Das vereinfachte Vorgehenskonzept findet hier eine sinnvolle Anwendung.**

Bei den *schwächeren* schwachen Basen mit einer Basenkonstante $K_B < 1.00 \cdot 10^{-5}$ kann der Beitrag an OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse auch schon bei höheren, in der Praxis häufig anzutreffenden Anfangskonzentrationen der schwachen Base Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nehmen. **Bei diesen Basen sollte vorsichtshalber auf eine Anwendung des vereinfachten Vorgehenskonzepts verzichtet werden.**

1 Weitere Kontrollaufgaben zu Kapitel 3

Überlegen Sie bei jeder Aufgabe zuerst, ob die Anwendung des vereinfachten Vorgehenskonzepts sinnvoll ist.

- 4) 0.002 mol der *einprotonigen, schwachen Säure* Chloressigsäure (CH_2ClCOOH , $K_S = 1.41 \cdot 10^{-3}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 500 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Wichtig:

Die **Anfangskonzentration c_0** der zugegebenen schwachen Säure muss *immer* zuerst in die Einheit " mol/ℓ " umgerechnet werden.

- 5) 0.01 mol des gut wasserlöslichen Salzes Kaliumcyanid (CN^- , $K_B = 2.04 \cdot 10^{-5}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 ℓ verdünnt. Die Lösung weist also eine Anfangskonzentration der Base CN^- von $c_0 = 0.01$ mol/ℓ auf; die ebenfalls in der Lösung vorhandenen 0.01 mol Kalium-Ionen haben keinen Einfluss auf den pH-Wert.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

- 6) 0.05 mol des gut wasserlöslichen Salzes Ammoniumchlorid (NH_4^+ , $K_S = 6.17 \cdot 10^{-10}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 ℓ verdünnt. Die Lösung weist also eine Anfangskonzentration der Säure NH_4^+ von $c_0 = 0.05$ mol/ℓ auf; die ebenfalls in der Lösung vorhandenen Chlorid-Ionen haben keinen Einfluss auf den pH-Wert.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

- 7) 0.02 mol des gut wasserlöslichen Salzes Natriumacetat (CH_3COO^- , $K_B = 5.75 \cdot 10^{-10}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 500 ml verdünnt.

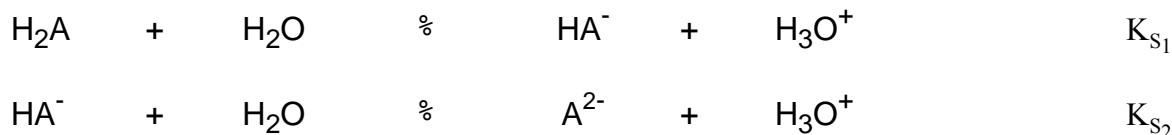
Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Additum

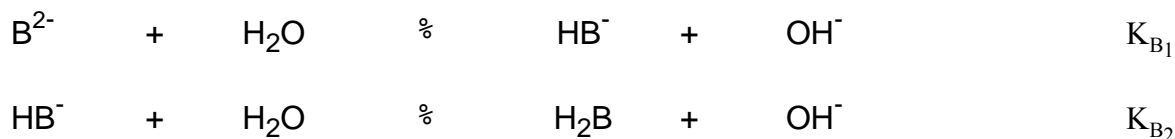
4. Wässrige Lösungen mehrprotoniger Säuren und Basen

Ziel dieses Kapitels ist es, eine weitere Anwendungsmöglichkeit des bisher erlernten Vorgehenskonzepts vorzustellen. Die Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen mehrprotoniger Säuren und Basen gelingt mit Hilfe dieses Konzepts auf relativ einfache Weise.

Im Unterschied zu einer *ein*protonigen Säure stellen sich in der wässrigen Lösung einer *mehr*protonigen Säure *mehrere* Dissoziations-Gleichgewichte ein: Bei einer *n*-protonigen Säure sind dies *n* Gleichgewichte, welche durch die entsprechenden Säurekonstanten K_{S_1} , K_{S_2} , ... K_{S_n} beschrieben werden ($K_{S_1} > K_{S_2} > \dots > K_{S_n}$). Für z.B. $n = 2$, d.h. im Falle einer zweiprotonigen Säure, müssen somit zwei Dissoziations-Gleichgewichte formuliert werden:



Analog müssen für eine zweiprotonige Base ebenfalls zwei Dissoziations-Gleichgewichte formuliert werden, welche durch die entsprechenden Basenkonstanten beschrieben werden:



Sowohl in der wässrigen Lösung einer *n*-protonigen Säure als auch in derjenigen einer *n*-protonigen Base stellen sich *zusätzlich* zum Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers also *n* weitere Gleichgewichte - die *Dissoziations-Gleichgewichte der n-protonigen Säure* bzw. die *Dissoziations-Gleichgewichte der n-protonigen Base* - ein. Die Dissoziationen der *n*-protonigen Säure bzw. Base lassen H_3O^+ -Ionen bzw. OH^- -Ionen in bedeutenden Konzentrationen entstehen und beeinflussen dadurch das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers. Umgekehrt beeinflusst die Autoprotolyse die Dissoziations-Gleichgewichte der *n*-protonigen Säure bzw. Base. Zudem beeinflussen sich die *n* Dissoziations-Gleichgewichte auch *gegenseitig*, wie das nun folgende Rechenbeispiel zeigt:

Die **Anfangskonzentration** c_0 der *zweiprotonigen Säure* Oxalsäure ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, $K_{S_1} = 5.9 \cdot 10^{-2}$, $K_{S_2} = 6.4 \cdot 10^{-5}$) soll 0.01 mol/l betragen, d.h. 0.01 mol Oxalsäure werden in demineralisiertem Wasser gelöst und die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.

Die Anfangskonzentration c_0 ist in *Schema 4.1* aufgeführt. Die 1. Dissoziation der Oxalsäure H_2A führt zur Bildung von einer vorläufig noch unbekanntem Konzentration an H_3O^+ -Ionen, welche mit $x \text{ mol/l}$ bezeichnet werden soll. Wenn $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen entstehen, müssen gleichzeitig auch $x \text{ mol/l}$ HA^- -Ionen entstehen, weil die Dissoziation eines Oxalsäure-Moleküls H_2A je ein H_3O^+ -Ion und HA^- -Ion erzeugt. Die Konzentration der Oxalsäure-Moleküle H_2A nimmt dabei um $x \text{ mol/l}$ ab: Vgl. *Schema 4.1*.

Schema 4.1

*1. Dissoziations-Gleichgewicht einer zweiprotonigen Säure H_2A ...
... vorerst ohne jegliche Kopplung mit weiteren Gleichgewichten*

Konzentrationen in mol/l ...	H_2A	+	H_2O	↔	HA^-	+	H_3O^+
1. Dissoziations-Gleichgewicht	$c_0 - x$		konstant		x		x

Die 1. Dissoziation der Oxalsäure führt zur Bildung von $x \text{ mol/l}$ HA^- -Ionen und $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen: Sowohl die HA^- -Ionen als auch die H_3O^+ -Ionen sind Teilchen, *die auch im 2. Dissoziations-Gleichgewicht vorkommen. Diese durch die 1. Dissoziation entstandenen Teilchen müssen deshalb in der Beschreibung des 2. Dissoziations-Gleichgewichts unbedingt berücksichtigt werden.*

Durch die 1. Dissoziation entstehen ja die $x \text{ mol/l}$ HA^- -Ionen, deren Vorhandensein die 2. Dissoziation überhaupt erst ermöglichen. Gleichzeitig entstehen durch die 1. Dissoziation $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen, welche ebenfalls Einfluss auf das 2. Dissoziations-Gleichgewicht ausüben, indem sie die Entstehung von weiteren H_3O^+ -Ionen durch die 2. Dissoziation - die Dissoziation von HA^- -Ionen - im Sinne des **Prinzips von Le Chätelier** erschweren.

Aus diesen Gründen müssen die $x \text{ mol/l}$ HA^- -Ionen und die $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen in *Schema 4.2*, welches das 2. Dissoziations-Gleichgewicht beschreibt, zunächst als "Übertrag aus dem 1. Dissoziations-Gleichgewicht" berücksichtigt werden: Vgl. *Zeile (1)* in *Schema 4.2*.

Schema 4.2

2. Dissoziations-Gleichgewicht einer zweiprotonigen Säure H_2A ...
... vorerst nur mit dem 1. Dissoziations-Gleichgewicht gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	%	A^{2-}	+	H_3O^+
(1) Übertrag aus dem 1. Dissoziations-Gleichgewicht	x		konstant		0		x
(2) durch 2. Dissoziation bedingte Konzentrationsänderungen	- y				+ y		+ y
(3) 2. Dissoziations-Gleichgewicht	x - y		konstant		y		x + y

Die 1. und die 2. Dissoziation der Oxalsäure führen zusammen zur Bildung von $x + y$ mol/l H_3O^+ -Ionen: Das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers wird also mit insgesamt $x + y$ mol/l H_3O^+ -Ionen gestört. Die **Störung** durch diese **zusätzlichen H_3O^+ -Ionen** wird in *Schema 4.3 A*, welches das Autoprotolyse-Gleichgewicht beschreibt, in *Zeile (2)* mit "**x**" und in *Zeile (3)* mit "**y**" gekennzeichnet:

Schema 4.3 A

Autoprotolyse-Gleichgewicht ...
... mit beiden Dissoziations-Gleichgewichten gekoppelt

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	%	OH^-	+	H_3O^+
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht			konstant		z		z
(2) Zusätzliche H_3O^+ aus der 1. Dissoziation							+ x
(3) Zusätzliche H_3O^+ aus der 2. Dissoziation							+ y
(4) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand			konstant		z		z + x + y

Als Folge der Störung stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Autoprotolyse ein: Die Variablen in Zeile (4) des Schemas 4.3 A beziehen sich auf die Autoprotolyse im neuen Gleichgewichtszustand und werden deshalb mit einer neuen Farbe geschrieben.

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun $z + x + y$ und für die OH^- -Konzentration z gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_{W} eingesetzt werden. Vgl. dazu Schema 4.3 A, Zeile (4). Durch das Einsetzen von " $z + x + y$ " und " z " in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_{W} entsteht eine erste quadratische Gleichung:

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x + y \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_{\text{W}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (z + x + y) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Selbstverständlich kann diese quadratische Gleichung nicht aufgelöst werden, da drei unbekannte Variablen aber nur eine Gleichung vorliegen: Zwei weitere Gleichungen für die drei unbekannt Variablen z , x und y fehlen. Die nachfolgend beschriebene Kopplung der beiden Dissoziations-Gleichgewichte der zweiprotonigen Oxalsäure mit dem Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers liefert diese zwei Gleichungen:

Die 1. und 2. Dissoziation der Oxalsäure lassen $x + y$ mol/l H_3O^+ -Ionen entstehen und beeinflussen dadurch das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers: Diese H_3O^+ -Ionen wurden als Störung mit " $+ x$ " und " $+ y$ " in Zeile (2) bzw. Zeile (3) des Schemas 4.3 A berücksichtigt. Umgekehrt erzeugt aber auch die Autoprotolyse H_3O^+ -Ionen und beeinflusst dadurch sowohl das 1. als auch das 2. Dissoziations-Gleichgewicht der Oxalsäure. Die durch die Autoprotolyse erzeugten z mol/l H_3O^+ -Ionen können nun als Störung des 1. und 2. Dissoziations-Gleichgewichts der Oxalsäure betrachtet werden und mit " $+ z$ " in Zeile (3) von Schema 4.3 B und Zeile (3) von Schema 4.3 C eingetragen werden. Die Berücksichtigung der Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers durch die beiden Dissoziations-Gleichgewichte der Oxalsäure und die gleichzeitige Berücksichtigung der Störung der Dissoziations-Gleichgewichte der Oxalsäure durch die Autoprotolyse des Wassers kommt einer Kopplung der drei Gleichgewichte gleich.

Bei der Erstellung des Schemas 4.3 B wurde nicht nur die durch die Autoprotolyse bedingte Störung " $+ z$ " berücksichtigt, sondern auch die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchgeführte Kopplung mit dem 2. Dissoziations-Gleichgewicht der Oxalsäure vollzogen: In Zeile (2) des Schemas 4.3 B wurde " $- y$ " eingetragen, da die 2. Dissoziation der Oxalsäure die von der 1. Dissoziation erzeugten HA^- -Ionen wieder verbraucht. Zudem wurde in Zeile (2) des Schemas 4.3 B " $+ y$ " eingetragen, da die 2. Dissoziation der Oxalsäure zusätzliche H_3O^+ -Ionen erzeugt.

Schema 4.3 B

1. Dissoziations-Gleichgewicht einer zweiprotonigen Säure H_2A ...
 ... mit dem 2. Dissoziations-Gleichgewicht gekoppelt
 ... mit der Autoprotolyse des Wassers gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	H_2A	+	H_2O	%	HA^-	+	H_3O^+
(1) 1. Dissoziations-Gleichgewicht	$C_0 - X$		konstant		X		X
(2) durch 2. Dissoziation bedingte Konzentrationsänderungen					- y		+ y
(3) Störung: Zusätzliche H_3O^+ bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ Z
(4) 1. Dissoziations-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	$C_0 - X$		konstant		X - y		X + y + Z

Schema 4.3 C

2. Dissoziations-Gleichgewicht einer zweiprotonigen Säure H_2A ...
 ... mit dem 1. Dissoziations-Gleichgewicht gekoppelt
 ... mit der Autoprotolyse des Wassers gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	%	A^{2-}	+	H_3O^+
(1) Übertrag aus dem 1. Dissoziations-Gleichgewicht	X		konstant		0		X
(2) durch 2. Dissoziation bedingte Konzentrationsänderungen	- y				+ y		+ y
(3) Störung: Zusätzliche H_3O^+ bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ Z
(4) 2. Dissoziations-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	X - y		konstant		y		X + y + Z

Als Folge der Störung stellen sich neue Gleichgewichtszustände der beiden Dissoziations-Gleichgewichte ein: Die **Variablen x, y und z** in den **Zeilen (4)** der **Schemata 4.3 B und C** beziehen sich auf die Dissoziations-Gleichgewichte im **neuen Gleichgewichtszustand** und werden deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Die **Zeilen (4)** der **Schemata 4.3 A, B und C** beschreiben die wässrige Lösung der zweiprotonigen Oxalsäure *vollständig*. Bevor nun aber die drei dazugehörigen quadratischen Gleichungen erstellt werden, empfiehlt es sich zu überprüfen, ob die unbekannt Variablen x, y und z korrekt gesetzt wurden.

Kontrolle:

Für die Konzentration ein und derselben Teilchenart darf in allen drei Gleichgewichten, welche durch die Zeilen (4) der Schemata 4.3 A, B und C beschrieben werden, immer nur dasselbe Variablenset stehen!

- > Die H_3O^+ -Konzentration kommt als einzige Konzentration *in allen drei Gleichgewichten* vor. Für die H_3O^+ -Konzentration steht *in allen drei Gleichgewichten* immer **dasselbe Variablenset**, nämlich "**x + y + z**": *Kontrolle i.O.* .
- > Die HA^- -Konzentration kommt *in zwei Gleichgewichten* vor. Für $[\text{HA}^-]$ steht in *beiden* Gleichgewichten **dasselbe Variablenset**, nämlich "**x - y**": *Kontrolle i.O.* .
Die verbleibenden Konzentrationen $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$ und $[\text{OH}^-]$ sind nur *ein einziges Mal* aufgeführt.

Für die gesuchte H_3O^+ -Konzentration muss nun **x + y + z** und für die OH^- -Konzentration **z** gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w eingesetzt werden. Vgl. dazu **Schema 4.3 A, Zeile (4)**. Durch das Einsetzen von "**z + x + y**" und "**z**" in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w entsteht die **erste quadratische Gleichung**:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (x + y + z)$$

Für die H_3O^+ -Konzentration muss wiederum **x + y + z**, für die HA^- -Ionen-Konzentration **x - y** und für die Konzentration der undissoziierten Oxalsäure-Moleküle $c_0 - x$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Säurekonstante K_{S1} eingesetzt werden. Vgl. dazu **Schema 4.3 B, Zeile (4)**. Durch das Einsetzen von "**x + y + z**", "**x - y**" und "**c₀ - x**" in den Ausdruck für die Säurekonstante K_{S1} der Oxalsäure entsteht die **zweite quadratische Gleichung**:

$$K_{S1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{(x - y) \cdot (x + y + z)}{(c_0 - x)}$$

Um die **dritte quadratische Gleichung** zu erhalten, muss für die H_3O^+ -Konzentration wiederum $x + y + z$, für die A^{2-} -Ionen-Konzentration y und für die Konzentration der HA^- -Ionen $x - y$ gesetzt werden (vgl. dazu *Schema 4.3 C, Zeile (4)*) und in den Ausdruck für die Säurekonstante K_{S_2} eingesetzt werden:

$$K_{\text{S}_2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{y \cdot (x + y + z)}{(x - y)}$$

Auch das nun vorliegende *Gleichungssystem*, welches aus *drei quadratischen Gleichungen* mit den gesuchten Variablen x , y und z besteht, kann der Taschencomputer mit seiner «SOLVE» Funktion lösen:

Zur Berechnung des pH-Wertes bzw. des pOH-Wertes der wässrigen Lösung sind gesucht:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z$$

Die drei quadratischen Gleichungen lauten:

$$K_{\text{W}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = z \cdot (x + y + z) = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\text{S}_1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{(x - y) \cdot (x + y + z)}{(c_0 - x)} = 5.9 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Oxalsäure, } K_{\text{S}_1} = 5.9 \cdot 10^{-2})$$

$$K_{\text{S}_2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{y \cdot (x + y + z)}{(x - y)} = 6.4 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Oxalsäure, } K_{\text{S}_2} = 6.4 \cdot 10^{-5})$$

Anwendung der «SOLVE» Funktion:

$c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$, somit:

$$\begin{aligned} &\text{solve} (\{ \\ & z \cdot (x + y + z) = 1.0 \cdot 10^{(-14)}, \\ & (x - y) \cdot (x + y + z) / (0.01 - x) = 5.9 \cdot 10^{(-2)}, \\ & y \cdot (x + y + z) / (x - y) = 6.4 \cdot 10^{(-5)} \\ & \} , \{x, y, z\}); \end{aligned}$$

Resultat:

$$> x = 0.008713269673, y = 0.00006308000018, z = 0.1139425886 \cdot 10^{-11}$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt vier Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen, bzw. $x > 0$, $y > 0$ und $z > 0$ sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z = 0.008713 + 0.000063 + 0.1139 \cdot 10^{-11} = 0.008776 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 0.1139 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.06} .$$

$$> \text{Der pOH-Wert beträgt } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{11.94} .$$

$$\text{Kontrolle: } \text{pH} + \text{pOH} = 2.06 + 11.94 = 14 \text{ i.O.}$$

Mit Hilfe der Lösungen für die Variablen x , y und z können nun auch die Konzentrationen aller andern in der wässrigen Lösung vorhandenen Teilchen ohne grossen Aufwand berechnet werden:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \dot{=} \quad \text{Zeile (4) von Schema 4.3 A, B und C: } [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z$$

$$[\text{OH}^-] \quad \dot{=} \quad \text{Zeile (4) von Schema 4.3 A: } [\text{OH}^-] = z$$

$$[\text{H}_2\text{A}] \quad \dot{=} \quad \text{Zeile (4) von Schema 4.3 B: } [\text{H}_2\text{A}] = c_0 - x$$

$$[\text{HA}^-] \quad \dot{=} \quad \text{Zeile (4) von Schema 4.3 B und C: } [\text{HA}^-] = x - y$$

$$[\text{A}^{2-}] \quad \dot{=} \quad \text{Zeile (4) von Schema 4.3 C: } [\text{A}^{2-}] = y$$

$$c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$$

$$> x = 0.008713269673, y = 0.00006308000018, z = 0.1139425886 \cdot 10^{-11}$$

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z = 0.008776 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 0.1139 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$> [\text{H}_2\text{A}] = c_0 - x = 0.001287 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{HA}^-] = x - y = 0.008650 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{A}^{2-}] = y = 0.000063 \text{ mol/l}$$

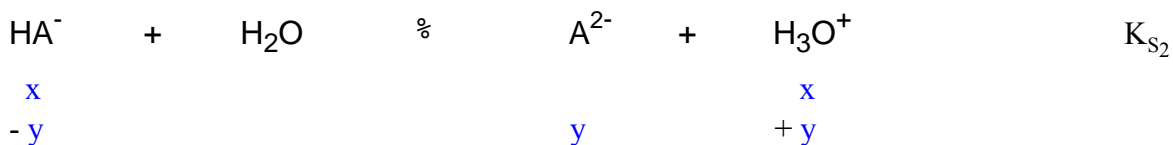
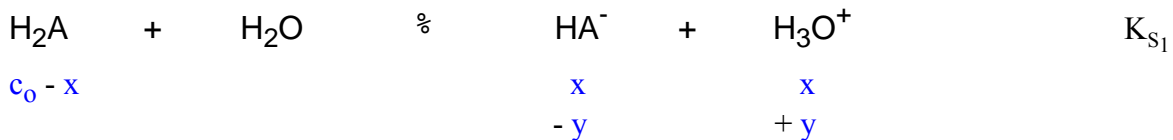
Kurze Interpretation des Resultats:

Die in der wässrigen Oxalsäure-Lösung vorhandenen H_3O^+ -Ionen stammen hauptsächlich vom 1. Dissoziations-Gleichgewicht: Das 2. Dissoziations-Gleichgewicht steuert nur sehr wenige H_3O^+ -Ionen zur H_3O^+ -Gesamtkonzentration bei, nämlich " $+ y$ " = $+ 0.000063 \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen. Die H_3O^+ -Gesamtkonzentration und die HA^- -Konzentration weisen deshalb vergleichbare Werte auf.

Wie auch schon bei der Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen schwacher Säuren in Kapitel 3 dieses Leitprogramms, kann bei der Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen mehrprotoniger Säuren *das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers unter bestimmten Voraussetzungen vernachlässigt werden*: Bei der Entscheidung über eine Berücksichtigung oder Nichtberücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers spielt die *Grösse der 1. Säurekonstante K_{S1}* der betreffenden mehrprotonigen Säure eine wichtige Rolle:

Bei den *stärkeren* mehrprotonigen Säuren - als solche sollen alle mehrprotonigen Säuren mit einer 1. Säurekonstante $K_{S1} \geq 1.00 \cdot 10^{-5}$ gelten - nimmt der Beitrag an H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der Säure von $c_0 < 10^{-6}$ mol/l Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert. **Bei diesen mehrprotonigen Säuren kann deshalb in der Regel auf die Berücksichtigung der Autoprotolyse verzichtet werden.** Bei den *schwächeren* mehrprotonigen Säuren mit einer 1. Säurekonstante $K_{S1} < 1.00 \cdot 10^{-5}$ kann der Beitrag an H_3O^+ -Ionen aus der Autoprotolyse auch schon bei höheren, in der Praxis häufig anzutreffenden Anfangskonzentrationen der Säure Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nehmen. **Bei diesen mehrprotonigen Säuren sollte die Autoprotolyse vorsichtshalber berücksichtigt werden.**

Eine Nichtberücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers führt zu einem *vereinfachten Vorgehenskonzept* und im Fall der zweiprotonigen Oxalsäure zu nur **zwei quadratischen Gleichungen** mit den unbekannt Variablen x und y:



$$K_{S1} = \frac{[\text{HA}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{(x - y) \cdot (x + y)}{(c_0 - x)} = 5.9 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Oxalsäure, } K_{S1} = 5.9 \cdot 10^{-2})$$

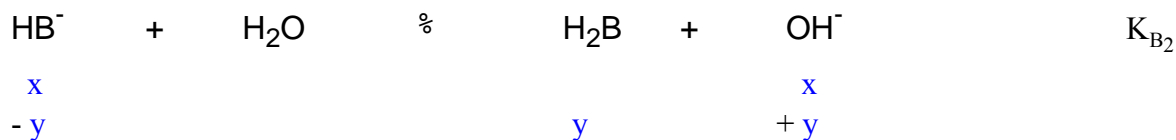
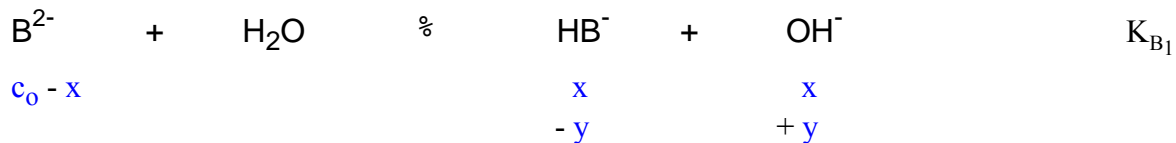
$$K_{S2} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{y \cdot (x + y)}{(x - y)} = 6.4 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Oxalsäure, } K_{S2} = 6.4 \cdot 10^{-5})$$

Bemerkung zur Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen mehrprotoniger Basen:

Das in diesem Kapitel kennengelernte Vorgehenskonzept zur Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen mehrprotoniger Säuren kann auf die Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen **mehrprotoniger Basen** übertragen werden: Bei der Entscheidung über eine Berücksichtigung oder Nichtberücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers spielt hier die *Grösse der 1. Basenkonstante* K_{B1} der betreffenden mehrprotonigen Base eine wichtige Rolle:

Bei den *stärkeren* mehrprotonigen Basen - als solche sollen alle mehrprotonigen Basen mit einer 1. Basenkonstante $K_{B1} \geq 1.00 \cdot 10^{-5}$ gelten - nimmt der Beitrag an OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der Base von $c_0 < 10^{-6} \text{ mol/l}$ Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert. **Bei diesen mehrprotonigen Basen kann deshalb in der Regel auf die Berücksichtigung der Autoprotolyse verzichtet werden.** Bei den *schwächeren* mehrprotonigen Basen mit einer 1. Basenkonstante $K_{B1} < 1.00 \cdot 10^{-5}$ kann der Beitrag an OH^- -Ionen aus der Autoprotolyse auch schon bei höheren, in der Praxis häufig anzutreffenden Anfangskonzentrationen der Base Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nehmen. **Bei diesen mehrprotonigen Basen sollte die Autoprotolyse vorsichtshalber berücksichtigt werden.**

Eine Nichtberücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers führt auch bei mehrprotonigen Basen zu einem vereinfachten Vorgehenskonzept. Im Fall einer zweiprotonigen Base entstehen dann **zwei quadratische Gleichungen** mit den unbekannt Variablen x und y :



$$K_{B1} = \frac{[\text{HB}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}^{2-}]} = \frac{(x - y) \cdot (x + y)}{(c_0 - x)} = K_{B1}$$

$$K_{B2} = \frac{[\text{H}_2\text{B}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HB}^-]} = \frac{y \cdot (x + y)}{(x - y)} = K_{B2}$$

1 Kontrollaufgaben zu Kapitel 4

- 1) Die **Anfangskonzentration** c_0 der *zweiprotonigen Säure* Oxalsäure ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, $K_{S_1} = 5.9 \cdot 10^{-2}$, $K_{S_2} = 6.4 \cdot 10^{-5}$) soll wiederum 0.01 mol/l betragen, d.h. 0.01 mol Oxalsäure werden in demineralisiertem Wasser gelöst und die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt.

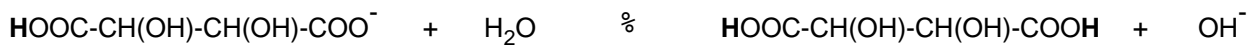
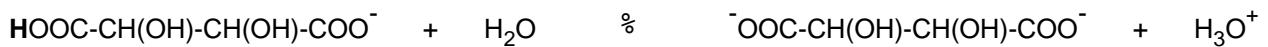
Führen Sie die Berechnung der **H_3O^+ -Konzentration** diesmal *ohne* Berücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers durch: Rechnen Sie also mit Hilfe nur zweier quadratischer Gleichungen, welche durch die Anwendung des *vereinfachten Vorgehenskonzept* entstehen:

Berechnen Sie die **H_3O^+ -Konzentration** und den **pH-Wert** der Lösung und vergleichen Sie Ihre Resultate mit der im theoretischen Teil dieses Kapitels durchgeführten pH-Berechnung einer 0.01 M Oxalsäure-Lösung, bei welcher das Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers *berücksichtigt* wurde.

- 2) 0.025 mol des gut wasserlöslichen Salzes Natriumcarbonat (CO_3^{2-} , $K_{B_1} = 2.51 \cdot 10^{-4}$ und $K_{B_2} = 2.88 \cdot 10^{-8}$) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt. Die Lösung weist also eine Anfangskonzentration der Base CO_3^{2-} von $c_0 = 0.025 \text{ mol/l}$ auf; die ebenfalls in der Lösung vorhandenen Natrium-Ionen haben keinen Einfluss auf den pH-Wert.
- a) Entscheiden Sie, ob im hier vorliegenden Fall das Autoprotolyse-Gleichgewicht berücksichtigt werden muss.
- b) Welche **OH^- -Konzentration** und welchen **pOH-Wert** weist die entstandene Lösung auf?
- c) Berechnen Sie die folgenden **Gleichgewichtskonzentrationen**: $[\text{CO}_3^{2-}]$ und $[\text{HCO}_3^-]$.

5. Wässrige Lösungen amphoterer Stoffe

Das letzte Kapitel dieses Leitprogramms widmet sich der Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen amphoterer Stoffe. Amphotere Stoffe enthalten Teilchen, die in wässriger Lösung sowohl *als Säure* als auch *als Base* agieren (*amphoter* von griech.: amphoterōs = beiderlei). So weist z.B. die wässrige Lösung des Salzes Natriumhydrogentartrat Hydrogentartrat-Ionen auf, welche gegenüber den Wasser-Molekülen die Funktion der Säure aber auch diejenige der Base übernehmen:



In der Folge soll das amphotere Teilchen allgemein mit HA^- abgekürzt werden. In der wässrigen Lösung eines *amphoteren* Stoffes stellen sich grundsätzlich *zwei* Dissoziations-Gleichgewichte ein, wobei das eine Gleichgewicht (I) durch die *Säurekonstante* $K_{\text{S}_{\text{HA}^-}}$ und das andere Gleichgewicht (II) durch die *Basenkonstante* $K_{\text{B}_{\text{HA}^-}}$ beschrieben wird:

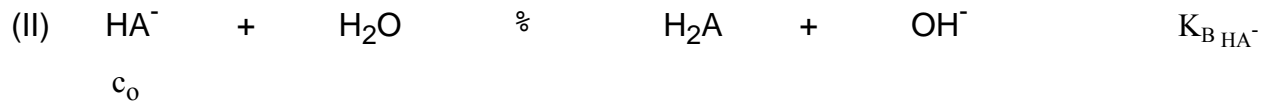
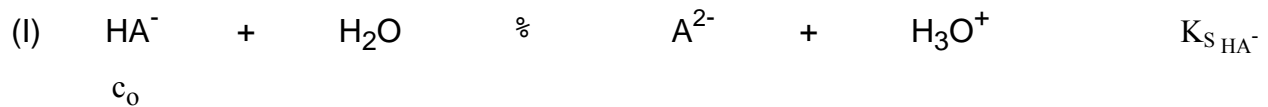


In der wässrigen Lösung eines amphoteren Stoffes stellen sich also *zusätzlich* zum Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers *zwei* weitere Gleichgewichte ein. Da die HA^- -Teilchen in wässriger Lösung sowohl *als Säure* als auch *als Base* agieren, entstehen sowohl H_3O^+ -Ionen als auch OH^- -Ionen, welche *beide* das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers beeinflussen. Umgekehrt beeinflusst die Autoprotolyse die beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II). Bei der Beschreibung der wässrigen Lösung eines amphoteren Stoffes müssen also insgesamt drei Gleichgewichte berücksichtigt werden:



1 Aufgabe

Mit den in den **Kapiteln 1 bis 4** gemachten Erfahrungen und den soeben erhaltenen Informationen gelingt es Ihnen vielleicht bereits jetzt, die drei Gleichgewichte (I), (II) und (III) miteinander zu verknüpfen: Gehen Sie dabei von der Anfangskonzentration c_0 des amphoteren Teilchens HA^- aus und setzen Sie die unbekannt Variablen x , y und z . **Leiten Sie danach die dazugehörigen drei quadratischen Gleichungen her.**



Falls Sie sich noch zu unsicher fühlen oder falls es Ihnen nicht gelingen sollte, die drei Gleichgewichte miteinander zu verknüpfen, so können Sie *einfach weiterlesen*: Die Verknüpfung der Gleichgewichte wird nämlich im nun folgenden Teil dieses Kapitels detailliert erläutert.

Die Verknüpfung der drei Gleichgewichte (I), (II) und (III) soll nun detailliert erläutert werden. Die Anfangskonzentration c_0 des amphoteren Teilchens HA^- wird ein *erstes* Mal in *Schema 5.1* aufgeführt: *Schema 5.1* beschreibt das amphotere Teilchen in seiner Funktion *als Säure*. Die Dissoziation der HA^- -Teilchen führt hier zur Bildung von einer vorläufig noch unbekanntem Konzentration an H_3O^+ -Ionen, welche mit x mol/l bezeichnet werden soll. Wenn x mol/l H_3O^+ -Ionen entstehen, müssen gleichzeitig auch x mol/l A^{2-} -Teilchen entstehen, weil die Dissoziation eines HA^- -Teilchens je ein H_3O^+ -Ion und A^{2-} -Teilchen erzeugt. Die Konzentration der HA^- -Teilchen nimmt dabei um x mol/l ab:

Schema 5.1 Gleichgewicht (I): Das amphotere Teilchen HA^- agiert als Säure ...
... vorerst ohne jegliche Kopplung mit weiteren Gleichgewichten

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	↔	A^{2-}	+	H_3O^+
Dissoziations-Gleichgewicht (I)	$c_0 - x$		konstant		x		x

Ein *zweites* Mal wird die Anfangskonzentration c_0 des amphoteren Teilchens HA^- in *Schema 5.2* aufgeführt: *Schema 5.2* beschreibt das amphotere Teilchen in seiner Funktion *als Base*. Hier entsteht eine vorläufig noch unbekanntem Konzentration an OH^- -Ionen, welche mit y mol/l bezeichnet werden soll. Wenn y mol/l OH^- -Ionen entstehen, müssen gleichzeitig auch y mol/l H_2A -Teilchen entstehen, weil die Reaktion eines HA^- -Teilchens mit einem Wasser-Molekül je ein OH^- -Ion und H_2A -Teilchen erzeugt. Die Konzentration der HA^- -Teilchen nimmt dabei um y mol/l ab:

Schema 5.2 Gleichgewicht (II): Das amphotere Teilchen HA^- agiert als Base ...
... vorerst ohne jegliche Kopplung mit weiteren Gleichgewichten

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	↔	H_2A	+	OH^-
Dissoziations-Gleichgewicht (II)	$c_0 - y$		konstant		y		y

Die Dissoziation der HA^- -Teilchen führt in *Schema 5.1* zur Bildung von $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen. In ihrer Funktion als Base liefern die HA^- -Teilchen in *Schema 5.2* $y \text{ mol/l}$ OH^- -Ionen. Das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers wird also einerseits mit $x \text{ mol/l}$ H_3O^+ -Ionen und andererseits mit $y \text{ mol/l}$ OH^- -Ionen gestört. Die **Störung** durch diese **H_3O^+ -Ionen** und **OH^- -Ionen** wird in *Schema 5.3 A*, welches das Autoprotolyse-Gleichgewicht beschreibt, in *Zeile (2)* mit " $+ x$ " und in *Zeile (3)* mit " $+ y$ " gekennzeichnet:

Schema 5.3 A

*Autoprotolyse-Gleichgewicht ...
... mit den Gleichgewichten (I) und (II) gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	↔	OH^-	+	H_3O^+
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht		konstant			z		z
(2) Zusätzliche H_3O^+ aus Gleichgewicht (I)							$+ x$
(3) Zusätzliche OH^- aus Gleichgewicht (II)					$+ y$		
(4) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand		konstant			$z + y$		$z + x$

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun $z + x$ und für die OH^- -Gesamtkonzentration $z + y$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w eingesetzt werden. Vgl. dazu *Schema 5.3 A*, *Zeile (4)*. Durch das Einsetzen von " $z + x$ " und " $z + y$ " in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w entsteht eine erste quadratische Gleichung:

Gesucht sind:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x \quad \text{und} \quad [\text{OH}^-] = z + y$$

Die quadratische Gleichung lautet:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = (z + x) \cdot (z + y) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Selbstverständlich kann diese quadratische Gleichung nicht aufgelöst werden, da *drei* unbekannte Variablen aber nur *eine* Gleichung vorliegen: Zwei *weitere* Gleichungen fehlen. Die nachfolgend beschriebene *Kopplung* der beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) mit dem Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers und die *Kopplung* der beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) untereinander liefern diese zwei Gleichungen:

Die Dissoziation der HA^- -Teilchen führt in *Schema 5.1* zur Bildung von $x \text{ mol/l H}_3\text{O}^+$ -Ionen. In ihrer Funktion als Base liefern die HA^- -Teilchen in *Schema 5.2* $y \text{ mol/l OH}^-$ -Ionen. Das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers wird also einerseits mit $x \text{ mol/l H}_3\text{O}^+$ -Ionen und andererseits mit $y \text{ mol/l OH}^-$ -Ionen gestört.

Umgekehrt erzeugt aber auch die Autoprotolyse H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen und beeinflusst dadurch die beiden Dissoziations-Gleichgewichte des amphoteren Teilchens HA^- . Die durch die Autoprotolyse erzeugten $z \text{ mol/l H}_3\text{O}^+$ -Ionen können nun als **Störung** des Gleichgewichts (I) betrachtet werden und mit " $+ z$ " in *Zeile (3)* von *Schema 5.3 B* eingetragen werden. Die durch die Autoprotolyse erzeugten $z \text{ mol/l OH}^-$ -Ionen können als **Störung** des Gleichgewichts (II) betrachtet werden und mit " $+ z$ " in *Zeile (3)* von *Schema 5.3 C* eingetragen werden. Die Berücksichtigung der Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts des Wassers durch die beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) und die *gleichzeitige* Berücksichtigung der Störung der beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) durch die Autoprotolyse des Wassers kommt einer *Kopplung der drei Gleichgewichte* gleich.

Bei der Erstellung der *Schemata 5.3 B* und *C* wurden nicht nur die durch die Autoprotolyse bedingten **Störungen** " $+ z$ " berücksichtigt, sondern auch die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchgeführte *Kopplung* der beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) *untereinander* vollzogen:

In *Zeile (1)* des *Schemas 5.3 B* nimmt die Anfangskonzentration c_0 des amphoteren Teilchens HA^- um $x \text{ mol/l}$ ab: Hier werden die HA^- -Teilchen in ihrer Funktion als Säure beschrieben. Gleichzeitig aber werden im Dissoziations-Gleichgewicht (II), welches die HA^- -Teilchen in ihrer Funktion als Base beschreibt, ebenfalls HA^- -Teilchen *verbraucht*, nämlich $y \text{ mol/l}$. Auch diese verbrauchten $y \text{ mol/l HA}^-$ beeinflussen die Anfangskonzentration c_0 von HA^- und müssen deshalb in *Zeile (2)* des *Schemas 5.3 B* mit " $- y$ " berücksichtigt werden.

Dasselbe gilt für die Erstellung des *Schemas 5.3 C*: In *Zeile (1)* des *Schemas 5.3 C* nimmt die Anfangskonzentration c_0 der HA^- -Teilchen um $y \text{ mol/l}$ ab: Hier werden die HA^- -Teilchen in ihrer Funktion als Base beschrieben. Gleichzeitig aber werden im Dissoziations-Gleichgewicht (I), welches die HA^- -Teilchen in ihrer Funktion als Säure beschreibt, ebenfalls HA^- -Teilchen *verbraucht*, nämlich $x \text{ mol/l}$. Auch diese verbrauchten $x \text{ mol/l HA}^-$ beeinflussen die Anfangskonzentration c_0 von HA^- und müssen deshalb in *Zeile (2)* des *Schemas 5.3 C* mit " $- x$ " berücksichtigt werden.

Schema 5.3 B

*Gleichgewicht (I): Das amphotere Teilchen HA^- agiert als Säure ...
 ... mit Dissoziations-Gleichgewicht (II) gekoppelt
 ... mit der Autoprotolyse des Wassers gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	%	A^{2-}	+	H_3O^+
(1) Dissoziations-Gleichgewicht (I)	$C_0 - X$		konstant		X		X
(2) durch Gleichgewicht (II) bedingte Konzentrationsänderungen	- y						
(3) Störung: Zusätzliche H_3O^+ bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ Z
(4) Dissoziations-Gleichgewicht (I) im neuen Gleichgewichtszustand	$C_0 - X - y$		konstant		X		X + Z

Schema 5.3 C

*Gleichgewicht (II): Das amphotere Teilchen HA^- agiert als Base ...
 ... mit dem Dissoziations-Gleichgewicht (I) gekoppelt
 ... mit der Autoprotolyse des Wassers gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l ...	HA^-	+	H_2O	%	H_2A	+	OH^-
(1) Dissoziations-Gleichgewicht (II)	$C_0 - y$		konstant		y		y
(2) durch Gleichgewicht (I) bedingte Konzentrationsänderungen	- x						
(3) Störung: Zusätzliche OH^- bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ Z
(4) Dissoziations-Gleichgewicht (II) im neuen Gleichgewichtszustand	$C_0 - y - x$		konstant		y		y + Z

Als Folge der durch die Autoprotolyse bedingten **Störung** " $x + z$ " und der Kopplung der beiden Gleichgewichte untereinander stellen sich neue Gleichgewichtszustände der beiden Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) ein: Die **Variablen** x , y und z in den **Zeilen (4)** der **Schemata 5. B und C** beziehen sich auf die Dissoziations-Gleichgewichte im **neuen Gleichgewichtszustand** und werden deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Die **Zeilen (4)** der **Schemata 5.3 A, B und C** beschreiben die wässrige Lösung des amphoteren Teilchens HA^- **vollständig**. Bevor nun aber die drei dazugehörigen quadratischen Gleichungen erstellt werden, empfiehlt es sich zu überprüfen, ob die unbekannt Variablen x , y und z korrekt gesetzt wurden.

Kontrolle:

Für die Konzentration ein und derselben Teilchenart darf in allen drei Gleichgewichten, welche durch die **Zeilen (4) der **Schemata 5.3 A, B und C** beschrieben werden, immer nur **dasselbe Variablenset** stehen!**

- > Die Konzentrationen $[\text{HA}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ sind jeweils in *zwei* der drei Gleichgewichte aufgeführt:
 - Für $[\text{HA}^-]$ steht in *beiden* Gleichgewichten *dasselbe Variablenset*: " $c_0 - x - y$ " *Kontrolle i.O.*
 - Für $[\text{H}_3\text{O}^+]$ steht in *beiden* Gleichgewichten *dasselbe Variablenset*: " $x + z$ " *Kontrolle i.O.*
 - Für $[\text{OH}^-]$ steht in *beiden* Gleichgewichten *dasselbe Variablenset*: " $y + z$ " *Kontrolle i.O.*
- > Die verbleibenden Konzentrationen $[\text{A}^{2-}]$ und $[\text{H}_2\text{A}]$ sind nur *ein einziges Mal* aufgeführt.

Für die gesuchte H_3O^+ -Konzentration muss nun $x + z$ und für die OH^- -Konzentration $y + z$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w eingesetzt werden. Vgl. dazu **Schema 5.3 A, Zeile (4)**. Durch das Einsetzen von " $x + z$ " und " $y + z$ " in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_w entsteht die **erste quadratische Gleichung**:

$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = (y + z) \cdot (x + z)$$

Für die H_3O^+ -Konzentration muss wiederum $x + z$, für die A^{2-} -Teilchen-Konzentration x und für die Konzentration der HA^- -Teilchen $c_0 - x - y$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Säurekonstante $K_{\text{S}_{\text{HA}^-}}$ eingesetzt werden. Vgl. dazu **Schema 5.3 B, Zeile (4)**. Durch das Einsetzen von " $x + z$ ", " x " und " $c_0 - x - y$ " in den Ausdruck für die Säurekonstante $K_{\text{S}_{\text{HA}^-}}$ entsteht die **zweite quadratische Gleichung**:

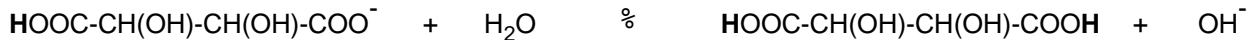
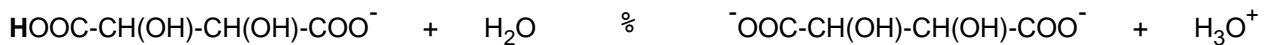
$$K_{\text{S}_{\text{HA}^-}} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{x \cdot (x + z)}{(c_0 - x - y)}$$

Um die **dritte quadratische Gleichung** zu erhalten, muss für die OH^- -Konzentration wiederum $y + z$, für die H_2A -Teilchen-Konzentration y und für die Konzentration der HA^- -Teilchen wiederum $c_0 - x - y$ gesetzt werden und in den Ausdruck für die Basenkonstante $K_{\text{B HA}^-}$ eingesetzt werden. Vgl. dazu *Schema 5.3 C, Zeile (4)*:

$$K_{\text{B HA}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{y \cdot (y + z)}{(c_0 - x - y)}$$

Das nun vorliegende *Gleichungssystem*, welches aus *drei quadratischen Gleichungen* mit den gesuchten Variablen x , y und z besteht, kann der Taschencomputer mit seiner «SOLVE» Funktion lösen. Dazu das folgende konkrete **Rechenbeispiel**:

0.01 mol des Salzes Natriumhydrogentartrat werden in demineralisiertem Wasser gelöst und auf ein Volumen von exakt 1.0 l verdünnt. Die Anfangskonzentration c_0 der amphoteren Hydrogentartrat-Ionen beträgt somit 0.01 mol/l :



$$K_{\text{S HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COO}^-} = 5.75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{B HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COO}^-} = 9.12 \cdot 10^{-12}$$

Die drei quadratischen Gleichungen lauten somit:

$$K_{\text{W}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = (y + z) \cdot (x + z) = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\text{S HA}^-} = \frac{[\text{A}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = \frac{x \cdot (x + z)}{(c_0 - x - y)} = 5.75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{B HA}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{y \cdot (y + z)}{(c_0 - x - y)} = 9.12 \cdot 10^{-12}$$

Anwendung der «SOLVE» Funktion für $c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$:

```
solve ( {
(y + z) · (x + z) = 1.00 · 10^(-14) ,
x · (x + z) / (0.01 - x - y) = 5.75 · 10^(-5) ,
y · (y + z) / (0.01 - x - y) = 9.12 · 10^(-12)
} , {x, y, z} );
```

Resultat:

> $x = 0.001690166922$, $y = 0.001457032578$, $z = -0.001457032536$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt vier Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$ und $[\text{OH}^-] = y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. alle andern Teilchen-Konzentrationen ebenfalls > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.001690 - 0.001457 = 0.000233 \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = y + z = 0.001457032578 - 0.001457032536 = 4.2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{3.63}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{10.37}$.

Mit Hilfe der Lösungen für die Variablen x , y und z können nun auch die Konzentrationen aller andern in der wässrigen Lösung vorhandenen Teilchen ohne grossen Aufwand berechnet werden:

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ \dot{U} Zeile (4) von Schema 5.3 A und B: $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$
 $[\text{OH}^-]$ \dot{U} Zeile (4) von Schema 5.3 A und C: $[\text{OH}^-] = y + z$
 $[\text{H}_2\text{A}]$ \dot{U} Zeile (4) von Schema 5.3 C: $[\text{H}_2\text{A}] = y$
 $[\text{HA}^-]$ \dot{U} Zeile (4) von Schema 5.3 B und C: $[\text{HA}^-] = c_0 - x - y$
 $[\text{A}^{2-}]$ \dot{U} Zeile (4) von Schema 5.3 B: $[\text{A}^{2-}] = x$

mit $x = 0.001690166922$, $y = 0.001457032578$, $z = -0.001457032536$ und $c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.000233 \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = y + z = 4.2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$
- > $[\text{H}_2\text{A}] = y = 0.001457 \text{ mol/l}$
- > $[\text{HA}^-] = c_0 - x - y = 0.006853 \text{ mol/l}$
- > $[\text{A}^{2-}] = x = 0.001690 \text{ mol/l}$

Kurze Interpretation des Resultats:

Das amphotere Teilchen HA^- weist eine sehr viel kleinere Basenkonstante als Säurekonstante auf: $K_{\text{B HA}^-} = 9.12 \cdot 10^{-12} \ll 5.75 \cdot 10^{-5} = K_{\text{S HA}^-}$. Auf den ersten Blick liegt deshalb die Vermutung nahe, dass die Basenkonstante vernachlässigt werden kann und der resultierende pH-Wert ungefähr dem pH-Wert einer gleich konzentrierten Lösung einer einprotonigen Säure mit einer Säurekonstante von $K_{\text{S}} = K_{\text{S HA}^-} = 5.75 \cdot 10^{-5}$ entspricht. *Dem ist jedoch nicht so:* Durch die Kopplung der H_3O^+ -Ionen-Konzentration und OH^- -Ionen-Konzentration über die Autoprotolyse des Wassers werden beide Dissoziations-Gleichgewichte (I) und (II) von HA^- gemäss dem **Prinzip von Le Châtelier** "auf die rechte Seite verschoben": H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen reagieren zu H_2O -Molekülen und werden so den Dissoziations-Gleichgewichten entzogen. Als Folge reagieren weitere HA^- -Teilchen entsprechend der Gleichgewichte (I) und (II).

Es ist offensichtlich, dass das Autoprotolyse-Gleichgewicht bei der Berechnung von pH-Werten wässriger Lösungen amphoterer Stoffe nicht vernachlässigt werden darf, da ihm eine zentrale Rolle als Verknüpfungsgleichgewicht zukommt.

Die hier vorliegende Lösung für z ist *negativ* ($z = -0.001457$) was einer "negativen Autoprotolyse", d.h. einer *Neutralisation* zwischen H_3O^+ - und OH^- -Ionen entspricht.

1 Kontrollaufgaben zu Kapitel 5

- 1) Berechnen Sie die **H_3O^+ -Konzentration** und den **pH-Wert** einer 0.005 M Natriumhydrogensulfid-Lösung. Entnehmen Sie die relevante Säure- und Basenkonstante der $K_{\text{S}}/K_{\text{B}}$ -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Welche **OH^- -Konzentration** und welchen **pOH-Wert** weist die Lösung auf? Kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

- 2) Die ungeladene Form einer Aminosäure, wie sie in der allgemeinen Formel HOOC-CH(R)-NH_2 dargestellt wird, existiert praktisch nicht. Im festen Zustand der Aminosäure sind die funktionellen Gruppen der Aminosäure-Moleküle geladen: $^- \text{OOC-CH(R)-NH}_3^+$. Aminosäure-Moleküle weisen also gleichzeitig eine negative und eine positive Ladung auf, es sind Zwitterionen. Die Aminosäure *Glycin* weist die Formel $^- \text{OOC-CH}_2\text{-NH}_3^+$ auf, wobei $K_{\text{B } ^-\text{COO}^-} = 2.19 \cdot 10^{-12}$ und $K_{\text{S } ^-\text{NH}_3^+} = 2.51 \cdot 10^{-10}$.

Berechnen Sie die **H_3O^+ -Konzentration** und den **pH-Wert** einer 0.01 M Glycin-Lösung. Welche **OH^- -Konzentration** und welchen **pOH-Wert** weist die Lösung auf? Kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Anhang A: Lösungen der Kontrollaufgaben

Kapitel 2: Lösungen zu den ersten Kontrollaufgaben

1) $z = 1.00 \cdot 10^{-10}$

- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 = 1.00 \cdot 10^{-10} + 0.0001 = 0.0001 \text{ mol/l}$ und $[\text{OH}^-] = z = 1.00 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{4.00}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{10.00}$.

2) $0.01 \text{ mol} / 250 \text{ ml} = 0.04 \text{ mol/l} = c_0$

$z = 2.50 \cdot 10^{-13}$

- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 = 2.50 \cdot 10^{-13} + 0.04 = 0.04 \text{ mol/l}$ und $[\text{OH}^-] = z = 2.50 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{1.40}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{12.60}$.

3) *Schema 2.3*

Wässrige Lösungen starker Basen

Konzentrationen in mol/l	H ₂ O	+	H ₂ O	⊗	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$	konstant				Z		Z
(2) Störung: Zusätzliche OH ⁻					+ C ₀		
(3) Wässrige Lösung: Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$	konstant				Z + C ₀		Z

Die quadratische Gleichung lautet: $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = (z + c_0) \cdot z = 1.00 \cdot 10^{-14}$

Anwendung der «SOLVE» Funktion:

$c_0 = 0.001 \text{ mol/l}$, somit: solve $((z + 0.001) \cdot z = 1.00 \cdot 10^{-14}, z)$;

$z = 1.00 \cdot 10^{-11}$

- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = z = 1.00 \cdot 10^{-11}$ und $[\text{OH}^-] = z + c_0 = 1.00 \cdot 10^{-11} + 0.001 = 0.001 \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{11.00}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{3.00}$.

Kapitel 2: Lösungen zu den weiteren Kontrollaufgaben

4) $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 0.0005 \text{ mol/l}$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 0.0005 = 3.301 = \mathbf{3.30}$.
- > **pOH-Wert** = $14 - \text{pH} = 10.6990 = \mathbf{10.70}$. $[\text{OH}^-] = 10^{-10.6990} = 2.00 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$.

5) $[\text{OH}^-] = 0.02 \text{ mol} / 300 \text{ ml} = 0.06667 \text{ mol/l} = c_0$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pOH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 0.06667 = 1.1761 = \mathbf{1.18}$.
- > **pH-Wert** = $14 - \text{pOH} = 12.8239 = \mathbf{12.82}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12.8239} = 1.50 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$.

6) $40 \mu\text{g} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 1.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol NaOH} > c_0 = 1.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

Gesucht sind: $[\text{H}_3\text{O}^+] = z$ und $[\text{OH}^-] = z + c_0$

$z = 0.9902 \cdot 10^{-8}$

- > Die gesuchten **Konzentrationen** betragen $[\text{H}_3\text{O}^+] = z = 0.9902 \cdot 10^{-8}$ und $[\text{OH}^-] = z + c_0 = 0.9902 \cdot 10^{-8} + 1.00 \cdot 10^{-6} = 1.0099 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{8.0043} = \mathbf{8.00}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{5.9957} = \mathbf{6.00}$.

Vernachlässigung der Autoprotolyse: $[\text{OH}^-] = c_0 = 1.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

- > **pOH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 1.00 \cdot 10^{-6} = \mathbf{6.00}$.
- > **pH-Wert** = $14 - \text{pOH} = \mathbf{8.00}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.

Kapitel 3: Lösungen zu den ersten Kontrollaufgaben

1) $c_0 = 0.001 \text{ mol/l}$, somit:

$$\text{solve} (\{z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{(-14)}, x \cdot (x + z) / (0.001 - x) = 1.74 \cdot 10^{(-5)}\}, \{z, x\});$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen:

$$> z = 0.8097448346 \cdot 10^{-10}, x = 0.0001234956126$$

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 0.000123496 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 0.8097 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{3.91}$.

> Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{10.09}$.

> Der **Dissoziationsgrad** der Essigsäure in der hier vorliegenden 0.001 M Lösung beträgt 12.3 %.
Vergleich: In der *höher konzentrierten* 0.01 M Essigsäure-Lösung beträgt er lediglich 4.1 %.

2) $0.05 \text{ mol} / 800 \text{ ml} = 0.0625 \text{ mol/l} = c_0$

$$\text{solve} (\{z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{(-14)}, x \cdot (x + z) / (0.0625 - x) = 1.78 \cdot 10^{(-4)}\}, \{z, x\});$$

$$> z = 0.3079193898 \cdot 10^{-11}, x = 0.003247603211$$

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 0.003247603 \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = z = 0.3079 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.49}$.

> Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{11.51}$.

3) *Schema 3.3 A* *Autoprotolyse-Gleichgewicht ...*
... mit Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B gekoppelt

Konzentrationen in mol/l	H ₂ O	+	H ₂ O	↔	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺
(1) Reines, entmin. Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht	konstant				Z		Z
(2) Störung: Zusätzliche OH ⁻					+ X		
(3) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	konstant				Z + X		Z

Schema 3.3 B *Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B ...*
... mit Autoprotolyse gekoppelt

Konzentrationen in mol/l ...	B	+	H ₂ O	↔	HB ⁺	+	OH ⁻
(1) Dissoziations-Gleichgewicht	C ₀ - X		konstant		X		X
(2) Störung: Zusätzliche OH ⁻ bzw. Kopplung mit Autoprotolyse							+ Z
(3) Dissoziations-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	C ₀ - X		konstant		X		X + Z

$$\text{solve}(\{(z+x) \cdot z = 1.00 \cdot 10^{-14}, x \cdot (x+z) / (0.01-x) = 1.62 \cdot 10^{-5}\}, \{z, x\});$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z$ und $[\text{OH}^-] = z + x$ beide > 0 sein müssen:

$$> z = 0.2535022956 \cdot 10^{-10}, x = 0.0003944737200$$

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = z = 0.2535 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l} \text{ und } [\text{OH}^-] = z + x = 0.000394474 \text{ mol/l}$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{10.60} .$$

$$> \text{Der pOH-Wert beträgt } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{3.40} .$$

Kapitel 3: Lösungen zu den weiteren Kontrollaufgaben

4) $0.002 \text{ mol} / 500 \text{ ml} = 0.004 \text{ mol/l} = c_0$

vereinfachtes Vorgehenskonzept, somit: solve ($x^2 / (0.004 - x) = 1.41 \cdot 10^{-3}$, x);

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x > 0$ sein muss.

> $x = 0.001772301960$

> Die gesuchte **Konzentration** beträgt $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.001772302 \text{ mol/l}$.

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.75}$.

> Der **pOH-Wert** der sauren Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Er beträgt $\text{pOH} = 14 - 2.75 = \mathbf{11.25}$.

Aus dem pOH-Wert lässt sich die OH^- -Konzentration ermitteln: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.

5) $c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$

vereinfachtes Vorgehenskonzept, somit: solve ($x^2 / (0.01 - x) = 2.04 \cdot 10^{-5}$, x);

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{OH}^-] = x > 0$ sein muss.

> $x = 0.0004415787512$

> Die gesuchte **Konzentration** beträgt $[\text{OH}^-] = x = 0.000441579 \text{ mol/l}$.

> Der **pOH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{3.35}$.

> Der **pH-Wert** der alkalischen Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Er beträgt $\text{pH} = 14 - 3.35 = \mathbf{10.65}$.

Aus dem pH-Wert lässt sich die H_3O^+ -Konzentration ermitteln: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

6) $c_0 = 0.05 \text{ mol/l}$, *vereinfachtes* Vorgehenskonzept *nicht* sinnvoll, somit:

solve ($\{z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{-14}\}$, $x \cdot (x + z) / (0.05 - x) = 6.17 \cdot 10^{-10}\}$, $\{z, x\}$);

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen:

> $z = 0.1800222350 \cdot 10^{-8}$, $x = 0.5553069151 \cdot 10^{-5}$

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 0.5555 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = z = 0.1800 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{5.26}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{8.74}$.

7) $0.02 \text{ mol} / 500 \text{ ml} = 0.04 \text{ mol/l} = c_0$, vereinfachtes Vorgehenskonzept *nicht* sinnvoll, somit:

$\text{solve}(\{(z+x) \cdot z = 1.00 \cdot 10^{(-14)}, x \cdot (x+z) / (0.04 - x) = 5.75 \cdot 10^{(-10)}\}, \{z, x\})$;

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z$ und $[\text{OH}^-] = z + x$ beide > 0 sein müssen:

- > $z = 0.2084815891 \cdot 10^{-8}$, $x = 0.4794501800 \cdot 10^{-5}$
- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = z = 0.2085 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = z + x = 0.4797 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{8.68}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{5.32}$.

Kapitel 4: Lösungen zu den Kontrollaufgaben

1) $c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$, somit:

$$\text{solve} (\{ \\ (x - y) \cdot (x + y) / (0.01 - x) = 5.9 \cdot 10^{(-2)}, \\ y \cdot (x + y) / (x - y) = 6.4 \cdot 10^{(-5)} \\ \} , \{x, y\});$$

Resultat:

> $x = 0.008713269673$, $y = 0.00006308000019$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{x, y\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{x, y\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y > 0$ sein muss, bzw. $x > 0$ und $y > 0$ sein müssen.

Die gesuchte **Konzentration** beträgt:

> $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y = 0.008776350 \text{ mol/l}$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.06}$.

2) 0.025 M Natriumcarbonat-Lösung:

a) Autoprotolyse-Gleichgewicht muss *nicht* berücksichtigt werden.

b) $c_0 = 0.025 \text{ mol/l}$, somit:

$$\text{solve} (\{ \\ (x - y) \cdot (x + y) / (0.025 - x) = 2.51 \cdot 10^{(-4)}, \\ y \cdot (x + y) / (x - y) = 2.88 \cdot 10^{(-8)} \\ \} , \{x, y\});$$

> $x = 0.002382636809$, $y = 0.2879930379 \cdot 10^{-7}$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{x, y\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{x, y\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{OH}^-] = x + y > 0$ sein muss, bzw. $x > 0$ und $y > 0$ sein müssen.

Die gesuchte **Konzentration** beträgt:

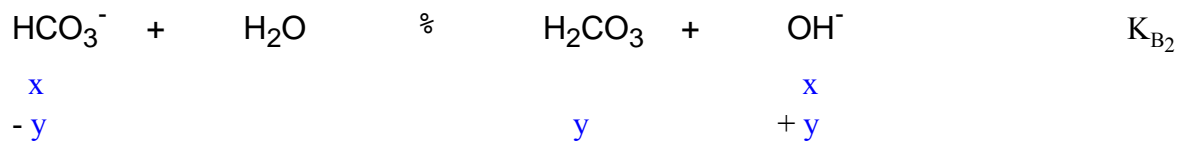
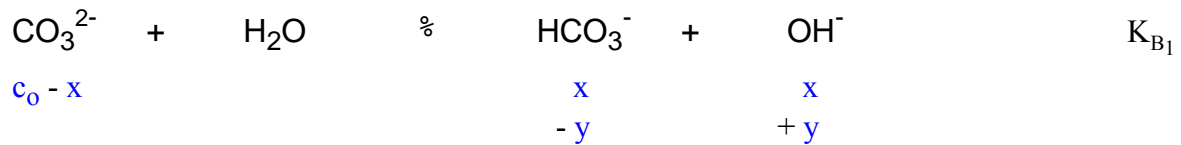
> $[\text{OH}^-] = x + y = 0.002382666 \text{ mol/l}$

> Der **pOH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{2.62}$.

c) Berechnen Sie die folgenden **Gleichgewichtskonzentrationen**: $[\text{CO}_3^{2-}]$ und $[\text{HCO}_3^-]$.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c_0 - x = 0.022617363 \text{ mol/l}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = x - y = 0.002382608 \text{ mol/l}$$



Kapitel 5: Lösungen zu den Kontrollaufgaben

1) Anwendung der «SOLVE» Funktion für $c_o = 0.005 \text{ mol/l}$:

```
solve ( {
(y + z) · (x + z) = 1.00 · 10^(-14) ,
x · (x + z) / (0.005 - x - y) = 6.31 · 10^(-8) ,
y · (y + z) / (0.005 - x - y) = 9.12 · 10^(-13)
} , {x, y, z} );
```

Resultat:

> $x = 0.00002135364046$, $y = 0.6662109398 \cdot 10^{-5}$, $z = -0.6661428766 \cdot 10^{-5}$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *vier* Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$ und $[\text{OH}^-] = y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. alle andern Teilchen-Konzentrationen ebenfalls > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

> $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.000014692 \text{ mol/l}$

> $[\text{OH}^-] = y + z = 0.680632 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{4.83}$.

> Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{9.17}$.

2) Anwendung der «SOLVE» Funktion für $c_o = 0.01 \text{ mol/l}$:

```
solve ( {
(y + z) · (x + z) = 1.00 · 10^(-14) ,
x · (x + z) / (0.01 - x - y) = 2.51 · 10^(-10) ,
y · (y + z) / (0.01 - x - y) = 2.19 · 10^(-12)
} , {x, y, z} );
```

Resultat:

> $x = 0.2822888466 \cdot 10^{-5}$, $y = 0.1945404202 \cdot 10^{-5}$, $z = -0.1934152269 \cdot 10^{-5}$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *vier* Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$ und $[\text{OH}^-] = y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. alle andern Teilchen-Konzentrationen ebenfalls > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.888736 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = y + z = 0.112519 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{6.05}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{7.95}$.

Anhang B: Kapiteltests mit Lösungen

Kapitel 2: Kapiteltests

Test 1

$3.5 \cdot 10^{-4}$ mol einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 350 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Test 2

0.004 mol der **starken Base** Natriumhydroxid (NaOH) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 125 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Test 3

$2.5 \cdot 10^{-3}$ mol einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 400 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Test 4

0.0015 mol der **starken Base** Natriumhydroxid (NaOH) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 750 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?

Kapitel 2: Lösungen zu den Kapiteltests

Lösung zu Test 1

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 0.001 \text{ mol/l}$$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 0.001 = 3.00$.
- > **pOH-Wert** = $14 - \text{pH} = 11.00$. $[\text{OH}^-] = 10^{-11.00} = 1.00 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$.

Lösung zu Test 2

$$[\text{OH}^-] = 0.004 \text{ mol} / 125 \text{ ml} = 0.0320 \text{ mol/l} = c_0$$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pOH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 0.0320 = 1.4949 = 1.49$.
- > **pH-Wert** = $14 - \text{pOH} = 12.5051 = 12.51$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12.5051} = 3.13 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$.

Lösung zu Test 3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 400 \text{ ml} = 6.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = c_0$$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pH-Wert** = $-\log c_0 = -\log (6.25 \cdot 10^{-3}) = 2.2041 = 2.20$.
- > **pOH-Wert** = $14 - \text{pH} = 11.7959 = 11.80$. $[\text{OH}^-] = 10^{-11.7959} = 1.60 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$.

Lösung zu Test 4

$$[\text{OH}^-] = 0.0015 \text{ mol} / 750 \text{ ml} = 0.0020 \text{ mol/l} = c_0$$

- > Vernachlässigung der Autoprotolyse: **pOH-Wert** = $-\log c_0 = -\log 0.0020 = 2.6990 = 2.70$.
- > **pH-Wert** = $14 - \text{pOH} = 11.3010 = 11.30$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11.3010} = 5.00 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$.

Kapitel 3: Kapiteltests

Test 1

Berechnen Sie den **pH-Wert** einer 0.0035 M Lösung der einprotonigen, schwachen Säure **Salpetrige Säure** (HNO_2). Entnehmen Sie die relevante Säurekonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die Lösung auf?
Berechnen Sie zudem den **Dissoziationsgrad** der Salpetrigen Säure in dieser 0.0035 M Lösung.

Test 2

Eine sehr geringe Menge **Phenol** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) von 100 μg ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, molare Masse = 94.11 g/mol) ist in einen Liter frisch demineralisiertes Wasser gelangt. Berechnen Sie den **pH-Wert** der verunreinigten Lösung. Entnehmen Sie die relevante Säurekonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die Lösung auf?
Berechnen Sie zudem den **Dissoziationsgrad** von Phenol in der hier vorliegenden Lösung.

Test 3

0.006 mol des gut wasserlöslichen Salzes **Natriumformiat** (HCOONa) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 500 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Entnehmen Sie die relevante Basenkonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Test 4

0.01 mol **Ammoniak** (NH_3) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 800 ml verdünnt.

Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche **H_3O^+ -Konzentration** und welche **OH^- -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Entnehmen Sie die relevante Basenkonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Kapitel 3: Lösungen zu den Kapiteltests

Lösung zu Test 1

$$0.0035 \text{ mol/l} = c_0$$

vereinfachtes Vorgehenskonzept, somit: solve ($x^2 / (0.0035 - x) = 4.27 \cdot 10^{-4}$, x);

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x > 0$ sein muss.

- > $x = 0.001027500504$
- > Die gesuchte **Konzentration** beträgt $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.001027501 \text{ mol/l}$.
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.99$.
- > Der **pOH-Wert** der sauren Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Er beträgt $\text{pOH} = 14 - 2.99 = 11.01$.
- Aus dem pOH-Wert lässt sich die OH^- -Konzentration ermitteln: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$.
- > Der **Dissoziationsgrad** beträgt 29.36 %.

Lösung zu Test 2

$$100 \mu\text{g} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 1.063 \cdot 10^{-6} \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{OH} > c_0 = 1.063 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

vereinfachtes Vorgehenskonzept *nicht* sinnvoll, somit:

$$\text{solve} (\{z \cdot (z + x) = 1.00 \cdot 10^{-14}\}, \{x \cdot (x + z) / (1.063 \cdot 10^{-6} - x) = 1.29 \cdot 10^{-10}\}, \{z, x\});$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x$ und $[\text{OH}^-] = z$ beide > 0 sein müssen:

$$> z = 0.9932219643 \cdot 10^{-7}, \quad x = 0.1360232676 \cdot 10^{-8}$$

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 1.0068 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = z = 0.9932 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 6.9970 = 7.00$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 7.0030 = 7.00$.
- > Der **Dissoziationsgrad** beträgt 0.13 %.

Lösung zu Test 3

$0.006 \text{ mol} / 500 \text{ mL} = 0.012 \text{ mol/L} = c_0$, vereinfachtes Vorgehenskonzept *nicht* sinnvoll, somit:

solve ($\{(z + x) \cdot z = 1.00 \cdot 10^{-14}\}$, $x \cdot (x + z) / (0.012 - x) = 5.62 \cdot 10^{-11}\}$, $\{z, x\}$);

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{z, x\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{z, x\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z$ und $[\text{OH}^-] = z + x$ beide > 0 sein müssen:

- > $z = 0.1208814151 \cdot 10^{-7}$, $x = 0.8151688848 \cdot 10^{-6}$
- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = z = 0.1209 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
- > $[\text{OH}^-] = z + x = 0.8273 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{7.92}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{6.08}$.

Lösung zu Test 4

$0.01 \text{ mol} / 800 \text{ mL} = 0.0125 \text{ mol/L} = c_0$

vereinfachtes Vorgehenskonzept, somit: solve ($x^2 / (0.0125 - x) = 1.62 \cdot 10^{-5}$, x);

Zur quadratischen Gleichung existieren zwei Lösungen, wobei nur eine Lösung "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{OH}^-] = x > 0$ sein muss.

- > $x = 0.0004419728941$
 - > Die gesuchte **Konzentration** beträgt $[\text{OH}^-] = x = 0.000441973 \text{ mol/L}$.
 - > Der **pOH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{3.35}$.
 - > Der **pH-Wert** der alkalischen Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ berechnet werden. Er beträgt $\text{pH} = 14 - 3.35 = \mathbf{10.65}$.
- Aus dem pH-Wert lässt sich die H_3O^+ -Konzentration ermitteln: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Kapitel 4: Kapiteltests

Test 1

Berechnen Sie die **H₃O⁺-Konzentration** den **pH-Wert** einer 0.008 M Lösung der zweiprotonigen Säure **Schweflige Säure** (H₂SO₃). Entnehmen Sie die relevanten Säurekonstanten der K_S/K_B-Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Berechnen Sie zudem die folgende **Gleichgewichtskonzentration**: [SO₃²⁻].

Test 2

2 · 10⁻⁵ mol des gut wasserlöslichen Salzes Natriumsulfit (Na₂SO₃) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt 1.0 ℓ verdünnt.

- Entscheiden Sie, ob im hier vorliegenden Fall das Autoprotolyse-Gleichgewicht berücksichtigt werden muss.
- Welche **H₃O⁺-Konzentration** und welche **OH⁻-Konzentration** weist die entstandene Lösung auf? Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Entnehmen Sie die relevanten Basenkonstanten der K_S/K_B-Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.
- Berechnen Sie zudem die folgenden **Gleichgewichtskonzentrationen**: [SO₃²⁻] und [HSO₃⁻].

Kapitel 4: Lösungen zu den Kapiteltests

Lösung zu Test 1

> Vernachlässigung der Autoprotolyse:

$c_0 = 0.008 \text{ mol/l}$, somit:

```
solve ( {
(x - y) · (x + y) / (0.008 - x) = 1.10 · 10^(-2) ,
y · (x + y) / (x - y) = 6.31 · 10^(-8)
} , {x, y} );
```

Resultat:

> $x = 0.005374281586$, $y = 0.6309851832 \cdot 10^{-7}$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *drei* Lösungspaare $\{x, y\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungspaar $\{x, y\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y > 0$ sein muss, bzw. $x > 0$ und $y > 0$ sein müssen.

Die gesuchte **Konzentration** beträgt:

> $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y = 0.005374345 \text{ mol/l}$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2.27}$.

> $[\text{SO}_3^{2-}] = y = 6.30985 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

Lösung zu Test 2

$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Natriumsulfit-Lösung:

a) Autoprotolyse-Gleichgewicht muss berücksichtigt werden!

b) $c_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, somit:

```
solve ( {
(x + y + z) · z = 1.0 · 10^(-14) ,
(x - y) · (x + y + z) / (2 · 10^-5 - x) = 1.58 · 10^(-7) ,
y · (x + y + z) / (x - y) = 9.12 · 10^(-13)
} , {x, y, z} );
```

Resultat:

> $x = 0.1697590969 \cdot 10^{-5}$, $y = 0.9088561324 \cdot 10^{-12}$, $z = 0.5870397100 \cdot 10^{-8}$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt *vier* Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = z$ und $[\text{OH}^-] = x + y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. $x > 0$, $y > 0$ und $z > 0$ sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

- > $[\text{H}_3\text{O}^+] = z = 0.587040 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$
- > $[\text{OH}^-] = x + y + z = 0.170346 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- > Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{8.23}$.
- > Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{5.77}$.

c) Berechnen Sie die folgenden **Gleichgewichtskonzentrationen**: $[\text{SO}_3^{2-}]$ und $[\text{HSO}_3^-]$.

$$[\text{SO}_3^{2-}] = c_0 - x$$

$$[\text{HSO}_3^-] = x - y$$

Kapitel 5: Kapiteltests

Test 1

Berechnen Sie die H_3O^+ -Konzentration und den pH-Wert einer 0.001 M Natriumdihydrogenphosphat-Lösung (NaH_2PO_4). Welche OH^- -Konzentration und welchen pOH-Wert weist die Lösung auf? Kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Entnehmen Sie die relevante Säure- und Basenkonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Bemerkung: Die Weiterreaktion von HPO_4^{2-} nach PO_4^{3-} muss im Rahmen dieser Aufgabe *nicht* berücksichtigt werden. Selbstverständlich kann aber auch dieses Gleichgewicht ohne grossen Aufwand in die Rechnung mit einbezogen werden.

Test 2

Berechnen Sie die H_3O^+ -Konzentration und den pH-Wert einer 0.001 M Natriumhydrogenphosphat-Lösung (Na_2HPO_4). Welche OH^- -Konzentration und welchen pOH-Wert weist die Lösung auf? Kontrollieren Sie Ihr Resultat mit Hilfe der Beziehung $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Entnehmen Sie die relevante Säure- und Basenkonstante der K_S/K_B -Tabelle im Anhang dieses Leitprogramms.

Bemerkung: Die Weiterreaktion von H_2PO_4^- nach H_3PO_4 muss im Rahmen dieser Aufgabe *nicht* berücksichtigt werden. Selbstverständlich kann aber auch dieses Gleichgewicht ohne grossen Aufwand in die Rechnung mit einbezogen werden.

Kapitel 5: Lösungen zu den Kapiteltests

Lösung zu Test 1

Anwendung der «SOLVE» Funktion für $c_o = 0.001 \text{ mol/l}$:

```
solve ( {
(y + z) · (x + z) = 1.00 · 10^(-14) ,
x · (x + z) / (0.001 - x - y) = 6.17 · 10^(-8) ,
y · (y + z) / (0.001 - x - y) = 9.12 · 10^(-13)
} , {x, y, z} );
```

$$> x = 0.8165261659 \cdot 10^{-5}, y = 0.6770105535 \cdot 10^{-6}, z = -0.6756753663 \cdot 10^{-6}$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt vier Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$ und $[\text{OH}^-] = y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. alle andern Teilchen-Konzentrationen ebenfalls > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

$$> [\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.7489586293 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$> [\text{OH}^-] = y + z = 0.13351872 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$> \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{5.13} .$$

$$> \text{Der pOH-Wert beträgt } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{8.87} .$$

Lösung zu Test 2

Anwendung der «SOLVE» Funktion für $c_o = 0.001 \text{ mol/l}$:

```
solve ( {
(y + z) · (x + z) = 1.00 · 10^(-14) ,
x · (x + z) / (0.001 - x - y) = 4.79 · 10^(-13) ,
y · (y + z) / (0.001 - x - y) = 1.62 · 10^(-7)
} , {x, y, z} );
```

$$> x = 0.5837316800 \cdot 10^{-6}, y = 0.00001293640819, z = -0.5829221919 \cdot 10^{-6}$$

Der Taschencomputer schlägt insgesamt vier Lösungstriplette $\{x, y, z\}$ vor, wobei nur *ein* Lösungstriplett $\{x, y, z\}$ "chemisch sinnvoll" ist, da $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z$ und $[\text{OH}^-] = y + z$ beide > 0 sein müssen, bzw. alle andern Teilchen-Konzentrationen ebenfalls > 0 sein müssen.

Die gesuchten **Konzentrationen** betragen:

> $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + z = 0.8094881 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$

> $[\text{OH}^-] = y + z = 0.00001235348600 \text{ mol/l}$

> Der **pH-Wert** der wässrigen Lösung beträgt somit $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{9.09}$.

> Der **pOH-Wert** beträgt $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = \mathbf{4.91}$.