



Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Swiss Federal Institute of Technology Zurich

# **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:** Gymnasiasten im Ergänzungsfach Chemie, 6. Klasse  
Gymnasiasten im Schwerpunktfach Chemie / Biologie, 6. Klasse

**Bearbeitungsdauer:** Fundamentum: 6 Lektionen  
Additum: 3 Lektionen

**Version:** 2. Fassung, Dezember 2004  
Erprobung des Konzepts: KS Zug im Herbst 2002  
Erprobung des Leitprogramms, 1. Fassung: KS Zug im Herbst 2004

**Adresse für Anregungen:** [pH@leutenegger.org](mailto:pH@leutenegger.org)

**Erforderliche chemische Kenntnisse:**

Stöchiometrie

Chemisches Gleichgewicht, "Prinzip von Le Châtelier"

Grundlagen der Säure-Base-Chemie:

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

**Erforderliche mathematische Kenntnisse:**

Anwendung der Taschencomputer-Funktion «SOLVE» beim Lösen von Gleichungssystemen mit mehreren Unbekannten

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>Bemerkung für Fachpersonen</b> .....	<b>6</b>
 <b>Fundamentum</b>	
① Die Autoprotolyse des Wassers .....	7
② Der pH-Wert und der pOH-Wert .....	11
③ Wässrige Lösungen starker Säuren und Basen .....	13
④ Wässrige Lösungen schwacher Säuren und Basen .....	23
 <b>Additum</b>	
⑤ Wässrige Lösungen mehrprotoniger Säuren und Basen .....	39
⑥ Wässrige Lösungen amphoterer Stoffe .....	51
 <b>Anhang</b>	
A $K_S$ - und $K_B$ -Werte: Säure-Base-Reihe .....	63
B Lösungen der Kontrollaufgaben .....	65
C Kapiteltests mit Lösungen .....	75



## 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. Sogar Berechnungen von Löslichkeitsgleichgewichten schwerlöslicher Salze unter gleichzeitiger Berücksichtigung damit gekoppelter Komplex- und Säure-Base-Gleichgewichte können mit der hier beschriebenen Methode durchgeführt werden.

Die ersten beiden Kapitel "*Die Autoprotolyse des Wassers*" und "*Der pH-Wert und der pOH-Wert*" sind als Repetition gedacht und weisen 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!

## Bemerkung für Fachpersonen

In diesem Leitprogramm werden alle Gleichgewichtskonstanten ausgehend von molaren Stoffkonzentrationen gemäss Massenwirkungsgesetz hergeleitet. Da diese Gleichgewichtskonstanten mit den Gleichgewichtskonstanten der Thermodynamik nicht ohne grösseren Aufwand in Einklang zu bringen sind, soll aus didaktischen Gründen die folgende Abmachung gelten:

Auf eine exakte thermodynamische Vorgehensweise soll in diesem Leitprogramm grundsätzlich verzichtet werden; molare Konzentrationen werden nicht durch Standardkonzentrationen geteilt und nicht mit Aktivitätskoeffizienten multipliziert. In diesem Sinne möchten wir D.F. Shriver, P.W. Atkins und C.H. Langford, *Anorganische Chemie - ein weiterführendes Lehrbuch*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH 1992, "Die Stärke von Brønsted-Säuren", S. 163, zitieren:

[...] Wenn man - wie z.B. bei näherungsweise Beschreibung oder sehr niedrigen Konzentrationen [...] - nicht thermodynamisch exakt vorzugehen braucht, werden die Aktivitäten  $a(X)$  gelöster Stoffe häufig durch molare Konzentrationen  $[X]$  ersetzt. Da in diesem Buch (Shriver, Atkins, Langford) durchgängig beide Näherungen gelten, verwenden wir:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [...]$$

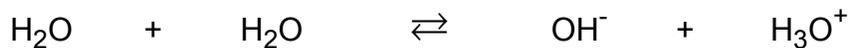
Somit hat  $[X]$  einerseits die Bedeutung der molaren Stoffkonzentration und andererseits diejenige der einheitslosen Masszahl der molaren Stoffkonzentration. Im hier vorliegenden Leitprogramm wird zudem ausschliesslich mit *niedrigen* Stoffkonzentrationen von  $\leq 0.05 \text{ mol/l}$  gerechnet.

# Fundamentum

## 1. Die Autoprotolyse des Wassers

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  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen - also *ungeladenen* Teilchen - aufgebaut ist. Heute weiss man, dass durch die **Autoprotolyse** des Wassers *Ionen* entstehen, welche für die elektrische Leitfähigkeit des Wassers verantwortlich sind. Die Autoprotolyse des Wassers ist eine Säure-Base-Reaktion. Wasser-Moleküle können sowohl die Funktion der Säure als auch diejenige der Base übernehmen. Deshalb kann beim Zusammentreffen zweier Wasser-Moleküle ein  $\text{H}^+$ -Ion vom einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül auf das andere  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül übertragen werden:



Die Autoprotolyse des Wassers ist eine *Gleichgewichtsreaktion*. Die Gleichgewichtskonstante lässt sich aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von sorgfältig gereinigtem Wasser bestimmen. Sie ist sehr klein. Tatsächlich haben in reinem, demineralisiertem Wasser bei 25 °C von einer halben Milliarde Wasser-Molekülen zu jedem Zeitpunkt nur gerade zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ein  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion gebildet.

Dieser Sachverhalt soll etwas genauer betrachtet werden. Gemäss Massenwirkungsgesetz lautet der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante wie folgt:

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

Die Konzentration des Wassers,  $[\text{H}_2\text{O}]$ , wird durch die Autoprotolyse nur unbedeutend verändert. Deshalb wird  $[\text{H}_2\text{O}]$  als *konstant* betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante  $K$  mit einbezogen. Dieses Vorgehen führt direkt zur **Definition** der *Gleichgewichtskonstante*, welche die *Autoprotolyse des Wassers beschreibt*: Sie wird im deutschen Sprachraum als **Ionenprodukt des Wassers** und im amerikanischen Sprachraum - vielleicht etwas treffender - als **Ionization Constant for Water** bezeichnet und erhält das spezielle Symbol  $K_w$ .

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

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

Das **Ionenprodukt des Wassers**,  $K_{\text{W}}$ , ist die Gleichgewichtskonstante, welche die Autoprotolyse des Wassers beschreibt. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von reinem Wasser bei 25 °C haben ergeben, dass die Konzentration der Hydroxid-Ionen,  $[\text{OH}^-]$ , und die Konzentration der Hydroxonium-Ionen,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , je  $1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  betragen. Der Wert für das Ionenprodukt des Wassers,  $K_{\text{W}}$ , lässt sich nun berechnen; er beträgt  $1.00 \cdot 10^{-14}$ .

$$K_{\text{W}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad (\text{bei } 25 \text{ °C})$$

In reinem Wasser sind die Konzentration der Hydroxid-Ionen und die Konzentration der Hydroxonium-Ionen identisch; reines Wasser weist deshalb *neutrale* Eigenschaften auf. Das Autoprotolyse-Gleichgewicht ist aber nicht nur in reinem Wasser, sondern prinzipiell *in allen wässrigen Lösungen vorhanden*. Wird reinem Wasser eine Säure oder eine Base zugefügt, so wird das Autoprotolyse-Gleichgewicht jedoch vorübergehend gestört:

Das Zufügen einer Säure erhöht die Konzentration der Hydroxonium-Ionen,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , und somit ist die resultierende Lösung *sauer*. Um dieser Konzentrationserhöhung entgegenzuwirken - so sagt es das **Prinzip von Le Châtelier** voraus - reagiert eine kleine Menge der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen der Autoprotolyse des Wassers um  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu bilden. Dies senkt die Konzentration der Hydroxid-Ionen,  $[\text{OH}^-]$ , bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand der Autoprotolyse des Wassers eingestellt hat und  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  wieder den Wert von  $1.00 \cdot 10^{-14}$  aufweist.<sup>❶</sup>

In gleicher Weise entsteht eine *alkalische* Lösung, wenn reinem Wasser eine Base zugefügt wird: Nun liegt eine erhöhte Hydroxid-Ionen-Konzentration,  $[\text{OH}^-]$ , vor. Das **Prinzip von Le Châtelier** sagt voraus, dass ein Teil der  $\text{OH}^-$ -Ionen mit den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagiert, welche aufgrund der Autoprotolyse des Wassers in der Lösung vorhanden sind. Dadurch wird die Konzentration der Hydroxonium-Ionen,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , so lange gesenkt, bis der Wert des Produktes  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  wiederum  $1.00 \cdot 10^{-14}$  beträgt.<sup>❶</sup>

❶ Die Praxis zeigt, dass der hier besprochene Sachverhalt ausschliesslich für **verdünnte** wässrige Lösungen von Säuren bzw. Basen zutrifft. Vgl. dazu die Bemerkung zur Definition des Ionenproduktes des Wassers,  $K_{\text{W}}$ , auf Seite 5: Die Konzentration des Wassers,  $[\text{H}_2\text{O}]$ , wird durch die Zugabe von *wenig* Säure bzw. Base - d.h. bei der Herstellung von **verdünnten** wässrigen Lösungen - ebenfalls nur unbedeutend verändert und kann deshalb nach wie vor als *konstant* betrachtet werden.

---

## Übersicht und Zusammenfassung

Für reines Wasser und alle **verdünnten** wässrigen Lösungen von Säuren und Basen gilt bei 25 °C:

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

In reinem Wasser und *neutralen* Lösungen gilt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  und  $[\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

In *sauren* Lösungen gilt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  und  $[\text{OH}^-] < 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

In *alkalischen* Lösungen gilt:  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$   
 $[\text{OH}^-] > 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  und  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

**Die Autoprotolyse des Wassers ist der Eckstein der nun folgenden Konzepte zur Beschreibung des Verhaltens von Säuren und Basen in wässriger Lösung.** Es ist deshalb wichtig zu verstehen, dass das Ionenprodukt des Wassers,  $K_w$ , die Gleichgewichtskonstante ist, welche die Autoprotolyse des Wassers in reinem Wasser und in allen verdünnten wässrigen Lösungen von Säuren und Basen beschreibt.



## 2. Der pH-Wert und der pOH-Wert

Bei der Zugabe einer Säure oder Base zu reinem Wasser werden die Konzentrationen der Hydroxonium-Ionen,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , und Hydroxid-Ionen,  $[\text{OH}^-]$ , in *erheblichem Mass* verändert. So weist beispielsweise eine 0.01 M Salzsäure eine  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  von  $10^{-2}$  mol/l auf; in einer 0.01 M Natronlauge beträgt die  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  hingegen lediglich  $10^{-12}$  mol/l: Die Konzentration der Hydroxonium-Ionen der Salzsäure ist demnach  $10^{10}$  mal höher als die Konzentration der Hydroxonium-Ionen der Natronlauge!

Extrem kleine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentrationen können zwar mit Hilfe der Exponentialschreibweise angegeben werden, allerdings ist dies eher unüblich: Im Alltag des Chemikers wird meistens auf *logarithmierte* Konzentrationsangaben zurückgegriffen. Nur so ist es überhaupt möglich, grosse Konzentrationsunterschiede in grafischer Form darzustellen. **Logarithmische Konzentrationsangaben** für  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen in wässriger Lösung sind demnach gefragt:

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

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

Berechnung des pH-Wertes bei bekannter  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Berechnung der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration bei bekanntem pH-Wert

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

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

Berechnung des pOH-Wertes bei bekannter  $\text{OH}^-$ -Konzentration

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Berechnung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration bei bekanntem pOH-Wert

Die Zusammenfassung des Kapitels über die Autoprotolyse des Wassers auf Seite 7 kann nun wie folgt ergänzt werden:

In reinem Wasser und *neutralen* Lösungen gilt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  bzw.  $\text{pH} = \text{pOH}$

Bei 25 °C betragen der pH- und der pOH-Wert somit:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}) = 7.00$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}) = 7.00$$

In *sauren* Lösungen gilt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  bzw.  $\text{pH} < \text{pOH}$

Und bei 25 °C gilt zudem:

$$\text{pH} < 7.00 \quad \text{bzw.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} > 7.00 \quad \text{bzw.} \quad [\text{OH}^-] < 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

In *alkalischen* Lösungen gilt:  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  bzw.  $\text{pOH} < \text{pH}$

Und bei 25 °C gilt zudem:

$$\text{pOH} < 7.00 \quad \text{bzw.} \quad [\text{OH}^-] > 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} > 7.00 \quad \text{bzw.} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Eine sehr hilfreiche Gleichung entsteht zudem, wenn von beiden Seiten des Ausdrucks  $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  der negative Logarithmus genommen wird. Bei 25 °C gilt:

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

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

$$-\log K_W = (-\log [\text{OH}^-]) + (-\log [\text{H}_3\text{O}^+]) = 14.00$$

$$\text{p}K_W = \text{pOH} + \text{pH} = 14.00$$

In reinem Wasser und in allen **verdünnten** wässrigen Lösungen von Säuren und Basen muss die Summe des pOH- und pH-Werts demnach 14.00 betragen:

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14.00 \quad (\text{bei } 25 \text{ °C})$$

### 3. 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. Vgl. dazu die **Säure-Base-Reihe** im *Anhang*: Säuren, welche in dieser Säure-Base-Reihe einen  $K_S$ -Wert mit der Bezeichnung "sehr gross" aufweisen, werden in diesem Leitprogramm als **starke Säuren** bezeichnet. Starke Säuren sind z.B. Chlorwasserstoff (HCl) und Perchlorsäure (HClO<sub>4</sub>). 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 bzw. starken Base einer Zugabe von  $H_3O^+$ -Ionen bzw.  $OH^-$ -Ionen gleich.**

*Wie verhält sich nun das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers, wenn reinem 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 Gleichgewichtsreaktion 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 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 beim Zusammentreffen zweier Wasser-Moleküle 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 3.1*.

Schema 3.1

## Autoprotolyse

Konzentrationen in mol/l	H <sub>2</sub> O	+	H <sub>2</sub> O	⇌	OH <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Reines 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 Konzentrationen der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen, welche durch die Autoprotolyse erzeugt werden.**

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 Gleichgewichtsreaktion auf. Vor der Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts steht die Variable z gerade für die gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen der Hydroxonium-Ionen und Hydroxid-Ionen. **Die Variable z kann deshalb einfach in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Autoprotolyse des Wassers - also das Ionenprodukt des Wassers,  $K_W$  - 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:*

$$\rightarrow z = 1.00 \cdot 10^{-7}$$

→ Die gesuchten **Konzentrationen** betragen  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

→ Der **pH-Wert** des reinen 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 Vorgehenskonzept - das Einsetzen der Variablen  $z$  in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K_W$  - erweitert werden kann. Das Beispiel nimmt Bezug auf *Schema 3.2*.

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 3.2, Zeile (2)*, mit " $+ c_0$ " gekennzeichnet:

Schema 3.2

## Wässrige Lösungen starker Säuren

Konzentrationen in mol/l	$H_2O$	+	$H_2O$	$\rightleftharpoons$	$OH^-$	+	$H_3O^+$
(1) Reines 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 des Autoprotolyse-Gleichgewichts ein. Die **Variable  $z$**  in *Zeile (3)* des *Schemas 3.2* bezieht sich auf den **neuen Gleichgewichtszustand** des Autoprotolyse-Gleichgewichts 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 3.2, 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:*

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

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  $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-14}$  logarithmiert, so resultiert die folgende Beziehung zwischen dem pH-Wert und dem pOH-Wert:

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$$

Mit Hilfe dieser Beziehung, kann das Resultat kontrolliert werden:

$$\text{pOH} + \text{pH} = 12.00 + 2.00 = 14.00 \quad \text{i.O.}$$

*Interpretation des Resultats:*

Die entstandene saure wässrige Lösung enthält trotz der sehr hohen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration immer noch  $\text{OH}^-$ -Ionen, allerdings in sehr geringer Konzentration. Diese wenigen  $\text{OH}^-$ -Ionen stammen von der Autoprotolyse des Wassers:

Es ist wichtig zu verstehen, dass sich - bedingt durch die Störung des Autoprotolyse-Gleichgewichts - die Lösung für  $z$  in *Zeile (3)* des *Schemas 3.2* von der Lösung für  $z$  in *Schema 3.1* unterscheidet. Die  $\text{OH}^-$ -Konzentration beträgt nun nur noch  $1.00 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$  ( $= z \text{ mol/l}$ ) und nicht wie vor der Störung  $1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  ( $= z \text{ mol/l}$ ). Zur Gesamtkonzentration der Hydroxonium-Ionen ( $z + c_0 \text{ mol/l}$ ) steuert die Autoprotolyse im neuen Gleichgewichtszustand ebenfalls nur noch  $1.00 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$   $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ( $z \text{ mol/l}$ ) bei, was mit dem eingangs erwähnten **Prinzip von Le Châtelier** in Einklang steht.

### Erste Kontrollaufgaben zu Kapitel 3

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

Welche  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration und welche  $\text{OH}^-$ -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  $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$ .

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

Welche  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration und welche  $\text{OH}^-$ -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  $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$ .

**Wichtig:**

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

- 3) Diese Aufgabe bezieht sich auf eine **Störung mit OH<sup>-</sup>-Ionen** und nicht wie bisher mit H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen: 0.001 mol (10<sup>-3</sup> 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.

Ergänzen Sie zunächst das hier vorliegende *Schema 3.3* mit " z ", " + c<sub>0</sub> " und " z ". Überlegen Sie sich gut, *wo genau* Sie die Störung " + c<sub>0</sub> " einsetzen müssen.

Schema 3.3

## Wässrige Lösungen starker Basen

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

Welche **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Konzentration** und welche **OH<sup>-</sup>-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  $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$  .

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.

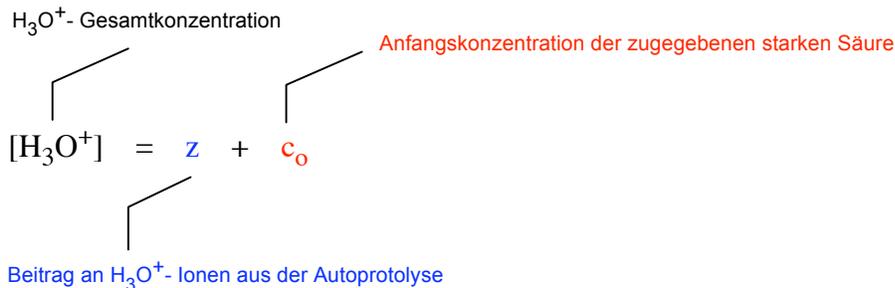
### Eine abschliessende Bemerkung zur Berechnungen von pH-Werten wässriger Lösungen starker Säuren und Basen

Die Ergebnisse der bis anhin behandelten Rechenbeispiele zeigen, dass die Autoprotolyse auch nach Störungen durch hohe Konzentrationen einer starken Säure immer noch  $\text{OH}^-$ -Ionen - wenn auch in sehr geringen Konzentrationen - produziert. Deshalb kann auch für saure wässrige Lösungen nebst dem pH-Wert immer auch ein pOH-Wert definiert werden.

Analog liefert die Autoprotolyse auch nach Zugabe einer starken Base immer noch eine geringe Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Deshalb ist es überhaupt möglich, für alkalische Lösungen einen pH-Wert anzugeben. *Die pH-Werte alkalischer Lösungen bzw. die pOH-Werte saurer Lösungen können nur unter Berücksichtigung des Autoprotolyse-Gleichgewichts berechnet werden.*

Ist man sich dieses Sachverhalts bewusst, empfiehlt es sich häufig, bei der Berechnung von pH- und pOH-Werten wässriger Lösungen starker Säuren und starker Basen eine **vereinfachte Vorgehensweise** zu befolgen:

*In wässrigen Lösungen starker Säuren* ist die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, welche durch die Autoprotolyse erzeugt wird ( $z \text{ mol/l}$ ), im Vergleich zur Anfangskonzentration der zugegebenen starken Säure ( $c_0 \text{ mol/l}$ ) meistens äusserst klein. Der *Beitrag der Autoprotolyse* an die *Gesamtkonzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen* kann in diesen Fällen mit gutem Gewissen vernachlässigt werden.



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:

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

Zur Berechnung des pOH-Wertes der sauren Lösung muss jetzt aber - wie eingangs erwähnt - *wieder auf das Autoprotolyse-Gleichgewicht zurückgegriffen werden*. Am einfachsten geschieht dies mit Hilfe der Beziehung  $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$ . Somit gilt:  $\text{pOH} = 14.00 - \text{pH}$ . Aus dem pOH-Wert lässt sich die  $\text{OH}^-$ -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<sup>-</sup>-Ionen durch den Beitrag der OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Autoprotolyse nur unmerklich ändert, sind Anfangskonzentration der zugegebenen starken Base ( $c_0$  mol/l) und die gesuchte Gesamtkonzentration der Hydroxid-Ionen praktisch identisch. Für die Berechnung des pOH-Wertes gilt somit:

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

Zur Berechnung des pH-Wertes der alkalischen Lösung muss jetzt wieder auf das Autoprotolyse-Gleichgewicht zurückgegriffen werden. Es gilt:  $\text{pH} = 14.00 - \text{pOH}$ . Aus dem pH-Wert lässt sich  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ermitteln:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

Das abschliessende *Rechenbeispiel* zeigt, dass der Beitrag an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen bzw. OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Autoprotolyse erst bei *sehr geringen Anfangskonzentrationen* der starken Säure bzw. Base von  $c_0 < 10^{-6}$  mol/l Einfluss auf den zu berechnenden pH-Wert nimmt:

Die Anfangskonzentration einer starken Säure betrage beispielsweise  $c_0 = 5.0 \cdot 10^{-7}$  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:

$$c_0 = 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l, somit: solve } (z \cdot (z + 5.0 \cdot 10^{-7}) = 1.00 \cdot 10^{-14}), z);$$

Resultat:

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

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.

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = z + c_0 = 1.926 \cdot 10^{-8} + 5.0 \cdot 10^{-7} = 5.1926 \cdot 10^{-7} = 5.2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow \text{Der pH-Wert der wässrigen Lösung beträgt somit } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5.2 \cdot 10^{-7}) = \mathbf{6.28} .$$

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

*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. **Bei starken Säuren bzw. Basen kann daher generell auf die Berücksichtigung des Beitrages der Autoprotolyse an die Gesamtkonzentration der Hydroxonium- bzw. Hydroxid-Ionen 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  $18 \mu\text{g}$  Chlorwasserstoff-Gas (molare Masse =  $36.46 \text{ g/mol}$ ) gelöst hätten. Derart geringe Anfangskonzentrationen sind in der Praxis kaum anzutreffen.

 **Weitere Kontrollaufgaben zu Kapitel 3**

- 4)  $0.0005 \text{ mol}$  ( $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) einer **starken einprotonigen Säure** werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt  $1.0 \text{ l}$  verdünnt.  
Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche  **$\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration** und welche  **$\text{OH}^-$ -Konzentration** weist die entstandene Lösung auf?
- 5)  $0.02 \text{ mol}$  ( $10^{-2} \text{ mol}$ ) der **starken Base** Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) werden in demineralisiertem Wasser gelöst. Die entstandene Lösung wird mit demineralisiertem Wasser auf ein Volumen von exakt  $300 \text{ ml}$  verdünnt.  
Berechnen Sie den **pH-Wert** und den **pOH-Wert** der Lösung. Welche  **$\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration** und welche  **$\text{OH}^-$ -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  $40 \mu\text{g}$  ( $\text{NaOH}$ , molare Masse =  $40.00 \text{ g/mol}$ ) 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  $\text{OH}^-$ -Ionen. Vergleichen Sie die beiden Resultate.

