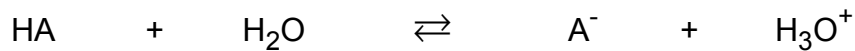


4. Wässrige Lösungen schwacher Säuren und Basen

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.

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.^❶ Vielmehr stellt sich in der wässrigen Lösung ein *Gleichgewichtszustand* ein:



Gemäss Massenwirkungsgesetz lautet der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante wie folgt:

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

Die Konzentration des Wassers, $[\text{H}_2\text{O}]$, wird durch die Zugabe von *wenig* Säure - d.h. bei der Herstellung von *verdünnten* wässrigen Säure-Lösungen - nur unbedeutend verändert.^❷ 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 das Dissoziations-Gleichgewicht der Säure beschreibt*: Sie wird als **Säurekonstante** bezeichnet und erhält das spezielle Symbol K_S :

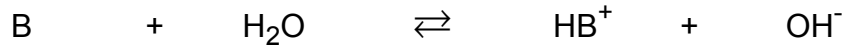
$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Bigg/ \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{wobei: } K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_S$$

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

❶ 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.

❷ Die Praxis zeigt, dass der hier besprochene Sachverhalt ausschliesslich für *verdünnte* wässrige Lösungen von Säuren zutrifft.

Auch die Zugabe von 0.01 mol einer *schwachen Base* zu reinem Wasser führt nicht direkt zur Entstehung von 0.01 mol OH^- -Ionen, da sich in der wässrigen Lösung - analog zu den eingangs besprochenen schwachen Säuren - ein *Gleichgewichtszustand* einstellt. Die **Basenkonstante** K_B beschreibt das Dissoziations-Gleichgewicht der Base in *verdünnten* wässrigen Lösungen:



$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Die **Säure-Base-Reihe** im *Anhang* dieses Leitprogramms enthält vorwiegend Säuren und Basen, die in Wasser *nicht* vollständig dissoziieren. Für jede dieser Säuren bzw. Basen wurde der K_S - bzw. K_B -Wert experimentell bestimmt: Als **schwache Säuren** bzw. **schwache Basen** sollen hier diejenigen Säuren bzw. Basen bezeichnet werden, für welche unter K_S bzw. K_B ein *konkreter Wert* und nicht einfach der Hinweis "sehr gross" oder "sehr klein" angegeben ist.[Ⓢ] Schwache Säuren sind z.B. Essigsäure (CH_3COOH , $K_S = 1.74 \cdot 10^{-5}$) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl , K_S von $\text{NH}_4^+ = 6.17 \cdot 10^{-10}$). Schwache Basen sind z.B. Ammoniak (NH_3 , $K_B = 1.62 \cdot 10^{-5}$) und Natriumacetat (CH_3COONa , K_B von $\text{CH}_3\text{COO}^- = 5.75 \cdot 10^{-10}$).

[Ⓢ] Säuren bzw. Basen mit einem "sehr grossen" K_S - bzw. K_B -Wert wurden bereits in *Kapitel 3* eingehend behandelt; sie werden als **starke Säuren** bzw. **starke Basen** bezeichnet. Säuren bzw. Basen für welche unter K_S - bzw. K_B der Hinweis "sehr klein" angegeben ist, sind **sehr schwache Säuren** bzw. **sehr schwache Basen**; sie sind zu schwach, um in ihrer Funktion als Säure bzw. Base Einfluss auf den pH-Wert zu nehmen.

Auch in der chemischen Literatur werden Säuren und Basen aufgrund ihrer unterschiedlichen Stärken in verschiedene Kategorien eingeteilt: Dies wird allerdings sehr unterschiedlich gehandhabt. Die hier vorliegende Unterteilung in "starke", "schwache" und "sehr schwache" Säuren und Basen nimmt in sinnvoller Weise Rücksicht auf das in diesem Leitprogramm besprochene Vorgehenskonzept zur Berechnung von pH-Werten.

Nach Zugabe einer schwachen Säure bzw. schwachen Base zu reinem Wasser stellt sich also *zusätzlich* zum Autoprotolyse-Gleichgewicht ein *weiteres* Gleichgewicht ein - das *Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Säure* bzw. das *Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Base*. 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 4.1* 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 4.1*.

Schema 4.1

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

Konzentrationen in mol/l ...	HA	+	H_2O	\rightleftharpoons	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 4.2 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 4.2 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 4.2 A*, *Zeile (3)*. Durch das Einsetzen von **z + x** und **z** in den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_{W} entsteht eine quadratische Gleichung.

*Schema 4.2 A Autoprotolyse-Gleichgewicht ...
... mit Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Säure HA gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l	H_2O	+	H_2O	\rightleftharpoons	OH^-	+	H_3O^+
(1) Reines Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht		konstant			z		z
(2) Störung: Zusätzliche H_3O^+							+ 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:

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

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 H_3O^+ -Ionen entstehen und beeinflusst dadurch das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers: Diese H_3O^+ -Ionen wurden als **Störung** (" + x ") in *Zeile (2)* des *Schemas 4.2 A* berücksichtigt. Umgekehrt erzeugt aber auch die Autoprotolyse H_3O^+ -Ionen und beeinflusst dadurch das Dissoziations-Gleichgewicht der Essigsäure. Die durch die Autoprotolyse erzeugten z mol/l H_3O^+ -Ionen können nun als **Störung** des Dissoziations-Gleichgewichts der Essigsäure betrachtet werden und in *Zeile (2)* von *Schema 4.2 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 4.2 B

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

Konzentrationen in mol/l ...	HA	+	H_2O	\rightleftharpoons	A^-	+	H_3O^+
(1) Dissoziations-Gleichgewicht	$c_0 - x$		konstant		x		x
(2) Störung: Zusätzliche H_3O^+ 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 4.2 B* beziehen sich auf das Dissoziations-Gleichgewicht der schwachen Säure im *neuen Gleichgewichtszustand* und werden deshalb mit einer **neuen Farbe** geschrieben.

Für die gesuchte H_3O^+ -Gesamtkonzentration muss nun $x + z$, für die Acetat-Ionen-Konzentration 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. Durch das Einsetzen von $x + z$, x und $c_0 - x$ in den Ausdruck für die Säurekonstante K_S der Essigsäure entsteht die gesuchte *zweite* quadratische Gleichung:

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

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:^④

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

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

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:

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x = 2.4478 \cdot 10^{-11} + 0.00040852 = 0.00040852 = 4.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = z = 2.45 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

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

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

Kontrolle: $\text{pOH} + \text{pH} = 3.39 + 10.61 = 14.00$ i.O.

^④ 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:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{Zeile (3) von Schema 4.2 A und Schema 3.2 B: } [\text{H}_3\text{O}^+] = z + x$$

$$[\text{OH}^-] \rightarrow \text{Zeile (3) von Schema 4.2 A: } [\text{OH}^-] = z$$

$$[\text{A}^-] \rightarrow \text{Zeile (3) von Schema 4.2 B: } [\text{A}^-] = x$$

$$[\text{HA}] \rightarrow \text{Zeile (3) von Schema 4.2 B: } [\text{HA}] = c_0 - x$$

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

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

$$\rightarrow [\text{A}^-] = x = 0.000409 \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow [\text{HA}] = c_0 - x = 0.009591 \text{ mol/l}$$

Die Konzentration der Acetat-Ionen (entspricht dem Ausdruck $[\text{A}^-]$) beträgt also nur gerade 0.000409 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 %.

Erste Kontrollaufgaben zu Kapitel 4

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

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

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 4.3 A* und *4.3 B*:

*Schema 4.3 A Autoprotolyse-Gleichgewicht ...
... mit Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
(1) Reines Wasser: Autoprotolyse-Gleichgewicht	konstant
(2) Störung: Zusätzliche OH^-	
(3) Autoprotolyse-Gleichgewicht im neuen Gleichgewichtszustand	konstant

*Schema 4.3 B Dissoziations-Gleichgewicht einer schwachen Base B ...
... mit Autoprotolyse gekoppelt*

Konzentrationen in mol/l ...	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^+ + \text{OH}^-$
(1) Dissoziations-Gleichgewicht	konstant
(2) Störung: Zusätzliche OH^- bzw. Kopplung mit Autoprotolyse	
(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 $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$.

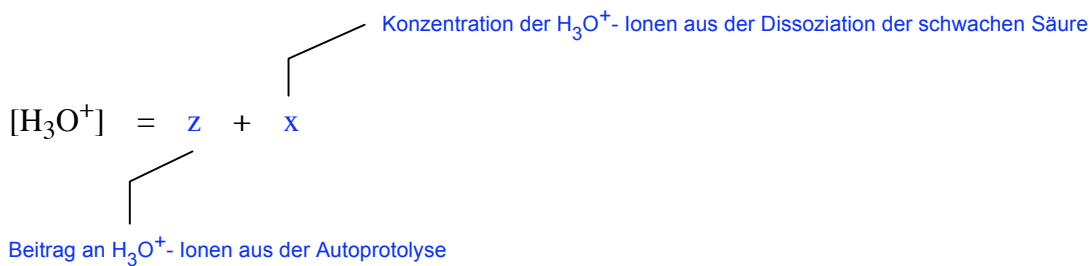
Bemerkung:

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 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:

Vgl. dazu auch die Bemerkungen auf S. 16 in Kapitel 3.

Durch diese 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 4.2 B* weggelassen werden kann und sich somit *Schema 4.2 B* zu *Schema 4.1* 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* und das nun folgende *ohne* Berücksichtigung des Beitrages 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:

$$\rightarrow x = 0.0004085237889, -0.0004259237889$$

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

$$\rightarrow \text{Die gesuchte Konzentration beträgt } [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.00040852 = 4.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} .$$

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

\rightarrow Der **pOH-Wert** der sauren Lösung kann nun mit Hilfe der Beziehung $\text{pOH} + \text{pH} = 14.00$ berechnet werden. Er beträgt $\text{pOH} = 14.00 - 3.39 = \mathbf{10.61}$.

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

Vergleich der beiden Resultate:

Es zeigt sich *kein Unterschied* zwischen den beiden pH-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 die 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 4.4* ableitet:

Schema 4.4 *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 pOH + pH = 14.00 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. **Das vereinfachte Vorgehenskonzept findet hier in der Regel 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. **Das vereinfachte Vorgehenskonzept findet hier in der Regel 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.**

 **Weitere Kontrollaufgaben zu Kapitel 4**

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?

- 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 $c_0 = 0.01 \text{ mol/l}$ 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 $c_0 = 0.05 \text{ mol/l}$ 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?

