



Grundvorlesung Analytische Chemie

Sommersemester 2020

Musterlösung zum Übungsblatt I – pH-Werte

Aufgabe 1

Geben Sie für die folgenden Ionenkonzentrationen die pH-Werte und die Reaktion der jeweiligen wässrigen Lösung (sauer oder alkalisch) an.

a) $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$

Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Oxoniumionen-Konzentration ($[(\text{H}_3\text{O})^+]$) in einer wässrigen Lösung. Es handelt sich um eine einheitenlose Größe.

$$\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (1)$$

Um das richtige Ergebnis zu erhalten, muss die Stoffmengenkonzentration in den Einheiten „Mol pro Liter“ (mol L^{-1}) in Gleichung 1 eingesetzt werden:

$$\text{pH} = -\lg(0,4 \text{ mol L}^{-1}) = 0,4 \quad (2)$$

Da der pH-Wert deutlich kleiner als 7 ist, reagiert diese Lösung stark sauer.

b) $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

Analog zum pH-Wert ist der pOH-Wert definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Hydroxidionen-Konzentration $[(\text{OH})^-]$ in einer wässrigen Lösung:

$$pOH = -\lg ([(\text{OH})^-]) \quad (3)$$

Durch Einsetzen der Hydroxidionen-Konzentration in Gleichung 3 ergibt sich folgender pOH -Wert:

$$pOH = -\lg (10^{-8} \text{ mol L}^{-1}) = 8 \quad (4)$$

Wasser ist in der Lage, eine Autoprotolyse-Reaktion einzugehen. Bei dieser Reaktion reagieren zwei Wassermoleküle unter Dissoziation zu einem Oxonium- und einem Hydroxidion:



Das zugrundeliegende Massenwirkungsgesetz (MWG) mit der Gleichgewichtskonstanten K_w entspricht dem sogenannten Ionenprodukt des Wassers, welches das Produkt der Stoffmengenkonzentrationen der Dissoziationsprodukte darstellt:

$$K_w(\text{H}_2\text{O}) = [(\text{H}_3\text{O})^+][(\text{OH})^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad (6)$$

Durch Einsetzen der oben gezeigten Definitionen des pH - und des pOH -Wertes (Gleichung 1 und Gleichung 3) in Gleichung 5 – also durch das Anwenden des negativen dekadischen Logarithmus auf die Definition des Ionenprodukt des Wassers – ergibt sich:

$$\begin{aligned} -\lg ([(\text{H}_3\text{O})^+]) - \lg ([(\text{OH})^-]) &= -\lg (10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}) \\ \Leftrightarrow pH + pOH &= 14 \end{aligned} \quad (7)$$

Demnach kann der pH -Wert einer Lösung mit gegebener Hydroxidionen-Konzentration wie folgt berechnet werden:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 8 = 6 \quad (8)$$

Der pH -Wert ist etwas kleiner als 7, wonach diese Lösung schwach sauer reagiert.

Zu beachten ist hierbei, dass in der Aufgabenstellung explizit die vorliegende Ionenkonzentration angegeben war. Hierbei wird also nicht der Fall beschrieben, dass zu einer wässrigen

Lösung mit $pH = 7$ eine bestimmte Menge an Hydroxid-Ionen hinzugefügt wurde. In diesem Fall hätte die bereits vorhandene Konzentration an Hydroxid-Ionen von $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ zur pH -Wert-Berechnung miteinbezogen werden müssen: $[(OH)^-] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} + 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

c) $c(OH^-) = 0,0025 \text{ mol L}^{-1}$

Das Vorgehen erfolgt analog zu Aufgabe 1b). Die Lösung hat einen pH -Wert von 11,4 und reagiert damit stark basisch.

Aufgabe 2:

Man löst 20,5 g Natriumethanoat (Natriumacetat; $Na(CH_3COO)$) in 1 Liter Wasser. Berechnen Sie den pH -Wert. ($M(Na(CH_3COO)) = 82 \text{ g mol}^{-1}$; $pK_s(CH_3COOH) = 4,75$)

Zunächst ist die Reaktionsgleichung der entsprechenden Säure-Base-Reaktion aufzustellen, wobei das Na^+ -Ion nicht berücksichtigt werden muss, da es für die Protolysereaktion nicht von Belang ist.



Die zugehörige Basenkonstante K_B ist wie folgt definiert.

$$K_B = \frac{[CH_3COOH][(OH)^-]}{[(CH_3COO)^-]} \quad (10)$$

Hierbei gilt $[CH_3COOH] = [(OH)^-]$, da beide Ionen in gleichem Stoffmengenverhältnis gebildet werden. Demnach kann K_B auch wie folgt formuliert werden:

$$K_B = \frac{[(OH)^-]^2}{[(CH_3COO)^-]} \quad (11)$$

Der pK_B -Wert von Acetat (CH_3COO^-) lässt sich aus dem pK_s -Wert von Essigsäure (CH_3COOH) wie folgt bestimmen:

$$pK_B = 14 - pK_s \quad (12)$$

Diese Beziehung ist der Tatsache geschuldet, dass folgender Zusammenhang gilt:

$$K_B \cdot K_S = \frac{[(\text{CH}_3\text{COO})^-][(\text{H}_3\text{O})^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][(\text{OH})^-]}{[(\text{CH}_3\text{COO})^-]} \quad (13)$$

$$K_B \cdot K_S = [(\text{H}_3\text{O})^+][(\text{OH})^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = K_W$$

Der pK_B bzw. der pK_S ist jeweils der negative dekadische Logarithmus des K_B bzw. des K_S , wonach gilt:

$$pK_B + pK_S = 14 \quad (14)$$

Der pK_B -Wert von Acetat ist demnach:

$$pK_B = 14 - 4,75 = 9,25 \quad (15)$$

Da der pK_B -Wert von Acetat größer als 4,5 und kleiner als 9,5 ist, kann Acetat als mittelstarke Base eingestuft werden. Demnach wird die Annahme gemacht, dass Acetat nur in vernachlässigbaren Mengen umgesetzt wird (in anderen Worten: Das Gleichgewicht der Protolysereaktion (Gleichung 9) liegt stark auf Seiten der Edukte). Somit kann die im Gleichgewicht vorliegende Konzentration an Acetat $[(\text{CH}_3\text{COO})^-]$ aus der anfangs zugegebenen Menge an Natriumacetat (20,5 g), dem Volumen von 1 L Lösung und der molaren Masse von Natriumacetat berechnet werden. Zunächst wird die Stoffmenge an Natriumacetat berechnet:

$$n(\text{NaCH}_3\text{COO}) = \frac{m(\text{NaCH}_3\text{COO})}{M(\text{NaCH}_3\text{COO})} = \frac{20,5 \text{ g}}{82 \text{ g mol}^{-1}} = 0,25 \text{ mol} \quad (16)$$

Die Acetat-Konzentration in einem Volumen von 1 Liter Wasser beträgt damit $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Da der K_B -Wert und nun auch die Acetat-Konzentration im Reaktionsgleichgewicht bekannt sind, kann mit Hilfe von Gleichung 11, welche noch nach der Hydroxidionen-Konzentration umgestellt werden muss, die entsprechende Konzentration berechnet werden:

$$[(\text{OH})^-]^2 = K_B \cdot [(\text{CH}_3\text{COO})^-] \quad (17)$$

$$\leftrightarrow [(\text{OH})^-] = \sqrt{K_B \cdot [(\text{CH}_3\text{COO})^-]}$$

Durch Logarithmierung von Gleichung 17 lässt sich der $p\text{OH}$ -Wert ermitteln:

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \lg [(\text{CH}_3\text{COO})^-]) = \frac{1}{2}(9,25 - \lg (0,25 \text{ mol L}^{-1})) = 4,93 \quad (18)$$

Aus der im Aufgabenteil b) gezeigten Beziehung zwischen dem pH und dem pOH (Gleichung 7) kann der pH -Wert der Lösung berechnet werden:

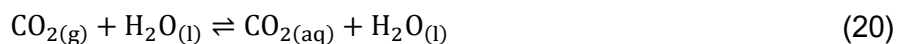
$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,93 = 9,07 \quad (19)$$

Aufgabe 3:

Regen zeigt einen pH -Wert von 5,6. In einigen Gegenden Deutschlands wurde ein pH -Wert bis zu 3,6 („saurer Regen“) gemessen.

- a) Können Sie sich erklären, weshalb auch unbelasteter Regen einen pH -Wert kleiner als 7 zeigt?**

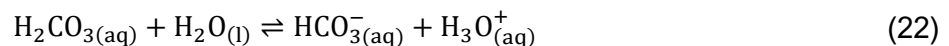
Atmosphärisches Kohlenstoffdioxid (CO_2) löst sich unter Bildung von Kohlensäure (H_2CO_3) in Wassertröpfchen, wobei die Kohlensäure sauer reagiert und für eine Senkung des pH -Wertes verantwortlich ist. Der Prozess lässt sich in verschiedene Teilprozesse untergliedern. In einem ersten Schritt wird CO_2 in Wasser gelöst:



Als nächstes erfolgt die Reaktion von in Wasser gelöstem CO_2 mit Wasser zu Kohlensäure:



Die Kohlensäure wiederum kann eine Protolysereaktion eingehen:



Kohlensäure ist eine zweiprotonige Säure, wobei die pK_s -Werte der jeweiligen Protolysereaktion wie folgt lauten: $pK_{s1} = 6,35$ und $pK_{s2} = 10,33$. Der Einfluss einer subsequenten Protolysereaktion (pK_{s2}) kann aufgrund des vergleichsweise hohen pK_{s2} -Wertes vernachlässigt

werden; daher kann davon ausgegangen werden, dass der maßgebliche zur Erniedrigung des pH-Wertes beitragende Anteil an Oxoniumionen beim ersten Protolyseschritt entsteht.

b) Berechnen Sie, um welchen Faktor die Oxonium-Konzentration beim sauren Regen gegenüber dem „normalen“ Regen zugenommen hat.

Es wird wieder die Definition des pH-Wertes (Gleichung 1) zugrunde gelegt. Hieraus kann die Oxonium-Konzentration wie folgt berechnet werden:

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (23)$$

Die Oxonium-Konzentration in „normalem“ Regen beträgt damit:

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = 10^{-5,6} = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad (24)$$

Die Oxonium-Konzentration in saurem Regen hingegen liegt bei:

$$[(\text{H}_3\text{O})^+] = 10^{-3,6} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad (25)$$

Demnach ist die Oxonium-Konzentration in saurem Regen gegenüber „normalem“ Regen um den Faktor 100 erhöht.

Aufgabe 4:

Berechnen sie den pH-Wert für die folgenden wässrigen Lösungen.

a) Eine Ammoniumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Der pK_s -Wert des Ammonium-Ions beträgt 9,25, wonach es sich um eine mittelstarke Säure handelt und damit zur Berechnung des pH-Wertes im Vergleich zu Aufgabe 2 analoge Schritte vorgenommen werden können. Das Chlorid-Ion ist kein Protolyt, weshalb es für die Säure-Base-Reaktion nicht relevant ist und im Folgenden unberücksichtigt bleibt. Folgendes Protolysegleichgewicht liegt der Reaktion zugrunde:



Die Schritte zur Berechnung des pH -Wertes erfolgen analog zu Aufgabe 2. Auf Basis des MWG, welches hier nicht formuliert wird, lässt sich über die Gleichung

$$pH = \frac{1}{2}(pK_S - \lg [(\text{NH}_4)^+]) \quad (27)$$

folgender pH -Wert für die angegebene Ammoniumchlorid-Lösung ermitteln:

$$pH = \frac{1}{2}(9,25 - \lg (0,1 \text{ mol L}^{-1})) = 5,13 \quad (28)$$

b) Eine Kaliumcyanid („Zyankali“)-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol L^{-1} .

Der pK_B -Wert des Cyanid-Ions beträgt 4,79, wonach es sich um eine mittelstarke Base handelt. Das Kalium-Ion ist kein Protolyt, weshalb es im Folgenden unberücksichtigt bleibt. Folgendes Protolysegleichgewicht liegt der Reaktion zugrunde:



Auf Basis des MWG, welches hier nicht formuliert wird, lässt sich über die Gleichung

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \lg [(\text{CN})^-]) \quad (30)$$

zunächst der pOH -Wert der Zyankali-Lösung berechnen:

$$pOH = \frac{1}{2}(4,79 - \lg (1 \text{ mol L}^{-1})) = 2,39 \quad (31)$$

Mit Hilfe der in Gleichung 8 gezeigten Beziehung zwischen pH und pOH kann schließlich der pH -Wert der „Zyankali“-Lösung berechnet werden:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,39 = 11,61 \quad (32)$$

c) Eine Bariumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 0,01 mol L⁻¹.

Es wird davon ausgegangen, dass Bariumhydroxid als starke Base in Wasser vollständig dissoziiert vorliegt, weshalb das Reaktionsgleichgewicht vollständig auf Seiten der ionischen Produkte liegt:



Aufgrund des vorliegenden stöchiometrischen Verhältnisses von Bariumhydroxid und Hydroxid gemäß Gleichung 33 gilt:

$$[(\text{OH})^-] = 2 [\text{Ba(OH)}_2] = 2 \cdot 0,01 \text{ mol L}^{-1} = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \quad (34)$$

Mit Hilfe der Definition des *pOH*-Wertes (Gleichung 3) lässt sich dieser wie folgt berechnen:

$$p\text{OH} = -\lg ([(\text{OH})^-]) = -\lg (0,02 \text{ mol L}^{-1}) = 1,70 \quad (35)$$

Mit Hilfe von Gleichung 8 kann der **pH-Wert der Bariumhydroxid-Lösung** berechnet werden:

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1,70 = 12,30 \quad (36)$$