

Füllen Sie die Lücken sinnvoll und beantworten Sie die eingebetteten Arbeitsaufträge.

Autoprotolyse des Wassers

Wie Sie wissen, ist Wasser ein, denn es kann sowohl als Säure, als auch als Base reagieren. Diese Reaktion kann auch zwischen zwei Wassermolekülen stattfinden, also eine Protolyse zwischen zwei gleichen Molekülen, eine **Autoprotolyse** (auto = griechisch „sich selbst“).

1. Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

2. Geben Sie die Reaktionsgleichung in Strukturformeln an:

Man kann die Reaktion nicht verhindern, sie findet selbst in chemisch reinem Wasser statt. Wasser und alle wässrigen Lösungen enthalten deshalb Hydroxid- und-Ionen. Allerdings ist das Ausmaß mit dem die Reaktion stattfindet sehr gering, nur Bruchteile der vorhandenen H_2O -Moleküle reagieren miteinander. Über 99,999999% des Wassers liegt tatsächlich in Form von H_2O -Molekülen vor. Immerhin ist die Konzentration an H_3O^+ - und OH^- -Ionen selbst in reinem Wasser noch so groß, dass man damit die elektrische Leitfähigkeit auch von hochreinem Wasser erklären kann. Eine elektrische Leitfähigkeit setzt nämlich immer frei bewegliche Ladungsträger voraus. In Metallen, z.B. Kupferkabeln, sind das die In wässrigen Lösungen sind das allgemein Ionen, im reinen Wasser sind es konkret die H_3O^+ und OH^- -Ionen die durch die *Autoprotolyse* entstehen. Es handelt sich um die leitfähigsten Ionen überhaupt. Das genaue Ausmaß der *Autoprotolyse* ist temperaturabhängig. Experimente haben gezeigt, dass in reinem Wasser bei Raumtemperatur die H_3O^+ -Konzentration $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 0,0000001 \text{ mol/L}$ beträgt.

3. Wie groß ist demnach die OH^- -Konzentration in reinem Wasser? Begründen Sie!

Das Ausmaß der Protolyse nimmt mit steigender Temperatur des Wassers leicht zu. Ein Ergebnis aus Versuchsreihen war, dass bei 100°C , die H_3O^+ - und die OH^- -Konzentration immerhin ungefähr um den Faktor 10 größer ist als bei Raumtemperatur, beträgt dann also jeweils ca. $0,000001 \text{ mol/L}$. Entsprechend steigt auch die elektrische Leitfähigkeit von Wasser beim Erhitzen (dies hat aber zusätzlich auch andere Gründe, wie steigende Ionenbeweglichkeit).

Die Untersuchung beschränkte sich nicht nur auf Wasser. Es wurden auch alle anderen wässrigen Lösungen untersucht, Säurelösungen, Laugen und Salzlösungen. In jedem Fall fand man, dass das Produkt aus H_3O^+ - und OH^- -Ionen konstant ist. Bei Raumtemperatur ($20^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$) beträgt es: $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

4. Vervollständigen Sie mit dieser Information folgende Tabelle:

untersuchte Flüssigkeit bei RT	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/L	$c(\text{OH}^-)$ in mol/L	$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ in mol^2/L^2
Chlorbleiche	$1,5 \cdot 10^{-12}$		
Kochsalzlösung	$1,11111111 \cdot 10^{-7}$	0,00000009	
reines Wasser	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
Regenwasser		$1 \cdot 10^{-9}$	
Zitronensaft	0,01		
Salzsäure mit $\beta(\text{HCl}) = 5 \text{ g/L}$		$7,14 \cdot 10^{-14}$	

Man erkennt, dass sämtliche wässrige Lösungen stets beide Ionensorten enthalten. Auch in sauren Lösungen ist das alkalisch machende OH^- -Ion enthalten! Auf der Gegenseite gilt: Selbst konzentrierte Laugen enthalten noch etwas H_3O^+ .

In reinem Wasser sind die Konzentrationen beide Ionensorten gerade gleich groß. Trägt man Säuren (HA) in Wasser ein, nimmt die Konzentration der H_3O^+ -Ionen durch die Protolyse ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) zu, entsprechend muss die OH^- -Konzentration abnehmen, damit das Produkt $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ konstant bleibt. Trägt man hingegen Basen (B) in Wasser ein, so nimmt die Konzentration der OH^- -Ionen durch die Protolyse, entsprechend muss die H_3O^+ -Konzentration , damit das Produkt konstant bleibt. Ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-)$ spricht man von einer sauren Lösung („Säure“), ist $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_3\text{O}^+)$, dann handelt es sich um eine basische Lösung (Lauge).

Man hat sich darüber geärgert, dass die H_3O^+ - und OH^- -Konzentrationen so viele Größenordnungen überstreichen, und in wässrigen Lösungen im Bereich von $0,000000000000001 \text{ mol/L}$ bis hin zu 1 mol/L liegen. Das macht den Umgang mit diesen Konzentration unhandlich. Dabei sind die Größen wichtig, jede Null in den Nachkommastellen zählt dabei. So ist eine Lösung mit z.B. $0,00000003 \text{ mol/L}$ **zehn** mal saurer als eine Lösung mit $0,0000003 \text{ mol/L}$. Das macht sich in deutlich unterschiedlichen Eigenschaften der Lösungen bemerkbar.

Der Logarithmus macht aus einer unhandlichen Größe eine Kennzahl, mit der man gut arbeiten kann: pH und pOH

Immer dann, wenn man sowohl sehr kleine Werte (z.B. $0,00000003 \text{ mol/L}$) als viele Zehnerpotenzen größere Werte (z.B. $0,5 \text{ mol/L}$) in handlichere Kennzahlen umrechnen will, ohne dass die Auflösung der kleinen Werte darunter leidet, bedient man sich des Logarithmus. In der Regel nutzt man den Logarithmus zur Basis 10.

Wiederholung aus dem Mathematikunterricht der vorangegangenen Schule. Was ist der Logarithmus?

5. Ohne Taschenrechner lösen (Kopfrechner)

- Es sei $10^x = 100$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$
- Es sei $10^x = 1000$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$
- Es sei $10^x = 10$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$

Der Logarithmus ist die Rechenoperation um x zu erhalten, wenn die Aufgaben schwieriger werden. z.B. Es sei $10^x = 100$. $\Rightarrow x = \log_{10} 100 = 2$. Der Zehnerlogarithmus \log_{10} (dekadischer Logarithmus) wird meist mit *lg* abgekürzt (also ohne o). $x = \text{lg } 100 = 2$.

6. Berechnen Sie mit dem Taschenrechner. *lg*-Taste oder *log*-Taste nutzen. **NICHT: In-Taste**

- Es sei $10^x = 35$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \text{lg } 35 =$
- Es sei $10^x = 1$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x =$
- Es sei $10^x = 0,9$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x =$

Ab hier werden Zahlenwerte als Beispiele gewählt, die den oben angegebenen H_3O^+ - und OH^- -Konzentrationen von diversen Lösungen liegen. Machen Sie auch die Gegenprobe. Prüfen Sie, ob 10^x tatsächlich wieder dem Zahlenwert ergibt.

- Es sei $10^x = 1,5 \cdot 10^{-12}$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$
- Es sei $10^x = 0,00000009$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$
- Es sei $10^x = 1,0 \cdot 10^{-7}$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$
- Es sei $10^x = 0,01$. Wie groß ist dann x ? $\Rightarrow x = \dots\dots$

Bildet man den Logarithmus der H_3O^+ - und OH^- -Konzentrationen, so resultieren handliche Kennzahlen im ein- bis maximal zweistelligen Bereich. Da $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ von wässrigen Lösungen kleiner sind als sind, resultieren jedoch negative Werte. Um das zu beseitigen, hat man vereinbart, dass man das Ergebnis noch mit -1 multipliziert, so dass wieder etwas Positives resultiert. Die Rechenanweisungen zur Berechnung der Kennzahlen (pH bzw. pOH) lauten damit:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

und umgeformt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

und umgeformt:

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}}$$

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwerts (also ohne die Einheit) der H_3O^+ -Konzentration. pH ist die Abkürzung für „*potentia hydrogenii*“, lateinisch etwa für „*H⁺-Kraft*“. Man achte darauf, dass das kleine p für die Bildung von *-lg* steht. Das kleine *p* wird uns auch bei anderen Größen begegnen.

Die in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur gültige Formel für die Umrechnung von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$, lässt sich auch logarithmisch formulieren: $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$

Zusammenhänge zwischen $c(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, pH und pOH

Füllen Sie die Felder aus. Nutzen Sie die Formeln in den Kästen oben. Werte auf 2 Nachkommastellen runden.

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/L	pH	$c(\text{OH}^-)$ in mol/L	pOH
2	()*		()*
1			
	0,50		
0,1			
	1,50		
		$1 \cdot 10^{-12}$	
0,001			
0,0001			
		$1 \cdot 10^{-9}$	
	6,00		
		$1 \cdot 10^{-7}$	
			6,00
	9,00		5,00
$1 \cdot 10^{-10}$			
			3,00
	12,00		
$1 \cdot 10^{-13}$			0,00
	()*		(-0,50)*

* Auch wenn pH-Werte rechnerisch außerhalb des Bereichs 0-14 liegen können, gibt man üblicherweise nur solche im Bereich 0-14 an. Grund: Nur für verdünnte Lösungen sind die Zusammenhänge oben mit hinreichender Genauigkeit erfüllt und mit pH-Metern direkt messbar.

Wichtige Schlussfolgerungen:

- Ändert man die H_3O^+ -Konzentration um Faktor 10, so ändert sich der pH-Wert um
- Je höher $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, desto der pH-Wert und desto der pOH-Wert.

Aufgaben

1. Aus einer HCl-Stammlösung sollen in 50 mL-Messkolben folgende Verdünnungen hergestellt werden: $c(\text{HCl}) = 100 \text{ mmol/L}$, 150 mmol/L und 200 mmol/L . Es stehen nur 10mL-Vollpipetten und 20mL-Pipetten zur Verfügung.
[Hyperlink: Tipps \(nur wenn Sie alleine nicht weiterkommen\)](#)
 - a) Welche Konzentration $c(\text{HCl})$ muss die Stammlösung besitzen? Wie werden die Lösungen hergestellt?
 - b) Welchen pH-Wert haben die Stammlösung und die drei Verdünnungen? Auf 3 Nachkommastellen genau angeben. Hinweis: Es gilt $c(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$, da die HCl-Moleküle vollständig protolysieren.
 - c) Wie wird die erforderliche Stammlösung aus einer Salzsäure mit $w(\text{HCl}) = 30\%$ hergestellt?
2. Eine NaOH-Lsg. besitzt $\beta(\text{NaOH}) = 1 \text{ g/L}$.
 - a) Welchen pH-Wert hat die Lösung?
 - b) Wie können daraus 250 mL mit $\text{pH} = 9$ hergestellt werden? [hier klicken: Tipps](#)
3. Welche Masse NaOH muss zu 100 mL Salzsäure mit $c(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$ gegeben werden, damit der pH-Wert auf $\text{pH} = 2$ abgestumpft wird. Annahme: Es treten keine Volumeneffekte auf, d.h. V ist konstant 100 mL
[hier klicken: Tipps](#)

- **Zu 1a)** Sie müssen das mit der Verdünnungsgleichung berechnen $c_1V_1 = c_2V_2$. Das wurde auf einem Aufgabenblatt vor 1-2 Wochen exzessiv geübt.
- **Zu 1b)** Sie müssen sich nicht wundern, wenn die pH-Werte sich nur geringfügig unterscheiden. Unterscheidet sich $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ um den riesigen Faktor 10, ändert sich der pH-Wert gerade mal um 1 Einheit.
- **Zu 1c)** Sie dürfen nicht davon ausgehen, dass die Lösung die Dichte 1 g/cm^3 besitzt. Da keine Dichte angegeben ist, muss die Lösung mithilfe der Waage hergestellt werden.
- **Zu 2a)** Erst mal überlegen, wie groß $c(\text{OH}^-)$ in dieser Lösung ist. Dann kann man über den pOH-Wert auf den pH-Wert schließen.
- **Zu 2b)** Aus dem pH-Wert kann man auf den pOH-Wert und daraus dann auf $c(\text{OH}^-)$ schließen. Dann ist das wieder eine einfache Verdünnungsaufgabe.
- **Zu 3)** Rechnen Sie zuerst die Stoffmengen $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ aus, die zu Beginn vorliegt, und die am Ende vorliegen muss. Dies erfolgt über $c(\text{H}_3\text{O}^+)$. Für jedes H_3O^+ was beseitigt werden soll, muss 1 OH^- zugegeben werden, denn es gilt: $\underline{1} \text{ H}_3\text{O}^+ + \underline{1} \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$



**Auf der folgenden Seite finden Sie die Musterlösungen! Schauen Sie nicht zu früh dort hinein!
Genau das lange Nachdenken, bringt Sie weiter! In der Klassenarbeit gibt es auch keine
Musterlösung. Versuchen Sie kreativ zu denken! Was habe ich für Größen gegeben? Wo will
ich hin? Was fehlen mir für Größen? Kann ich vielleicht selber eine Annahme treffen, die
weiterführt?**

1a) Die dünnste Verdünnung besitzt 100 mmol/L. Man könnte jetzt voreilig schlussfolgern: „**Also nutze ich zur Herstellung der dünnsten Lösung (100 mM) das kleinste mögliche Vollpipettenvolumen. Das sind 10 mL. Ich transferiere also 10 mL des Konzentrats (=Stammlösung) in einen 50 mL-Messkolben und verdünne dann mit Wasser bis zur Marke. Mit diesen Infos kann ich die Konzentration der Stammlösung berechnen:**“

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \Rightarrow \underbrace{100 \text{ mM} \cdot 50 \text{ mL}}_{\text{Verdünnung}} = \underbrace{c_2 \cdot 10 \text{ mL}}_{\text{Stammlsg.}} \Rightarrow c_2 = 500 \text{ mM}$$

Bis hier hin funktioniert das Ganze auch! Allerdings müssen aus dieser Stammlösung mit den 500 mM jetzt ja auch die anderen Verdünnungen (150 mM und 200 mM) hergestellt werden.

Grund: In einer Verdünnungsreihe, sollen alle Verdünnungen aus derselben Stammlösung hergestellt werden ([siehe auch Skript zu Kalibrierlösungen!](#)):



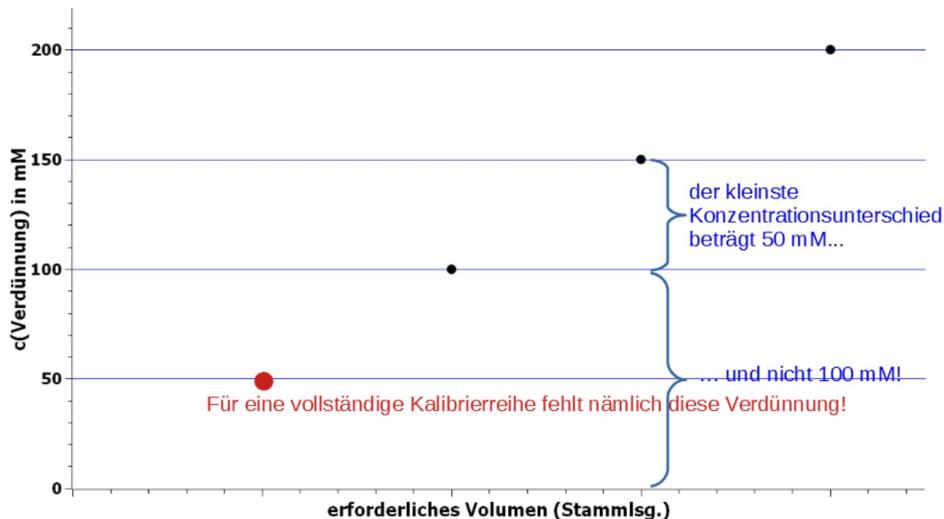
Link zum Skript Kalibrierlösungen

Für die zweitdünnste Verdünnung ($c = 150 \text{ mmol/L}$), müsste dann das zweitkleinste pipettierbare Volumen genutzt werden, also 20 mL (2 mal 10mL-Vollpipette). Jetzt kommt man aber zu einem Widerspruch, wenn man das für die

Konzentration an Stammlösung 500 mM überprüft: $c_1 V_1 = c_2 V_2 \Rightarrow \underbrace{c_1 \cdot 50 \text{ mL}}_{\text{Verdünnung}} = \underbrace{500 \text{ mM} \cdot 20 \text{ mL}}_{\text{Stammlsg.}} \Rightarrow c_1 = 200 \text{ mM}$

Pipettiert man 20 mL Konzentrat (500 mM), dann hat die zweite Verdünnung 200 mM, statt den geforderten 150 mM!

Warum ist das so?



Bei „unvollständigen Kalibrierreihen“ ist nicht die kleinste Konzentration entscheidend, sondern der kleinste Konzentrationsunterschied zwischen den Lösungen! Man muss für die dünnste der Verdünnungen 2 * 10 mL transferieren. (1 * 10 mL wäre das Transfervolumen der fehlenden Kalibrierlösung/Verdünnung – siehe Diagramm oben)

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \Rightarrow \underbrace{100 \text{ mM} \cdot 50 \text{ mL}}_{\text{Verdünnung}} = \underbrace{c_2 \cdot 20 \text{ mL}}_{\text{Stammlsg.}} \Rightarrow c_2 = 250 \text{ mM}$$

c(HCl) der Verdünnung in mM	Teilaufgabe b) pH = -lg c(H ₃ O ⁺) = -lg c(HCl)	V(Stammlsg) mit 250 mM in mL	Gesamtvolumen der Verdünnung in mL
100	1,00	2*10 = 20	50
150	0,82	3 * 10 = 30	50

c) Es sind insgesamt 20 mL + 30 mL + 40 mL = 90 mL Stammlösung erforderlich. Mit Reserve stellen wir 100 mL her. Sie enthalten $n(\text{HCl}) = 25 \text{ mmol HCl}$, da $c(\text{HCl})_{\text{Stammlsg.}} = 250 \text{ mol/L}$ ist. 25 mmol HCl wiegen 0,9115 g. Diese Masse HCl ist in 3,0383 g Salzsäure enthalten, da diese einen Massenanteil von 30% besitzt: 30% von 3,0383 g sind nämlich 0,9115 g. Zur Herstellung werden also 3,0383 g in einen 100 mL-Messkolben eingewogen und dann bis zur Marke aufgefüllt.

Nr. 2

a)

$$c(\text{NaOH}) = \frac{\beta(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{1 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,0250 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Da 1 NaOH-Teilchen auch 1 OH⁻ enthält, gilt: $c(\text{OH}^-) \approx 0,0250 \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) \approx 1,60 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \approx 12,40$

b)

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-9)} = 0,00001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}. \text{ Da 1 OH}^- \text{-Teilchen in 1 NaOH enthalten ist: } c(\text{NaOH}) = 0,00001 \text{ mol/L}$$

$$\underbrace{c_1 V_1}_{\text{Verdünnung}} = \underbrace{c_2 V_2}_{\text{Konzentrat}} \Rightarrow 0,00001 \text{ M} \cdot 250 \text{ mL} = 0,0250 \text{ M} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 0,1 \text{ mL} \quad \text{d.h., 100 } \mu\text{L auf 250 mL verdünnen!}$$

Nr. 3

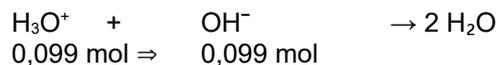
Anfangskonzentration: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$.

Anfangsstoffmenge in 100 mL: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,1 \text{ mol}$

Endkonzentration: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 0,01 \text{ mol/L}$. Anfangsstoffmenge in 100 mL: $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001 \text{ mol}$

\Rightarrow **Es müssen also 0,1 mol – 0,001 mol = 0,099 mol H₃O⁺ entfernt werden.**

Jedes OH⁻-Teilchen entfernt ein H₃O⁺-Teilchen:



Man braucht also 0,099 mol OH⁻. Sie sind enthalten in $n(\text{NaOH}) = 0,099 \text{ mol}$, da jedes NaOH-Teilchen 1 OH⁻ enthält. Das sind ca. 4,00 g NaOH. Eine genauere Angabe ist sinnlos, wegen der vielen gemachten Annahmen: Es träten keine Volumeneffekte auf, der pH-Wert würde tatsächlich bei der Referenztemperatur gemessen, das pH-Meter liefere den exakten pH-Wert etc