

pH-Wert-Berechnung in verdünnten, wässrigen Lösungen

1) Die Autoprotolyse des Wassers

Wasser kann sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Dabei kann ein Wassermolekül ein weiteres Wassermolekül protonieren. Dies wird als *Autoprotolyse* bezeichnet.



Die Konzentrationen der H_3O^+ -Ionen (oder einfacher: H^+) und OH^- -Ionen sind mit $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ gering im Vergleich zu der Konzentration der vorhandenen Wassermoleküle, denn die Konzentration von reinem Wasser ist:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ g dm}^{-3}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55.56 \text{ mol dm}^{-3} \quad \therefore \quad [\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konst.} \quad (2)$$

In verdünnten Lösungen wird die Wasserkonzentration daher als konstant angenommen. Demzufolge kann diese Konzentration in die Gleichgewichtskonstante eingebunden werden, wobei die neue Konstante *Autoprotolysekonstante* oder *Ionenprodukt* des Wassers K_w genannt wird:

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \boxed{K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} \quad (3)$$

$$\text{in reinem Wasser: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C} \quad (4)$$

Werden Säuren oder Basen in Wasser gelöst, können sich die Konzentrationen $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ in Gleichung (1) bis zu mehreren Größenordnungen ändern (beachten Sie, dass das Produkt dennoch gleich bleibt!). Die Werte für $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ können sich über viele Größenordnung erstrecken und werden folglich besser als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentrationen angegeben. Diese werden dann als pH- bzw. pOH-Wert bezeichnet.

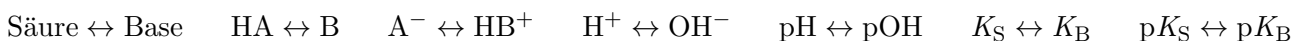
$$\boxed{\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) \quad \text{pOH} = -\lg([\text{OH}^-])} \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \xrightarrow{-\lg} \boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14} \quad (6)$$

$$\text{reines Wasser: } \text{pH} = \text{pOH} = 7 \quad \text{bei } 25^\circ\text{C} \quad (7)$$

2) Die Gleichungen für Säuren und Basen sind eng miteinander verwandt!

Alle Aussagen zu den Säuren HA und deren korrespondierenden Basen A^- (Abschnitt 3) gelten analog für die Basen B und deren korrespondierende Säuren HB^+ (Abschnitt 4). Die Abschnitte 3 und 4 sind annähernd identisch. Um von Abschnitt 3) zu 4) oder umgekehrt zu gelangen, müssen nur folgende Begriffe ausgetauscht werden:



Unter Verwendung von Gleichung (6) können pH-Werte anhand der pOH-Werte berechnet werden und umgekehrt.

3) Aus Sicht einer Säure

3a) Säurekonstante

Nach dem Lösen einer Säure HA (die korrespondierende Base ist A^-) stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Bei der Annahme einer konstanten Konzentration von Wasser, kann eine neue Gleichgewichtskonstante definiert werden: die *Säurekonstante* K_S .

$$K_c \cdot [H_2O] = \boxed{K_S = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}} \quad (9)$$

Analog zu K_S ist die Basenkonstante K_B der korrespondierenden Base A^- gegeben durch

$$K_B = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad \therefore \quad K_S(HA) \cdot K_B(A^-) = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad (10)$$

$$\boxed{pK_S(HA) + pK_B(A^-) = 14} \quad (11)$$

3b) Berechnung des pH-Wertes

Für verdünnte Lösungen von reinen Säuren wie in Gleichung (8) gelten folgende Annahmen:

$$[H^+] \approx [A^-] \quad \text{und} \quad [HA] = [HA]_0 - [H^+] \quad (12)$$

wobei $[HA]_0 = [HA] + [A^-]$ die Gesamtkonzentration der Säure ist (undissoziiert + dissoziiert), also die Konzentration, welche die Säure vor der Reaktion mit Wasser hätte. Einsetzen in Gleichung (9) ergibt:

$$\boxed{K_S = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0 - [H^+]}} \quad \therefore \quad [H^+]^2 + K_S \cdot [H^+] - K_S \cdot [HA]_0 = 0 \quad (13)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung der Form

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \text{mit} \quad x = [H^+] \quad a = 1 \quad b = K_S \quad c = -K_S[HA]_0 \quad (14)$$

Diese kann z.B. durch Anwendung der entsprechenden Lösungsformel gelöst werden:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \therefore \quad [H^+]_1 = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 + 4K_S[HA]_0}}{2} \quad (15)$$

Der Wert $[H^+]_2$ (negative Konzentration) ist nicht sinnvoll und wird daher nicht berücksichtigt.

Da diese Methode recht aufwändig ist, werden für schwache und starke Säuren Näherungen verwendet. Die Grenze zwischen schwachen und starken Säuren liegt bei einem pK_S -Wert zwischen 2 und 4; allerdings gibt es dafür keine eindeutige Definition. Bei Unsicherheiten, welche Näherung für ein System angewandt werden darf, kann die allgemeine Lösungsformel zur Ermittlung eines richtigen Wertes verwendet werden. Der berechnete Wert sollte anschließend mit den Ergebnissen beider Näherungen verglichen werden.

Näherung für starke Säuren:

Die Säure liegt annähernd vollständig dissoziiert vor (starker Elektrolyt), d.h. das Gleichgewicht in Gleichung (8) liegt auf der Seite der Produkte.

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}]_0 \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \boxed{\text{pH} = -\lg[\text{HA}]_0} \quad (16)$$

Näherung für schwache Säuren:

Die Säure liegt nur wenig dissoziiert vor (schwacher Elektrolyt), d.h. das Gleichgewicht in Gleichung (8) liegt auf der Seite der Edukte. ($[\text{HA}] \approx [\text{HA}]_0$). Einsetzen in Gleichung (13) ergibt:

$$K_S \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]_0} \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_S \cdot [\text{HA}]_0} \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg[\text{HA}]_0)} \quad (17)$$

4) Aus Sicht einer Base

4a) Basekonstante

Nach dem Lösen einer Base B (die korrespondierende Säure ist HB^+) stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Bei der Annahme einer konstanten Konzentration von Wasser, kann eine neue Gleichgewichtskonstante definiert werden: die *Basekonstante* K_B .

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \boxed{K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}} \quad (19)$$

Analog zu K_B ist die Säurenkonstante der korrespondierenden Säure HB^+ gegeben durch

$$K_S = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HB}^+]} \quad \therefore \quad K_B(\text{B}) \cdot K_S(\text{HB}^+) = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad (20)$$

$$\boxed{\text{p}K_B(\text{B}) + \text{p}K_S(\text{HB}^+) = 14} \quad (21)$$

4b) Berechnung des pOH-Wertes

Für verdünnte Lösungen von reinen Basen wie in Gleichung (18) gelten folgende Annahmen:

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HB}^+] \quad \text{und} \quad [\text{B}] = [\text{B}]_0 - [\text{OH}^-] \quad (22)$$

wobei $[\text{B}]_0 = [\text{B}] + [\text{HB}^+]$ die Gesamtkonzentration der Base ist (undissoziiert + dissoziiert), also die Konzentration, welche die Base vor der Reaktion mit Wasser hätte. Einsetzen in Gleichung (19) ergibt:

$$\boxed{K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]_0 - [\text{OH}^-]}} \quad \therefore \quad [\text{OH}^-]^2 + K_B \cdot [\text{OH}^-] - K_B \cdot [\text{B}]_0 = 0 \quad (23)$$

Dies ist eine quadratische Gleichung der Form

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \text{mit} \quad x = [\text{OH}^-] \quad a = 1 \quad b = K_B \quad c = -K_B[\text{B}]_0 \quad (24)$$

Diese kann z.B. durch Anwendung der entsprechenden Lösungsformel gelöst werden:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \therefore \quad [\text{OH}^-]_1 = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B[\text{B}]_0}}{2} \quad (25)$$

Der Wert $[\text{OH}^-]_2$ (negative Konzentration) ist nicht sinnvoll und wird daher nicht berücksichtigt.

Da diese Methode recht aufwändig ist, werden für schwache und starke Basen Näherungen verwendet. Die Grenze zwischen schwachen und starken Basen liegt bei einem $\text{p}K_B$ -Wert von 2 bis 4; allerdings gibt es dafür keine eindeutige Definition. Bei Unsicherheiten, welche Näherung für ein System angewandt werden darf, kann die allgemeine Lösungsformel zur Ermittlung eines richtigen Wertes verwendet werden. Der berechnete Wert sollte anschließend mit den Ergebnissen beider Näherungen verglichen werden.

Näherung für starke Basen:

Die Base liegt annähernd vollständig dissoziiert vor (starker Elektrolyt), d.h. das Gleichgewicht in Gleichung (18) liegt auf der Seite der Produkte.

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{B}]_0 \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \boxed{\text{pOH} = -\lg[\text{B}]_0} \quad (26)$$

Näherung für schwache Basen:

Die Base liegt nur wenig dissoziiert vor (schwacher Elektrolyt), d.h. das Gleichgewicht in Gleichung (18) liegt auf der Seite der Edukte. ($[\text{B}] \approx [\text{B}]_0$). Einsetzen in Gleichung (23) ergibt:

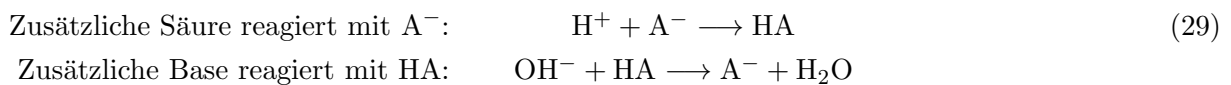
$$K_B \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]_0} \quad \therefore \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot [\text{B}]_0} \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \boxed{\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg[\text{B}]_0)} \quad (27)$$

5) Näherung für Säure-Base Gemische (Puffer)

Wird zu einer Lösung einer schwachen Säure HA das Salz der korrespondierenden Base (z.B. NaA) gegeben, ist Gleichung (13) nicht gültig, da $[H^+] \neq [A^-]$. So lange die Anteile der Säure und des Salzes nicht mehr als 2 Größenordnungen auseinander liegen, kann aber angenommen werden, dass $[HA] \approx [HA]_0$ und $[A^-] \approx [A^-]_0$. Bei Verwendung von Gleichung (9) und Umstellen nach $[H^+]$ wird die *Henderson-Hasselbalch Puffer-Gleichung* erhalten:

$$[H^+] = K_S \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} \quad \xrightarrow{-\lg} \quad \text{pH} = \text{p}K_S - \lg \frac{[HA]_0}{[A^-]_0} \quad \text{oder} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[A^-]_0}{[HA]_0}} \quad (28)$$

Solche Gemische wirken als pH-Puffer. Der pH-Wert ändert sich dabei nur geringfügig bei der Zugabe einer Säure oder Base, solange die zugefügte Menge gering im Vergleich zur Menge des Puffers ist.



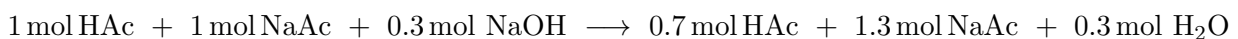
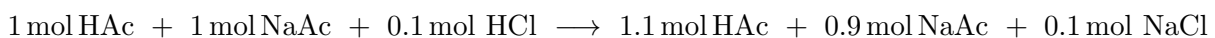
Ein Puffer weist die größte Wirkung auf, wenn HA und A^- zu gleichen Anteilen vorliegen ($[HA] = [A^-]$). Gleichung (28) zeigt, dass bei solchen Mischungen der pH - und der $\text{p}K_S$ -Wert identisch sind:

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_S \quad \text{bei idealen 1:1 Puffern}} \quad (30)$$

Um den pH-Wert von Pufferlösungen mit zugefügten starken Säuren und Basen zu berechnen, wird eine quantitative Reaktion des Puffers mit der zugegebenen Substanz angenommen. Der pH-Wert solcher Lösungen kann mit Hilfe von Gleichung (28) berechnet werden, wobei $[H^+]_0$ und $[OH^-]_0$ die Konzentrationen der zugefügten Säure oder Base (im Gesamtvolumen der Lösung!) sind:

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[A^-]_0 - [H^+]_0}{[HA]_0 + [H^+]_0} \quad \text{oder} \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[A^-]_0 + [OH^-]_0}{[HA]_0 - [OH^-]_0} \quad (31)$$

Ein Puffer, welcher 1 mol Essigsäure und 1 mol Natriumacetat enthält und zu dem 0.1 mol einer starken Säure (z.B. HCl) zugegeben wird, verhält sich demzufolge wie ein Puffer aus 1.1 mol Essigsäure und 0.9 mol Natriumacetat. Dementsprechend verhält sich derselbe Puffer bei Zugabe dem 0.3 mol NaOH wie ein Puffer, aus 0.7 mol Essigsäure und 1.3 mol Natriumacetat.



$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{1 - 0.1}{1 + 0.1} = 4.66 \quad \text{bzw.} \quad \text{pH} = 4.75 + \lg \frac{1 + 0.3}{1 - 0.3} = 5.02 \quad (32)$$