

pH-Berechnungen

1. Allgemeines

Teil 2 - Grundlagen

2. Starke Säuren / Basen
3. Schwache Säuren / Basen
4. Mehrwertige Säuren / Basen; grafische Darstellungen
5. Ampholyte

Teil 3 - Grundlagen

6. Salze (starke Säure / starke Base)
7. Salze (starke Säure / schwache Base)
8. Salze (schwache Säure / starke Base)
9. Salze (schwache Säure / schwache Base)

Teil 4 - Beispiele

10. starke Säuren / Basen {HCl; NaOH}
11. schwache Säuren / Basen {Ameisen-, Essigsäure; Ammoniak}
12. Salze mit 1-wertigen Säuren / Basen { NaCl; NH₄Cl; Natrium- und Ammoniumacetat; Natrium- und Ammoniumformiat, FeCl₃}
13. Schwefelsäure und Sulfate
14. Oxalsäure und Oxalate

Teil 5 - Beispiele

15. Carbonate; Hägg-Diagramm
16. Phosphorsäure und Phosphate
17. Citronensäure und Citrate

Teil 6 - Ergänzungen

18. Gekoppelte Gleichgewichte, Alternative
19. Gemische von Säuren (Grundlagen, Beispiele)

1. Allgemeines

1.1. Konvention: H⁺ oder H₃O⁺

Weitgehend wird H⁺ benutzt. Diese Abkürzung vereinfacht die Formeln. Physikalisch ist trivial, dass es sich dabei nicht um ein Proton in Lösung handelt, sondern um einen Hydratkomplex davon. Nach Broensted ist die Schreibweise H₃O⁺. (Dass nach Eigen H₉O₄⁺ eher der Realität entsprechen würde, ist dabei unerheblich.) Wichtig (!) ist die Erkenntnis, dass das Lösungsmittel eine Rolle spielt!

1.2. Konzentration, Aktivität, K_w

pH-Berechnungen sind meistens Übungsaufgaben. Eine genaue Übereinstimmung mit der Realität ist selten ein Ziel. Daher ist es üblich, die Definition pH = -log([H₃O⁺]) zu verwenden. Die "richtige" Definition pH = - log(a(H₃O⁺)) würde zusätzlich Tabellen mit Aktivitätskoeffizienten erfordern, die oft nicht zugänglich sind.

Das Ionenprodukt des Wassers K_w = [H⁺] [OH⁻] ist temperaturabhängig. Vereinfacht ist in den Rechnungen üblicherweise der Wert für 22 °C benutzt, K_w = 10⁻¹⁴ (mol/l)².

In Formeln wird entsprechend für $pK_w = -\log(K_w)$ fast immer direkt 14 eingesetzt.

1.3. [] für Stoffmengenkonzentrationen, Einheit

Zur Abkürzung von Formeln verkürzt [Stoff] für die Stoffmengenkonzentration $c(\text{Stoff})$ zweckdienlich die Schreibweise.

- ◆ **Wenn nichts anderes gesagt ist, wird die Einheit mol/l für Stoffmengenkonzentrationen verwendet!**
- ◆ **[...]** bedeutet immer die in der Lösung vorhandene **Gleichgewichtskonzentration**.

Die durch die Herstellung der Lösung vorhandene "analytische Konzentration" wird mit $c(\text{Stoff})$ oder z.B. c_s für eine Säure gekennzeichnet.

1.4. Hydroxid-Ion

Für Basen ist es zweckmäßig $pOH = [\text{OH}^-]$ zu verwenden. Damit erhalten die Formeln für Säuren und Basen einen ähnlichen Aufbau. Umgerechnet wird mit $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$.

1.5. Stark verdünnte Lösungen.

Wenn die Größenordnung der Konzentration kleiner / gleich $\sqrt{K_w}$ ist, darf der Beitrag aus der Eigendissoziation des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden! Bei konzentrierteren Lösungen ist es üblich, diesen Beitrag zu vernachlässigen und damit einfachere Näherungsformeln zu erhalten.

1.6. Hinweis zum verwendeten Wasser

Das im Labor verwendete "destillierte" Wasser ist im Regelfall deionisiertes Wasser. Dieses ist Wasser meistens sauer, bis ca. pH 5. Dann ist es möglich, dass für eine NaCl-Lösung pH = 7 berechnet wird (Voraussetzung Wasser hat pH 7) aber experimentell der pH-Wert des verwendeten Wassers gefunden wird. Eine Berücksichtigung der schon im Lösungsmittel vorhandenen Konzentration $[\text{H}^+]$ ist theoretisch möglich, aber in Übungsaufgaben nicht üblich.

1.7. Berechnung des pH-Werts

Wenn man die Näherung zulässt, dass mit Konzentrationen anstelle von Aktivitäten gerechnet werden darf, kann der pH-Wert mit Beachtung aller möglichen Gleichgewichte über ein System gekoppelter Gleichungen einfach berechnet werden. Dies ist die "exakte" Lösung. Näherungsformeln sind historisch bedingt, und sie werden "aus didaktischen Erwägungen" noch benutzt.

1.8. Näherungsformeln

Wenn Näherungsformeln entwickelt werden, müssen sie "manuell" gelöst werden können. Damit sind quadratische Gleichungen noch zugelassen, aber nicht Gleichungen dritten und höheren Grades.

1.9. Inhalte

Wesentliches Ziel ist, aufzuzeigen, wie gut Näherungen anwendbar sind. Teilweise werden auch Erklärungen gegeben, warum Irrwege unbrauchbar sind.

Übersicht - Formeln:

Teil 2

(2-1)	$pH = -\log(c(\text{Säure}))$	starke Säure HA
(2-2)	$pOH = -\log(c(\text{Base}))$	starke Base BOH
(2-3)	$pH = -\log(n \cdot c(\text{Säure}))$	formal starke Säure H_nA
(2-4)	$pOH = -\log(n \cdot c(\text{Base}))$ und $pH = 14 - pOH$.	formal starke Base $B(OH)_n$
(2-5)	$[H^+] = [H^+]$ aus Säure HA (2-1) + $[H^+]$ aus $H_2O (10^{-7})$	starke Säure HA
(2-6)	$x = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_W}$ und $pH = -\log([H^+]) = -\log(x + c)$	starke Säure HA
(2-7)	$[OH^-] = [OH^-]$ aus Base BOH (2-2) + $[OH^-]$ aus $H_2O (10^{-7})$	starke Base BOH
(2-8)	$x = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_W}$ und $pOH = -\log([OH^-])$ = $-\log(x + c)$ und $pH = 14 - pOH$	starke Base BOH
(3-1)	$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S - \log(c_S))$	schwache Säure HA
(3-2)	$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_B - \log(c_B))$	schwache Base BOH
(3-3)	$[H^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + c_S K_S}$	schwache Säure HA
(3-4)	$[OH^-] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + c_B K_B}$	schwache Base BOH
(3-5)	$[H^+] \cdot K_W / [H^+] - c_S K_S / \{ K_S + [H^+] \} = 0$	schwache Säure HA
(3-6)	$[H^+]^3 + [H^+]^2 K_S - [H^+] \{ K_W + c_S K_S \} - K_W K_S = 0$	schwache Säure HA
(3-7)	$[H^+] = [H^+]$ aus Säure HA (3-3) + $[H^+]$ aus $H_2O (10^{-7})$	schwache Säure HA
(3-8)	$[OH^-] = [OH^-]$ aus Base BOH (3-4) + $[OH^-]$ aus $H_2O (10^{-7})$	schwache Base BOH
(4-1)	$[H^+] \cdot K_W / [H^+] - Z = 0$	schwache Säure HA
(4-2)	$Z = c_S \cdot \{ K_1 [H^+] + 2 K_1 K_2 \} / \{ [H^+] \cdot ([H^+] + K_1) + K_1 K_2 \}$	schwache Säure HA
(4-3)	$pH = -\log(c_S)$	H_2A Näherung
(4-4)	$K_2 = \frac{[H^+] [A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(c_S + X) \cdot X}{c_S - X}$	H_2A Näherung
(4-5)	$X^2 + (K_2 + c_S) X - c_S K_2 = 0$ und $[H^+] = c_S + X$	H_2A Näherung
(4-6)	$pH = -\log(2 c_S)$.	H_2A - c sehr klein
(4-7)	$[H^+] = 2 c_S + 10^{-7}$	H_2A - c sehr klein
(4-8)	$K_2 = \frac{[H^+] [A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(H_1 + X) \cdot X}{H_1 - X}$	H_2A Näherung
(4-9)	$X^2 + (K_2 + H_1) X - H_1 K_2 = 0$ und $[H^+] = H_1 + X$	H_2A Näherung
(5-1)	$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c + K_1 K_W}{K_1 + c}}$	Ampholyt
(5-2)	$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{c}} = \sqrt{K_1 K_2}$ $\Rightarrow pH \approx 1/2 \cdot \{ pK_1 + pK_2 \}$	Ampholyt isoelektrischer Punkt

Teil 3

(7-1)	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_S - \log(c) \} - \text{mit } \text{pK}_S \text{ für das Kation zur Base (z.B. } \text{NH}_4^+ \text{)}$	1-wertiges Salz hohe Konzentration
(7-2)	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_W - \text{pK}_B - \log(c) \} - \text{mit } \text{pK}_B \text{ für die Base (NH}_3 \text{) zum Kation}$	1-wertiges Salz hohe Konzentration
(7-3)	$[\text{H}^+] - \text{K}_W / [\text{H}^+] - c_S \text{K}_S / \{ \text{K}_S + [\text{H}^+] \} = 0 \rightarrow \text{pH}$	1-wertiges Salz niedrige Konzentration
(7-4)	$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \text{K}_S - c_S \text{K}_S = 0 / 10^{-7} \text{ addieren}$ $\rightarrow [\text{H}^+] \rightarrow \text{pH}$	1-wertiges Salz niedrige Konzentration
(8-1)	$\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_B - \log(c) \} - \text{mit } \text{pK}_B \text{ für das Anion zur Säure (z.B. } \text{OAc}^- \text{)}$	1-wertiges Salz hohe Konzentration
(8-2)	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_W + \text{pK}_S + \log(c) \}$	1-wertiges Salz hohe Konzentration
(8-3)	$[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-] \text{K}_B - c \text{K}_B = 0 / 10^{-7} \text{ addieren}$ $\rightarrow [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pOH} \rightarrow \text{pH}$	1-wertiges Salz niedrige Konzentration
(8-4)	$\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_B - \log(n \cdot c) \}$	Salz BX_n
(8-5)	$\text{pOH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_B - \log(c) \}$	Salz B_nX
(9-1)	$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \{ \text{pK}_W + \text{pK}_S - \text{pK}_B \}$	1-wertiges Salz "schwach / schwach"
(9-2)	$x^2 \{ \text{K}_{S1} - \text{K}_{S2} \} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot \text{K}_{S1} + \text{K}_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$	Ammoniumsalz mit H_2A
(9-3)	$x^2 \{ \text{K}_{S1} - \text{K}_{S3} \} - x \cdot (n+1) \cdot c \cdot \text{K}_{S1} + \text{K}_{S1} \cdot n \cdot c^2 = 0$	Ammoniumsalz mit H_3A