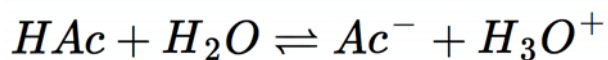


Berechnung des pH-Wertes einer mittelstarken Säure unter Verwendung einer quadratischen Gleichung

Beispiel Essigsäure

Nehmen wir als Beispiel wieder Essigsäure HAc, die einen pK_S -Wert von 4,76 hat. Eine 0,1-molare Lösung dieser Säure hat einen pH-Wert von 2,8. Ursprünglich hatten wir aus diesen Daten - $c(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$ und $\text{pH} = 2,8$ - den pK_S -Wert berechnet. Nun wollen wir den umgekehrten Weg gehen und aus dem pK_S -Wert und der Konzentration den pH-Wert berechnen. Welchen pH-Wert hat eine 0,5-molare Lösung der Essigsäure?

Dazu stellen wir zunächst die Protolysegleichung auf:



und wenden das Massenwirkungsgesetz an:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) * c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$c(\text{HA})$ ist die Gleichgewichtskonzentration der nicht-dissoziierten Essigsäure. Bei der einfacheren Vorgehensweise, die eigentlich auch für das Zentralabitur ausreichend ist, hat man jetzt $c(\text{HA})$ gleich $c_0(\text{HA})$ gesetzt. Man ist also davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtskonzentration der Anfangskonzentration entspricht, weil ja nur 1% der Essigsäure-Moleküle dissoziiert.

Jetzt wollen wir aber mal etwas genauer rechnen. Ein Teil der Essigsäure dissoziiert ja, und dieser Anteil entspricht genau $c(\text{A}^-)$ bzw. $c(\text{H}_3\text{O}^+)$. Wir müssen also obige Gleichung leicht ergänzen:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) * c(\text{A}^-)}{c_0(\text{HA}) * c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Außerdem gilt ja $c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$, also können wir vereinfachen zu:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c_0(\text{HA}) * c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Bei der Berechnung des pH-Wertes einer Säure muss man diese Gleichung nun nach $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ auflösen. Dazu stellen wir zunächst einmal um (wir vereinfachen jetzt mal $c_0(\text{HA})$ zu $c(\text{HA})$, um die Gleichungen lesbarer zu halten):

$$K_s * [c(\text{HA}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)] = c(\text{H}_3\text{O}^+)^2$$

Nun multiplizieren wir aus:

$$K_s * c(\text{HA}) - K_s * c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}_3\text{O}^+)^2$$

Und bringen die Gleichung auf die Normalform für quadratische Gleichungen:

$$x^2 + px + q = 0$$

bzw.

$$c(H_3O^+)^2 + K_s * c(H_3O^+) - K_s * c(HA) = 0$$

Wir haben also $x = c(H_3O^+)$, $p = K_s$ und $q = -K_s * c(HA)$.

Diese Werte setzen wir nun in die allgemeine Lösung für die Normalform ein:

$$x_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

Also erhalten wir:

$$c(H_3O^+)_{1/2} = -\frac{K_s}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_s}{2}\right)^2 + K_s * c(HA)}$$

Nun ersetzen wir die Variablen durch die konkreten Werte, für K_s also $10^{-4,76}$ und für $c(HA)$ 0,5 mol.

$$c(H_3O^+)_{1/2} = -\frac{10^{-4,76}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{10^{-4,76}}{2}\right)^2 + 10^{-4,76} * 0,5}$$

Jetzt muss der Taschenrechner seinen Dienst leisten:

$$c(H_3O^+) = -0,00000869 \pm 0,00295$$

Hier macht jetzt nur die Variante mit dem Plus-Zeichen Sinn, da der erste Wert negativ ist.

$$c(H_3O^+) = 0,00294131$$

Der Logarithmus aus diesem Wert ist -2,531, und damit ergibt sich ein pH-Wert von 2,531.

Wie hätte das Ergebnis nach der einfacheren Berechnungsvariante ausgesehen?

$$K_s = \frac{c(H_3O^+)^2}{c_0(HA)}$$

Aufgelöst nach $c(H_3O^+)$:

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_s * c_0(HA)} = \sqrt{10^{-4,76} * 0,5}$$

Als Wert ergibt sich dann 0,00295 als Konzentration der Oxonium-Ionen, der dekadische Logarithmus hiervon ist -2,531 und der pH-Wert entsprechend 2,531.

Fazit

Man sieht also, dass es überhaupt keinen Unterschied macht, ob man die einfache oder die komplizierte Berechnungsvariante wählt. Zumindest nicht, wenn nur die ersten drei Nachkommastellen interessant sind. Dabei gehört Essigsäure noch zu den *mittelstarken* Säuren, der Dissoziationsgrad liegt immerhin bei 1%, das ist recht viel.

Bei noch schwächeren Säuren ist es erst recht völlig unnötig, die komplexe Rechenmethode mit der quadratischen Gleichung zu verwenden. Wie ist es aber bei stärkeren Säuren, zum Beispiel der Oxalsäure?

pH-Berechnung bei der Oxalsäure

Die erste Protolysestufe der Oxalsäure hat einen pK_S-Wert von 1,23. Setzen wir die Werte mal in die oben entwickelte Gleichung ein - bei einer Konzentration von 1 mol/l, um die Sache zu vereinfachen:

$$c(H_3O^+)_{1/2} = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S * c(HA)}$$

Für $K_S/2$ erhalten wir gerundet 0,0294. $K_S * c_0(HA)$ ist dann 0,05889. Der Wurzelausdruck hat dann einen Wert von gerundet 0,2445, und der gesamte Ausdruck hat den Wert 0,2150. Der pH-Wert, der sich daraus ergibt ist 0,66.

pH-Wert einer 1-molaren Oxalsäurelösung = 0,66 nach der komplexen Berechnungsmethode.

Jetzt die einfachere Variante. Mit

$$K_s = \frac{c(H_3O^+)^2}{c_0(HA)}$$

und Auflösen nach $c(H_3O^+)$ ergibt sich

$$c(H_3O^+) = \sqrt{K_S * c_0(HA)} = \sqrt{10^{-1,23} * 1} = 10^{-0,615}$$

Der pH-Wert nach der einfachen Berechnung ist also 0,615.

pH-Wert einer 1-molaren Oxalsäurelösung = 0,615 nach der einfachen Berechnungsmethode.

Das ist deutlich saurer als der auf die komplexere Weise ermittelte Wert von 0,66. Bei der Oxalsäure "lohnt" sich also die Anwendung der komplexeren Methode über eine quadratische Gleichung.

Die Sache mit der 0,01-molaren Oxalsäure

Berechnet man den pH-Wert einer 0,01-molaren Oxalsäure, so kommt man mit der einfachen Variante auf 1,615, denn die Wurzel aus $10^{-1,23} * 0,01$ ist $10^{-1,615}$. Da der pH-Wert einer 0,01-molaren Salzsäure theoretisch aber bei 2 liegen sollte, hätte die Oxalsäure einen niedrigeren pH-Wert als gleichkonzentrierte Salzsäure, was ja eigentlich nicht sein kann, da die Salzsäure stärker ist als die Oxalsäure.

Berechnen wir den pH-Wert der 0,01-molaren Oxalsäure nun nach der aufwändigeren Methode mit der quadratischen Gleichung.

$$c(H_3O^+)_{1/2} = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_S}{2}\right)^2 + K_S * c(HA)}$$

Unter der Wurzel steht jetzt $0,000867 + 0,000589 = 0,0014566$, die Wurzel liefert also 0,03816. Zieht man davon $K_S/2 = 0,0294$ ab, erhält man 0,00876 oder $10^{-2,06}$. Damit hätte man einen pH-Wert von 2,06, was leicht über dem Wert der Salzsäure liegt.

Anmerkung

Ich habe erst später bemerkt, dass ich bei einigen Gleichungen $c(HA)$ statt $c_0(HA)$ geschrieben habe. Ich hätte dann alle Gleichungen korrigieren müssen, was aber sehr umständlich ist, da ich sie in meinem Formeleditor nicht abgespeichert hatte. Daher bitte ich um Verständnis, wenn ich manchmal $c(HA)$ statt $c_0(HA)$ schreibe.