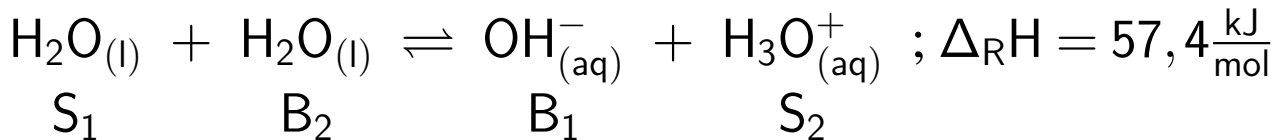


# Der pH-Wert

## Die Autoprotolyse des Wassers

Destilliertes Wasser leitet in geringem Maße den elektrischen Strom. Das weist darauf hin, dass auch in reinem Wasser Ionen vorliegen müssen.

Eine Erklärung dafür ist die **Autoprotolyse** (Protolyse mit sich selbst) der Wassermoleküle:



Das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite der Ausgangsstoffe. Im Gleichgewicht hat man folgende Werte gemessen:

- $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  (das ist  $5,56 \cdot 10^8$  mal größer als  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  bzw.  $c(\text{OH}^-)$ )

Da sich die Wasserkonzentration bei Zugabe einer Säure oder Base praktisch nicht verändert, wogegen sich die Hydronium- und die Hydroxidionenkonzentrationen stark ändern können, vereinfacht man das MWG ( $K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$ ), indem man den (praktisch konstanten) Nenner in die Konstante einbezieht. Das Ergebnis heißt **Ionenprodukt des Wassers**:

$$K_W = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

In reinem Wasser bei 24 °C gilt:  $K_W = (1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}})^2 = 1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$

Dieses Ionenprodukt gilt auch für verdünnte wäßrige Lösungen!

## Der pH-Wert

Der saure oder basische Charakter einer Lösung hängt unmittelbar mit den Konzentrationen der Hydroniumionen und der Hydroxidionen (deren Produkt immer dem Ionenprodukt des Wassers von  $1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$  entspricht) zusammen.

Zur Vereinfachung hat der dänische Biochemiker **SØREN PETER LAURITZ SØRENSEN** (1868 – 1939) im Jahre 1909 den **pH-Wert** definiert:

„Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Hydroniumionenkonzentration in mol/l.“

Oder einfacher:  $\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}$  bzw. umgekehrt:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$

Bei Zimmertemperatur gilt folgender Zusammenhang:

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ :	$> 10^{-7}$	$= 10^{-7}$	$< 10^{-7}$
pH-Wert:	$< 7$	$= 7$	$> 7$
Charakter der Lösung:	sauer	neutral	basisch

# Berechnung von pH-Werten

Während eine verdünnte Salzsäurelösung stark sauer reagiert ist eine Essigsäurelösung gleicher Konzentration nur schwach sauer. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Lage der Protolysegleichgewichte:

- Chlorwasserstoff protolysiert nahezu vollständig, eine Salzsäurelösung enthält also (fast) keine Chlorwasserstoffmoleküle:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- Essigsäure protolysiert unvollständig, eine Essigsäurelösung enthält also noch viele Essigsäuremoleküle:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$

Eine quantitative Aussage der Gleichgewichtslage ist mit einem modifizierten MWG (bei dem ebenfalls die praktisch konstante Wasserkonzentration in die Konstante übernommen wurde) möglich:

Säuren	Basen
allgemein: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	allgemein: $\text{H}_2\text{O} + \text{B} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HB}^+$
Säurekonstante: $K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$	Basenkonstante: $K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HB}^+)}{c(\text{B})}$
bzw.: $\text{p}K_S = -\lg\{K_S\}$	bzw.: $\text{p}K_B = -\lg\{K_B\}$

Dabei gilt folgende Einteilung:

pK-Wert	Säure bzw. Base ist
$\text{p}K \leq -1,74$	sehr stark
$-1,74 < \text{p}K \leq 4$	stark
$4 < \text{p}K \leq 9$	mittelstark
$9 < \text{p}K \leq 15,74$	schwach
$15,74 \leq \text{p}K$	sehr schwach

## pH-Werte sehr starker Säuren und Basen

Da sehr starke Säuren und Basen nahezu vollständig protolysieren, kann zur pH-Wert-Berechnung einer **sehr starken Säure** auch deren Ausgangskonzentration genutzt werden:

$$\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} \approx -\lg\{c_0(\text{HA})\}$$

Bei **sehr starken Basen** gilt (da  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ) analog:

$$\text{pH} = 14 - (-\lg\{c(\text{OH}^-)\}) \approx 14 + \lg\{c_0(\text{B})\}$$

## pH-Werte mittelstarker bis sehr schwacher Säuren und Basen

Das folgende Verfahren beruht auf einer Vereinfachung, die mit ausreichender Genauigkeit nur auf mittelstarke bis sehr schwache einwertige Säuren und Basen angewendet werden kann! (*pH-Werte starker Säuren und Basen werden hier nicht berechnet.*)

Mittelstarke bis sehr schwache Säuren und Basen protolysieren unvollständig, z. B.:  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$

Deshalb ist ein Zusammenhang zwischen  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und der Ausgangskonzentration  $c_0$  der Säure nur über deren Säurekonstante herstellbar.

Für die allgemeine Reaktion  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  gelten folgende Zusammenhänge:

1. Die Konzentrationen der Säurerestionen und der Hydroniumionen in der Lösung sind gleich groß:  $c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$

2. Damit läßt sich  $c(\text{A}^-)$  in der Gleichung für  $K_S$  ersetzen:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

3. Die Säurekonzentration im Gleichgewicht  $c(\text{HA})$  läßt sich wie folgt ersetzen:  
 $c(\text{HA}) = c_0 - c(\text{A}^-)$  bzw. besser:  $c(\text{HA}) = c_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)$

4. Damit enthält die Gleichung für  $K_S$  nur noch die Ausgangskonzentration  $c_0$  und die für die pH-Berechnung notwendige  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ :

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

5. Da eine Umformung nach  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  mathematisch aufwändig (aber möglich!) ist, vereinfacht man wie folgt:

(a) Da bei mittelstarken bis sehr schwachen Säuren  $c(\text{H}_3\text{O}^+) \ll c_0$  ist wird die Differenz  $c_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)$  im Nenner auf  $c_0$  „gerundet“ und somit vereinfacht

auf:  $K_S = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0}$

(b) Durch Umformen ergibt sich:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0}$

(c) Damit ergibt sich für die pH-Wert-Berechnung bei

**mittelstarken bis sehr schwachen Säuren:**

$$\text{pH} = -\lg\{\sqrt{K_S \cdot c_0}\} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg\{c_0\})$$

Analog gilt für

**mittelstarke bis sehr schwache Basen:**

$$\text{pH} = 14 + \lg\{\sqrt{K_B \cdot c_0}\} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg\{c_0\})$$