

2. Starke Säuren / Basen

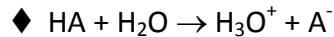
2.1. Starke Basen / Säuren (1-wertig)

Bei starken Säuren und Basen wird eine vollständige Dissoziation angenommen,

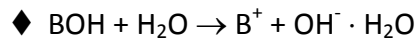
Säure / Base $\xrightarrow{100\%}$ Dissoziationsprodukte



Dies ist nur eine abkürzende Schreibweise. Besser ist, von einer Protolyse zu sprechen.



(H^+ Übertragung an den Partner, hier das Lösungsmittel H_2O)



(Bildung eines hydratisierten Hydroxidions).

Bei hohen Konzentrationen ist damit $[H^+] = c$ bzw. $[OH^-] = c$.

Bei **hohen Konzentrationen**, $c(\text{Säure / Base}) > ca. 100 \sqrt{K_W}$ gilt dann einfach



2.2. Starke Basen / Säuren (mehrwertig)

Eine Dissoziation eine Säure $H_2A \xrightarrow{100\%} HA^-$ und $HA^- \xrightarrow{100\%} A^{2-}$ kommt praktisch nicht vor!

Die 2. Dissoziationsstufe ist dann praktisch immer vom Charakter "schwache Säure".

Wenn wir formal eine "Fantasiesäure" H_nA mit $H_nA \xrightarrow{100\%} n H^+ + A^{n-}$ annehmen, dann ist nach der Dissoziation $[H^+] = n \cdot c(\text{Säure})$ und damit



Analoges gilt für eine Base, mit OH^- und pOH



2.3. Verdünnte Säuren

Wenn die aus der Autoprotolyse des Wassers stammende Konzentration $[H^+]$ nicht mehr vernachlässigt werden darf, kann vereinfacht 10^{-7} addiert werden. Besser ist dann, das Autoprotolyse-Gleichgewicht zu berechnen.

→ **1. Beispiel:** Starke 1-wertige Säure HA mit $c = 10^{-9}$. ("exakt" $pH = 6,9978$)

(1) **Falsch** ist sicher die Rechnung $pH = -\log(c) = 9$.

Dann würde die Säurelösung alkalisch reagieren!

(2) **Besser** ist:



Aus HA $[H^+] = 10^{-9}$ und aus H_2O $[H^+] = 10^{-7}$.

$pH = -\log(10^{-7} + 10^{-9}) = 6,9957$. (sehr geringer Unterschied zu "exakt")

(3) **Am besten** ist: Autoprotolyse-Gleichgewicht berücksichtigen

Es gilt stets $[H^+][OH^-] = K_W$.

In reinem H_2O ist $K_W = 10^{-7} \cdot 10^{-7}$.

In der Säurelösung liefert H_2O einen gleichen Beitrag x für H^+ und OH^- .

Die starke Säure HA liefert einen zusätzlichen Beitrag c für $[H^+]$.

Die damit entstehende Gleichgewichtsbedingung ist: $K_W = [H^+][OH^-] = (x + c) \cdot x$.

Geordnet eine quadratische Gleichung: $x^2 + c x - K_W = 0$.

In der Lösung ist nur "+" vor der Wurzel physikalisch relevant, weil die Konzentration nicht negativ sein kann.

$$\blacklozenge \text{ (2-6) } x = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_W} \text{ und } \text{pH} = -\log([H^+]) = -\log(x + c)$$

$$\text{Zahlenwerte: } x = -5 \cdot 10^{-10} + \sqrt{2,5 \cdot 10^{-19} + 10^{-14}} = 9,95 \cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = x + c = 1,005 \cdot 10^{-7}, \text{ pH} = \mathbf{6,9978}$$

(identisch zur exakten Lösung - siehe Anmerkung unten!)

(4) Vergleich (2-5) und (2-6):

Auf 2 Nachkommastellen gerundet ist (2-5) für $c = 10^{-9}$ schon hinreichend genau.

→ 2. Beispiel: Starke Säure $c = 10^{-7}$ ("exakt" $\text{pH} = \mathbf{6,7910}$)

$$(2-5): [H^+] = 10^{-7} + 10^{-7} \text{ und } \text{pH} = 6,6990$$

$$(2-6): [H^+] = 10^{-7} + 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ und } \text{pH} = \mathbf{6,7910}$$

also hier ein erkennbarer Unterschied bei der Näherung (2-5).

→ Vergleich der Herleitung (2-6) mit der "exakten" Lösung

Bei der Herleitung von (2-6) wurde "chemisches" Wissen verwendet. Wegen $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ wird der Anteil aus allein dieser Dissoziation $[H^+] = [OH^-] = x$ gesetzt. Die Säure HA liefert laut Voraussetzung "100% Dissoziation" einen Anteil $[H^+] = c$. Weil Konzentrationen additiv sind, ist in der Säurelösung, also HA und H_2O , $[H^+] = x + c$ und $[OH^-] = x$. In der Säurelösung ist also nicht mehr $[H^+] = [OH^-]$, aber es gilt $[H^+][OH^-] = K_W$.

Um zu zeigen, dass in dieser Herleitung nicht irgendwelche "Näherungen" benutzt werden, vergleichen wir mit der "exakten" Lösung. Dabei werden nur die vorhandenen Gleichgewichte und die Bilanzen verwendet. Die einzige Annahme ist, wie vorher auch, dass die starke Säure HA 100% dissoziiert.

- (1) $K_W = [H^+][OH^-]$ In der Lösung vorhandene Konzentrationen!
- (2) $c = [A^-]$ Bilanz für die Säure HA, $c = c(\text{HA}) = [HA] + [A^-]$
Mit der Annahme "100% Dissoziation" $[HA] = 0$
- (3) $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ Ladungsbilanz

Daraus entweder $K_W = [H^+][H^+] - c$ oder mit $[OH^-] = x$ $K_W = (x + c) \cdot x$.

Es entsteht also auch so die Beziehung in der Herleitung von (2-6)!

Die "exakte" Lösung benutzt kein zusätzliches "chemisches" Wissen, sondern nur die grundlegenden Beziehungen "Gleichgewichtskonstanten und Bilanzen" und liefert dann rein algebraisch die Konzentrationen aller Teilchensorten.

→ VERGLEICH

- Für hohe Konzentrationen bis $c \approx 10^{-5}$ **(2-1)**
Weil dann der Beitrag aus der Autoprotolyse vernachlässigbar ist, gleiche Werte mit (2-5, 2-6).
- Bis $c \approx 10^{-9}$ **(2-6)**
- Für $c < 10^{-9}$ **(2-5) oder (2-6)**
Gleiche Resultate, weil der H^+ -Anteil aus der Autoprotolyse überwiegt und es unerheblich ist, wie genau der Anteil aus der Säure bestimmt wird.

2.4 Verdünnte Basen

Analog zu den Erklärungen im Kapitel 2.3:

$$\blacklozenge \text{ (2-7) } [OH^-] = [OH^-] \text{ aus Base BOH (2-2) } + [OH^-] \text{ aus } H_2O (10^{-7}).$$

$$\blacklozenge \text{ (2-8) } x = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_W} \text{ und } \text{pOH} = -\log([OH^-]) = -\log(x + c)$$

und dann $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

3. Schwache Säuren / Basen

3.1. Schwache Säuren und Basen (1-wertig) - hohe Konzentration

Bei schwachen Säuren und Basen ist das Gleichgewicht zu betrachten - beschrieben mit den Gleichgewichtskonstanten K_S für Säuren und K_B für Basen.

Sinnvoll sind dann die Definitionen (analog zu pH) $pK_S = -\log(K_S)$ und $pK_B = -\log(K_B)$.

Für **nicht zu verdünnte Lösungen** sind einfache Näherungsformeln möglich:

$$pH = 1/2 \cdot \{ pK_S - \log([H^+]) \}^{1/2} \text{ bzw. } pOH = 1/2 \cdot \{ pK_B - \log([OH^-]) \}^{1/2}.$$

Diese Formeln sind **brauchbar**, wenn die Größenordnung der **Konzentration** der Säure bzw. Base ca. **100-mal größer als K_S bzw. K_B** ist.

Beispiel: Für eine Säure mit $pK_S = 5$ sollte dann $c(\text{Säure})$ mindestens 10^{-3} mol/l sein.

Zusätzlich ist die Näherung $[H^+] \approx c_S$ bzw. $[OH^-] \approx c_B$ möglich.

Für 1-wertige Säuren bzw. Basen mit den Konzentrationen c_S bzw. c_B gilt:

$$\blacklozenge \text{ (3-1) } pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_S - \log(c_S)) \text{ bzw.}$$

$$\blacklozenge \text{ (3-2) } pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_B - \log(c_B))$$

3.2. Schwache Säuren und Basen (1-wertig) - mittlere Konzentration

Bis zu Konzentrationen der Größenordnung $c_S > ca. 100 K_S$ ist (3-1) möglich.

Darunter bis $c_S > ca. 10 \sqrt{K_W} = 10^{-6}$ ist eine andere Näherung möglich.

(Natürlich gilt diese Näherung auch für hohe Konzentrationen.)

Ausgangspunkt ist das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation



Der Beitrag $[H^+]$ aus der Autoprotolyse des Wassers ist dabei noch nicht berücksichtigt!

In der Dissoziation verschwindet 1 HA und es bilden sich 1 H^+ und 1 A^- .

Damit sind die Gleichgewichtskonzentrationen $[HA] = c_S - [H^+]$ und $[A^-] = [H^+]$.

$$K_S = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_S - [H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 + [H^+] K_S - c_S K_S = 0.$$

$$\blacklozenge \text{ (3-3) } [H^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + c_S K_S}$$

(Nur "+" vor der Wurzel ist physikalisch relevant, da Konzentrationen positiv sind.)

Für Basen gilt entsprechendes mit $[OH^-]$, K_B und c_B .

$$\blacklozenge \text{ (3-4) } [OH^-] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + c_B K_B}$$

Vergleich mit (3-1)

Bei hinreichend hohen Konzentrationen ist $c_S \gg [H^+]$

Dann ist $K_S \{ [H^+] - c_S \} \approx -K_S c_S$ und es entsteht $[H^+]^2 - c_S K_S = 0$.

Gelöst: $[H^+] = \pm \{ c_S K_S \}^{1/2}$. (Nur "+" ist physikalisch relevant.)

Logarithmiert entsteht die Formel (3-1).

3.3. Schwache Säuren und Basen (1-wertig) - geringe Konzentration

Bei Konzentrationen unter ca. $10 \sqrt{K_W}$ darf die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigt werden!

Eine "exakte" Lösung berücksichtigt alle vorkommenden Gleichgewichte. Als einzige Näherung gilt, dass mit Stoffmengenkonzentrationen und nicht mit Aktivitäten gerechnet wird. (Natürlich gilt diese "exakte" Lösung auch für alle Konzentrationen.)

Gleichgewichte (1) $K_S = [H^+][A^-] / [HA]$

(2) $K_W = [H^+][OH^-]$

Bilanzen (3) $c_S = [HA] + [A^-]$

Neutralität (4) $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Durch Umformungen werden "überflüssige" Unbekannte eliminiert. Weil pH-Berechnungen vorgesehen sind, soll als Variable nur $[H^+]$ vorkommen.

Aus (1) und (3): $[HA] = [H^+][A^-] / K_S = c_S - [A^-]$

Dies nach $[A^-]$ aufgelöst und mit (2) wird (4) zu:

◆ (3-5) $[H^+] - K_W / [H^+] - c_S K_S / \{ K_S + [H^+] \} = 0$

Falls gewünscht kann auch ohne Brüche angegeben werden:

◆ (3-6) $[H^+]^3 + [H^+]^2 K_S - [H^+] \{ K_W + c_S K_S \} - K_W K_S = 0$

Für **Basen** gelten **analoge Formeln** mit der Ersetzung $[H^+] \rightarrow [OH^-]$, $c_S \rightarrow c_B$, $K_S \rightarrow K_B$.

Vergleich mit Kapitel 3.2

Wenn $[OH^-]$ hinreichend klein ist (das trifft ab mittlerem c_S zu) kann in (3-5) $K_W / [H^+]$ vernachlässigt werden. Durch Umstellen folgt dann (3-3).

→ **Manuelle Berechnung?**

(3-5) oder (3-6) "per Hand zu lösen", ist Unsinn!

(Für die "exakte" Lösung ist generell Computerunterstützung notwendig.)

Zweckmäßig ist eine Näherung, wie in Kapitel 2.3.

Vereinfacht H^+ aus der Dissoziation der Säure und aus der Autoprotolyse addieren:

◆ (3-7) $[H^+] = [H^+] \text{ aus Säure HA (3-3) } + [H^+] \text{ aus H}_2\text{O (10}^{-7}\text{)}$.

Analog für Basen

◆ (3-8) $[OH^-] = [OH^-] \text{ aus Base BOH (3-4) } + [OH^-] \text{ aus H}_2\text{O (10}^{-7}\text{)}$.

(3-1) bzw. (3-2) sollten nicht benutzt werden, weil bei niedrigen Konzentrationen die Annahme "geringe Dissoziation von HA" nicht mehr zulässig ist.

Genauer wäre: Gegenseitige Kopplung der Säure-(Base-)Dissoziation und der Autoprotolyse berücksichtigen. Dies führt aber wieder zur "exakten" Lösung. Bei der starken Säure war dies noch einfach lösbar, weil nur eine Beeinflussung des Gleichgewichts $[H^+][OH^-] = K_W$ durch $[H^+]$ aus der Säure HA einzusetzen war. Die Dissoziation der Säure wird rückwirkend nicht beeinflusst, da sie per Definition vollständig sein soll. Bei der schwachen Säure (Base) hat aber das Gleichgewicht mit K_W auch eine Rückwirkung auf das Gleichgewicht mit K_S (K_B).

3.4. Vergleich der Genauigkeit (3-1) / (3-3)

Für eine **1-wertige schwache Säure HA** - Säurekonstante K ; Konzentration c - gilt:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

{Alternativ gilt mit dem Dissoziationsgrad α : $K = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c - \alpha \cdot c} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$ }

Daraus folgen die quadratische Gleichung (3-3) $[H^+] = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + c \cdot K}$

und für $c \gg [H^+]$ die Näherungsformel (3-1) $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK - \log(c))$

{In der Alternative ist die Näherung $\alpha \ll 1$ }

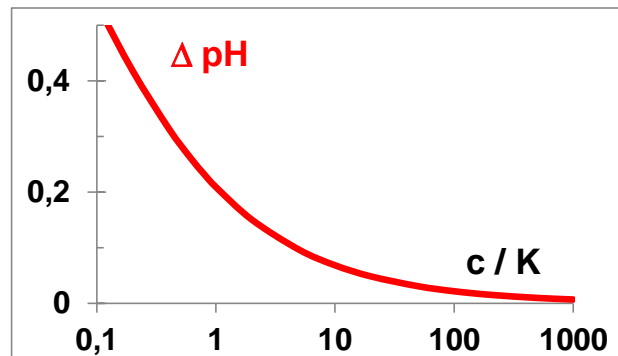
Ein mit (3-1) berechneter pH-Wert ist stets kleiner als der mit (3-3) berechnete. Die Differenz $\Delta \text{pH} = \text{Wert nach (3-3)} - \text{Wert nach (3-1)}$ hängt vom Verhältnis c / K ab.

Von Interesse: **Für welchen Konzentrationsbereich kann mit (3-1) gerechnet werden** - bei bekanntem pK_S ?

$\Delta \text{pH} \{ "(3-3) - (3-1)" \}$
für Verhältnisse c / K .

Ab einer Größenordnung von $c > \approx 100 \cdot K$ unterscheidet sich die einfachste Näherung (3-1) nur um $< 0,02$ von der quadratischen Formel (3-3).

Ab c unterhalb $\approx 10 \cdot K$ ist der Unterschied deutlich.



Unabhängig davon gilt **zusätzlich**, dass für eine Größenordnung von c unterhalb $\approx 10 \sqrt{K_W}$ die Autoprotolyse von H_2O nicht mehr vernachlässigt werden darf. Siehe Kapitel 3.3!

3.5. Anwendung der Näherungen

Geringe Unterschiede, welche Näherungsformel gut ist, folgen auch je nach der Lage von K_S relativ zu K_W . Für "extreme Genauigkeit" ist prinzipiell die "exakte" Lösung das Beste.

→ VERGLEICH

- Für hohe Konzentrationen bis $c \approx 0,1$ **(3-1)**
- Bis $c \approx 10^{-4}$ **(3-1) und genauer (3-3)**
- Bis $c \approx 10^{-6}$ **(3-3)**
- $c \approx 10^{-7}$ **(3-7)** - aber pH um ca. 0,1 zu niedrig berechnet
- Für $c < 10^{-8}$ **(3-7)**

{Gleiche Überlegungen gelten für schwache Basen mit $K = K_B$ und $[\text{OH}^-]$ statt $[\text{H}^+]$.}

4. Mehrwertige Säuren / Basen

4.1. Vorbemerkung

Der Sachverhalt wird hier für Säuren erläutert. Für Basen gelten die gleichen Überlegungen, wenn entsprechend ersetzt wird, $\text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$, $c_S \rightarrow c_B$, $K_S \rightarrow K_B$ und $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

● Die Dissoziation verläuft in Stufen. Möglich ist, dass eine erste Stufe als starker Elektrolyt beschrieben werden kann, z.B. für $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Praktisch liegen ab der 2. Stufe schwache Elektrolyte vor. Aus jeder Dissoziationsstufe können H^+ stammen. Erst durch weitere Überlegungen wird klar, welche Beiträge entstehen. Für H_2SO_4 ist damit die Argumentation "Schwefelsäure ist zweiwertig, liefert also 2 H^+ " als allgemeine Aussage falsch.

{Eventuell liegt eine Verwechslung vor. Bei einer (potentiometrischen) **Titration von Schwefelsäure** mit Natronlauge sieht man nur **1 Äquivalenzpunkt**, und für die **Analysenberechnung** muss dann **Schwefelsäure als zweiwertig** gerechnet werden.}

Beispiel: H_2SO_4 , $c_s = 0,05$ ("exakt" $\text{pH} = 1,23$)

Mit (2-3) als zweiwertige starke Säure: $\text{pH} = -\log(2 \cdot 0,05) = -\log(0,1) = 1$. (schlecht)

Beispiel: H_2SO_4 , $c_s = 10^{-5}$ ("exakt" $\text{pH} = 4,70$)

Mit (2-3): $\text{pH} = -\log(2 \cdot 10^{-5}) = 4,70$. (sehr gut!)

(In einem bestimmten Konzentrationsbereich darf also als 2-wertige Säure gerechnet werden.)

● Die "exakte" Lösung gilt für alle Konzentrationen. **Welche Näherungen erlaubt sind, muss im Einzelfall** - abhängig von den pK_s -Werten - **entschieden werden!** Es gibt keine einfache Näherungsformel, die für alle Konzentrationen gilt!

Entwurfsphase: Wenn Näherungsformeln aufgestellt werden sollen, ist es sinnvoll, die Überlegungen durch Vergleich mit der exakten Berechnung zu überprüfen.

4.2. Die "exakte" Lösung (H_2A)

● Dazu muss ein simultanes Gleichungssystem gelöst werden. Es enthält alle Gleichgewichte, mit einer Gleichgewichtskonstante für jede Dissoziationsstufe. Dazu kommen Gleichungen für die stöchiometrischen Zusammenhänge, Stoffbilanzen und Ladungsbilanz. Für eine neutrale Lösung, z.B. ausgehend von einer Säurelösung, müssen die Summen der Ladungen aus Kationen und der Ladungen aus Anionen gleich sein. Eine Dissoziationsstufe eines starken Elektrolyts kann dabei wie ein schwacher mit einer sehr großen, z.B. $>10^9$, Dissoziationskonstante berechnet werden. Auch so entsteht die gleiche Situation in Bezug auf die gebildeten Ionen.

● Wenn man für einen bestimmten Typ Säure, z.B. H_2A , die Gleichungen erstellt (und irgendwie gelöst) hat, gilt die Lösung für alle Säuren H_2A . Welche Näherungen dann möglich sind, hängt aber von den jeweiligen pK_s -Werten ab.

● **Beispiel einer 2-wertigen Säure H_2A :**

Gleichgewichte (1) $K_1 = [\text{H}^+][\text{HA}^-] / [\text{H}_2\text{A}]$

(2) $K_2 = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}] / [\text{HA}^-]$

(3) $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

Stoffbilanz (4) $c_s = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$

Ladungsbilanz (5) $[\text{H}^+] = 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{OH}^-]$

(Beachten: 1 A^{2-} liefert 2 Minus-Ladungen!)

Hinweis: Die Stoffbilanz ist wohl unmittelbar einsichtig - alle Teilchensorten zu einem Stoff. Bei der Ladungsbilanz ist zu beachten, dass links/rechts in der angeschriebenen Gleichung nicht eine gleiche Summe +/- vorkommt. Die Summe der Ladungen aus den Konzentrationen (!) aller Kationen und aller Anionen muss gleich sein!

Wir haben 5 Gleichungen für die 5 Unbekannten H^+ , OH^- , H_2A , HA^- und A^{2-} . Berücksichtigt sind die Dissoziationsgleichgewichte der Säure und des Wassers.

Eine mögliche Form der Reduktion des Gleichungssystems auf 1 Gleichung für 1 Unbekannte (Elimination von Unbekannten) ist:

◆ (4-1) $[\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+] - Z = 0$ mit

◆ (4-2) $Z = c_s \cdot \{ K_1 [\text{H}^+] + 2 K_1 K_2 \} / \{ [\text{H}^+] \cdot ([\text{H}^+] + K_1) + K_1 K_2 \}$

Wenn die Lösung von (4-1) iterativ durchgeführt wird, ist für die Nullstellensuche ein monotoner Verlauf notwendig. (Sonst bleibt man eventuell in einem lokalen Minimum "hängen".) Z.B. für H_2A ein Verlauf eines "Liegenden S". Falls möglich, sollte auch durch eine Rechnung mit hoher Stellenzahl kontrolliert werden, ob wegen der sehr unterschiedlichen Größenordnung der Teilausdrücke Rundungsfehler vorgekommen sein könnten.

4.3 Näherungen (H₂A)

Das Erkennen möglicher Näherungen in (4-1) ist umständlich. Meistens werden "chemische Überlegungen" benutzt, und im Gleichungssystem (1) - (5) Näherungen eingeführt.

● **Wenn $K_1 \gg K_2$** , dann ist H₂A verglichen mit HA⁻ fast vollständig dissoziiert. Damit $[HA^-] \approx c_S$ und $[A^{2-}]$ ist sehr klein. H₂A ist damit genähert als 1-wertige (!) starke Säure anzusehen. Die **Vernachlässigung der 2. Dissoziation** ist nur für **hohe Konzentrationen** erlaubt. Der Beitrag durch die Autoprotolyse wird vernachlässigt.

⇒ ♦ **(4-3) $pH = -\log(c_S)$**

● **Wenn $K_1 \gg K_2$ und zusätzlich** die Größenordnung von c_S **im Bereich von K_2** liegt, muss diese Dissoziation mitberücksichtigt werden. Die 1. Dissoziationsstufe setzt eine Konzentration $[H^+] \approx c_S$ frei und erzeugt eine Konzentration $[HA^-] \approx c_S$. Dabei wird als Näherung (offenkundig) ein starker Elektrolyt für die 1. Dissoziation angenommen. Die Autoprotolyse wird wieder vernachlässigt.

Für die 2. Dissoziationsstufe $K_2 = [H^+][A^{2-}] / [HA^-]$ muss die aus der 1. Dissoziation entstandene Konzentration $[H^+]$ berücksichtigt werden!

- **[H⁺]**: $[H^+]$ im Ausdruck für K_2 ist die Summe aus der vorliegenden Konzentration aus der 1. Stufe ($\approx c_S$) und dem neu dazukommenden $[H^+]$ durch die Dissoziation von HA⁻ in der 2. Stufe x ; $[H^+] = c_S + x$. $x = [H^+]_{\text{Aus der 2. Dissoziationsstufe}}$
- **[HA⁻]**: $[HA^-]$ ist die Differenz der Konzentration, die in der 1. Dissoziation entstanden ist ($\approx c_S$), minus der Abnahme durch die Dissoziation unter Bildung von A²⁻;
 $[HA^-] = c_S - x$
- **[A²⁻]**: entsteht nur in der 2. Dissoziationsstufe.
Gemäß dem Gleichgewicht $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ sind die Konzentrationen der in der 2. Stufe gebildeten H⁺ und A²⁻ gleich! $[A^{2-}] = x$

Der resultierende Ausdruck ist:

♦ **(4-4) $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(c_S+x) \cdot x}{c_S-x}$** und umgestellt

♦ **(4-5) $x^2 + (K_2 + c_S)x - c_S K_2 = 0$** und **$[H^+] = c_S + x$**

☛ Allgemein beeinflussen sich die beiden Gleichgewichte mit K_1 und K_2 . Richtig ist in dieser Näherung berücksichtigt, dass das Gleichgewicht 1 das Gleichgewicht 2 beeinflusst.

Als Näherung wird eine Rückkopplung von Gleichgewicht 2 auf Gleichgewicht 1 nicht mehr berücksichtigt. Das war sinnvoll, weil für das Gleichgewicht 1 vollständige Dissoziation angenommen wird. Diese kann durch die Rückkopplung nicht beeinflusst werden.

Es wurde auch eine Variante vorgeschlagen, die den Einfluss der 1. Dissoziation nur in $[HA^-]$ aber nicht in $[H^+]$ berücksichtigt. Anstelle von $\{(c_S + x) \cdot x\} / \{c_S - x\}$ also nur $x \cdot x / \{c_S - x\}$. Der Rechenaufwand ist unwesentlich geringer, das Ergebnis aber ungenauer.



Das **Prinzip der Herleitung von Gleichung (4-4)** lässt sich **sehr gut auch bei mehrwertigen Säuren**, bei denen **auch die 1. Dissoziation schwach** ist, anwenden! Siehe Kapitel 4.4.

● Wenn c_s **klein** ist, ist eine praktisch vollständige Dissoziation der 1. und der 2. Stufe möglich. Es liegt dann praktisch nur noch A^{2-} vor. Dann kann für die pH-Berechnung eine 2-wertige starke Säure angenommen werden.

⇒ ♦ **(4-6) $pH = -\log(2 c_s)$.**

● Falls $c_s < ca. 10 \sqrt{K_W}$ wird als Zwischenstufe als 2-wertige starke Säure $[H^+] = 2 c_s$ angenommen und dazu wird genähert $[H^+]$ aus der Autoprotolyse von H_2O addiert.

♦ **(4-7) $[H^+] = 2 c_s + 10^{-7}$**

und daraus der pH-Wert der Säurelösung.

Für die Säure H_2A sehen wir das Kuriosum, dass sogar eine Näherung als 1-wertige und eine Näherung als 2-wertige Säure möglich ist! (In verschiedenen Konzentrationsbereichen)

4.4. Allgemein

Vor allem für noch kompliziertere Fälle sollte die Brauchbarkeit einer Näherung durch Überprüfung mit der "exakten" Lösung gesichert werden! **In welchem Konzentrationsbereich welche Näherung noch sinnvoll ist, hängt von den jeweiligen pK_s -Werten ab!** Oft ist nur die 1. Dissoziationsstufe von Bedeutung.

Bei hohen Konzentrationen ist das **Prinzip** des Verfahrens zu **Gleichung (4-4) sehr gut**, auch bis zu geringen pK -Differenzen ≈ 1 !

1. Schritt: 1. Dissoziation mit pK_1 berechnet als 1-wertige Säure mit (3-3).

Das Ergebnis $[H^+]_{1. \text{ Stufe}}$ als $H1$ bezeichnet.

(Vorher wurde wegen starker Dissoziation dafür c_s verwendet.)

2. Schritt: $H1$ anstelle von c_s in (4-4) eingesetzt:

♦ **(4-8) $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{(H1+x) \cdot x}{H1-x}$** und umgestellt

♦ **(4-9) $x^2 + (K_2 + H1)x - H1 K_2 = 0$** und **$[H^+] = H1 + x$**

Die Verwendung des "exakten" Verfahrens ist auch für mehrwertige Säuren im Regelfall nicht nötig!

→ VERGLEICH

- Es gibt keine allgemeine Vorschrift, die auf alle Fälle H_nA anwendbar wäre.
- Oft: Bei hoher Konzentration als 1-wertige Säure rechnen.
- Oft: Wenn 1. Dissoziation stark: **(4-4)**
- Oft: Allgemeiner gültig: **(4-9)**
- Oft: Bei sehr kleinen Konzentrationen: 10^{-7} zu H^+ addieren
- Für H_2A ist es allgemein möglich, **(4-1)** durch "systematisches Probieren" zu lösen.

4.5. Grafische Darstellung

Zur Diskussion des Dissoziationsverhaltens sind auch grafische Darstellungen üblich. Diese enthalten die Konzentration aller (interessierenden) Teilchensorten als Funktion des pH-Werts. Wenn die Konzentration der Teilchensorten logarithmisch aufgetragen wird, nennt man das ein Hagg-Diagramm.

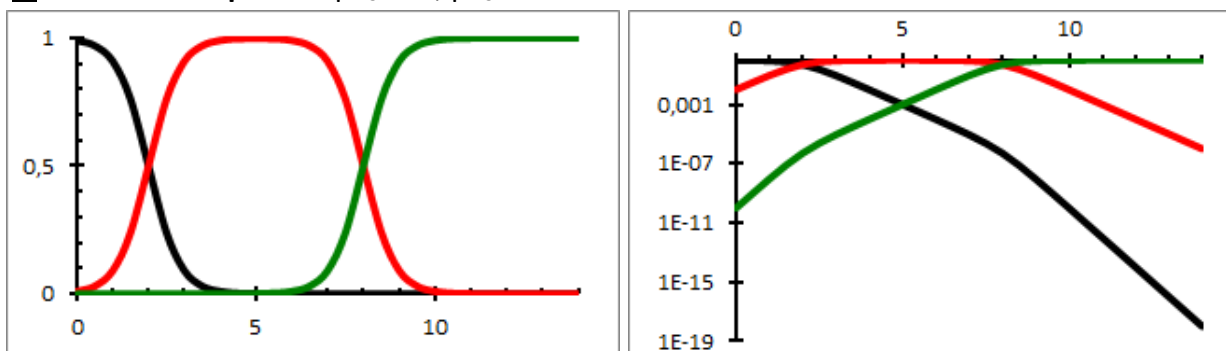
- ANMERKUNG: Wer ein Hägg-Diagramm (unter Berücksichtigung aller Gleichgewichte) selbst erstellen kann, hat auch schon alle algebraischen Umformungen durchgeführt, um die "exakte" Lösung anzugeben. Hägg-Diagramme sind also weniger ein Hilfsmittel, um pH-Berechnungen durchzuführen, sondern eine interessante, anschauliche Beschreibung des Verhaltens gekoppelter Gleichgewichte. Zur Verdeutlichung, wie sich die relativen Anteile verschiedener Teilchensorten verändern, sind sie sehr sinnvoll!

- Eine logarithmische Auftragung kann wie für den pH-Wert damit begründet werden, dass bei Änderungen über mehrere Zehnerpotenzen durch Logarithmieren eine besser interpretierbare Darstellung entsteht.

- HINWEIS: In **Kapitel 12** ist für das System Ameisensäure +Ammoniak eine Auswertung mit dem Hägg-Diagramm gezeigt! Die Anwendung auf Ammoniumsalze von zweiwertigen Säuren H_2A ist in **Kapitel 15** besprochen.

Erklärung am **Beispiel** einer Säure H_2A .

1. Formales Beispiel mit $pK_{S1} = 2$, $pK_{S2} = 8$



Relative Konzentrationen der Teilchensorten H_2A , HA^- , A^{2-} - als Funktion des pH

links linear, rechts logarithmisch (Hägg)

Wenn man nicht die relativen Konzentrationen darstellt, gilt die Darstellung nur für 1 bestimmte Gesamtkonzentration.

- Wenn $pH = pK_s$ liegen jeweils 50% der relevanten Teilchensorten vor. Bei pK_{S1} also 50% H_2A und 50% HA^- , bei pK_{S2} analog 50% HA^- und 50% A^{2-} .

- In einer Lösung mit $pH = 1$ (für $c_s \approx 1$ mol/l) liegen überwiegend H_2A (91%) und ein Anteil HA^- (9%) und praktisch kein A^{2-} vor. Bei hohen Konzentrationen kann also näherungsweise als 1-wertige Säure gerechnet werden.

- $pH = 5$ entsteht für eine Lösung mit maximaler Konzentration von HA^- . Dann sind die Konzentration von H_2A und A^{2-} gleich ($\approx 1\%$). (Isoelektrischer Punkt für den Ampholyten HA^-)

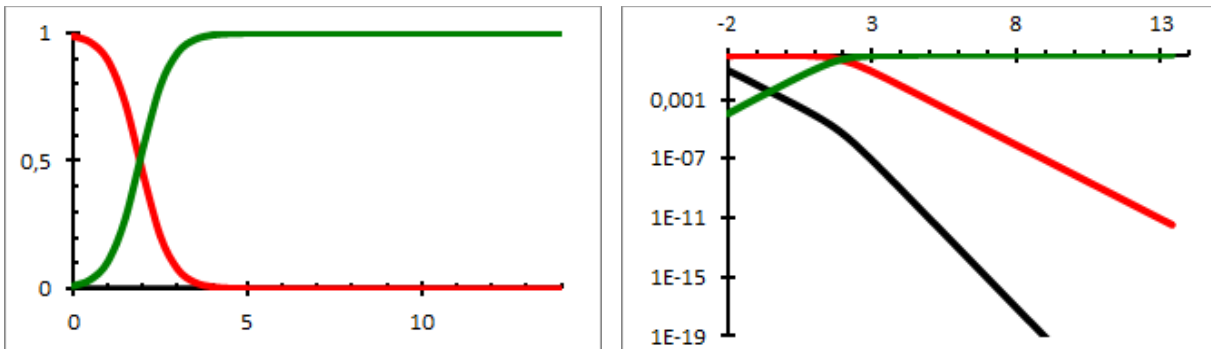
- Für eine Säurelösung ist $pH > 7$ nicht möglich. Nach der Grafik ist für $pH = 7$ HA^- (91%) und A^{2-} (9%). Dies ist auch die Grenzsituation für geringe Konzentrationen mit der "exakten" Rechnung.

- Ab $pH 10$ liegt praktisch nur noch A^{2-} vor. ($pH 10$ entspricht einer konzentrierten Lösung von Na_2A .)

{Hier ist aber auch deutlich die Grenze der Anwendungsmöglichkeiten erkennbar. Wir können nicht voraussagen, welchen pH-Wert wir für eine Na_2A -Lösung, $c \approx 10^{-5}$, erwarten. Erst bei der Kenntnis, $pH \approx 8,4$, sehen wir, dass mit einer Verdünnung der Anteil A^{2-} abnimmt und der Anteil HA^- zunimmt ($\approx 30\% HA^-$.)}

- In der logarithmischen Darstellung wird erkennbar, dass auch ab $pH 8$ noch (zwar sehr kleine) Anteile der beiden anderen Teilchensorten H_2A und HA^- vorliegen. Es liegen aufgrund der zwei gekoppelten Gleichgewichte stets alle 3 Teilchensorten vor. In der linearen Darstellung ist andererseits deutlicher erkennbar, dass "praktisch" immer nur 2 Teilchensorten wichtig sind.

2. Konkretes Beispiel Schwefelsäure, $pK_{S1} = -3$, $pK_{S2} = 1,92$



- Der Anteil an (undissoziiertem) H_2SO_4 ist bei jedem pH-Wert (und damit auch bei jeder Konzentration) sehr klein (maximal 0,1%).
- Bei großen Schwefelsäurekonzentrationen (und entsprechend kleinem pH) liegt noch ein erheblicher Anteil HSO_4^- vor. Dann reagiert H_2SO_4 als 1-wertige Säure.
- Bei pH 1,92 sind die Anteil von HSO_4^- und SO_4^{2-} gleich.

Vergleiche Henderson-Hasselbalch-Gleichung $pH = 1,92 + \log\left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}\right)$.

- Ab pH 5 (entsprechend H_2SO_4 , ca. 10^{-5} mol/l) liegt praktisch nur noch SO_4^{2-} vor. Ab dieser Konzentration ist Schwefelsäure also praktisch eine 2-wertige Säure.
- In einer Natriumsulfat-Lösung (z.B. pH 8, entsprechend Na_2SO_4 , ca. 1 mol/l) kommt praktisch nur SO_4^{2-} vor. HSO_4^- wird nur gering gebildet, SO_4^{2-} ist also eine schwache Base. Das wissen wir natürlich schon aus $pK_{S2}(HSO_4^-) = 1,92 \rightarrow pK_B(SO_4^{2-}) = 12,08$.

- Bei $1/2 \cdot (-3 + 1,92) \approx -0,5$ liegt der isoelektrische Punkt für den Ampholyten HSO_4^- mit $[H_2SO_4] = [SO_4^{2-}]$

3. "Technischer" Hinweis

Qualitativ gleichwertige Kurven entstehen auch, wenn man die Konzentration der Teilchensorten mit zunehmender Verdünnung darstellt. Am Ende liegt dann - bei Berücksichtigung der Autoprotolyse - pH 7 vor, und die Konzentrationen sind gleich denen in den obigen Darstellungen bei pH 7. Die Werte für pH > 7 gelten offenkundig nicht mehr für verdünnte Säuren, sondern für Salzlösungen. Bis pH 7 ist die Konzentration der Säure in der üblichen Hägg-Darstellung indirekt über den pH-Wert enthalten.

4.6. Mehrwertige Säure H_nA als 1-wertige Säure gerechnet

- ? Kann - vor allem bei hohen Konzentrationen - als 1-wertige Säure gerechnet werden? Gibt es eine Bedingung für die pK_S -Werte?

⇒ Eine allgemeine Lösung existiert wegen der gekoppelten Gleichgewichte nicht!

Beispiel: H_2A ; $K_1: H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ und $K_2: HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$.

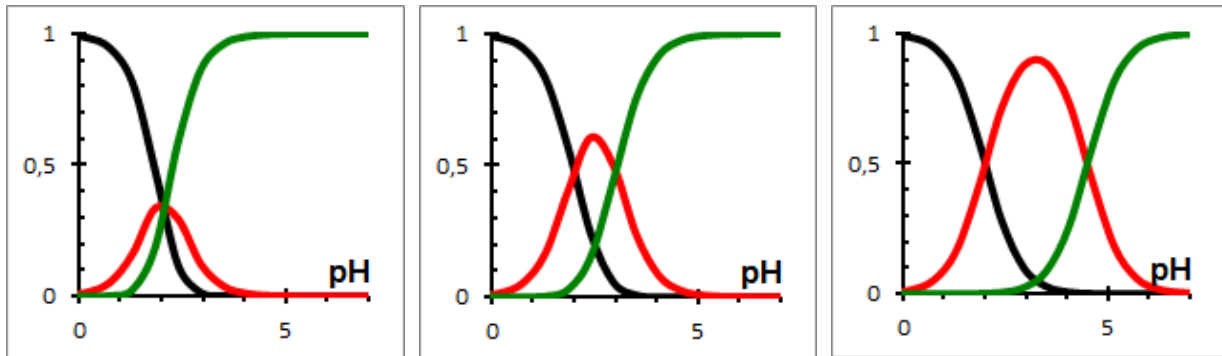
H^+ aus dem 1. Gleichgewicht beeinflusst das 2. Gleichgewicht, HA^- wird im 2. Gleichgewicht durch die Dissoziation kleiner und beeinflusst damit wieder das 1. Gleichgewicht.

⇒ Es lässt sich aber eine Bedingung festlegen, ob als 1-wertige Säure gerechnet werden kann. Wenn praktisch nur H_2A und HA^- vorliegen und $[A^{2-}]$ sehr klein ist, spielt nur die 1. Dissoziation eine Rolle.

⇒ Elegant lässt sich das erkennen, wenn grafische Darstellungen vorliegen.

- Als erstes Beispiel H_2A mit $\text{pK}_{\text{S}1} = 2$ und verschiedene $\text{pK}_{\text{S}2}$. (Kurven bis $\text{pH} = 7$, also dem Endwert für eine wässrige Lösung sehr kleiner Konzentration)

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_2\text{A}] / [\text{HA}^-] / [\text{A}^{2-}]$; $\text{pK}_{\text{S}1} = 2$.



A: $\text{pK}_{\text{S}2} = 2,1$

B: $\text{pK}_{\text{S}2} = 3$

C: $\text{pK}_{\text{S}2} = 4,5$

Die 1-wertige Säure (mit $\text{pK}_{\text{S}1}$) wird jeweils mit (3-3) berechnet.

A: Nur in sehr saurer Lösung ist $[\text{A}^{2-}] \approx 0$.

Für $c = 1 \text{ mol/l}$ ist $\text{pH} = 1,02$ (1-wertig) / $\text{pH} = 0,99$ (exakt)

Für $c = 0,1$ $\text{pH} = 1,57$ (1-wertig) / $\text{pH} = 1,48$ (exakt)

⇒ Näherung "1-wertig" nur bei sehr hoher Konzentration erlaubt!

B: Bis $\text{pH} \approx 2$ ist $[\text{A}^{2-}] \approx 0$.

Für $c = 0,03$ $\text{pH} = 1,89$ (1-wertig) / $\text{pH} = 1,86$ (exakt)

Für $c = 0,005$ $\text{pH} = 2,44$ (1-wertig) / $\text{pH} = 2,36$ (exakt)

Für $c = 0,001$ $\text{pH} = 3,04$ (1-wertig) / $\text{pH} = 2,88$ (exakt)

⇒ Näherung gut, erst bei ziemlich geringen Konzentrationen Unterschiede.

C: Für $c = 5 \cdot 10^{-4}$ $\text{pH} = 3,32$ (1-wertig) / $\text{pH} = 3,30$ (exakt)

Für $c = 5 \cdot 10^{-5}$ $\text{pH} = 4,30$ (1-wertig) / $\text{pH} = 4,18$ (exakt)

⇒ Näherung bis zu Konzentrationen im Bereich mmol/l sehr gut!

➤ **Hinweis:** Die Grafiken zeigen, dass außer für sehr große Konzentration ein erheblicher Anteil $[\text{HA}^-]$ vorliegt. Die Dissoziation ist also nicht gering und (3-1) falsch. Es muss die quadratische Gleichung (3-3) benutzt werden.

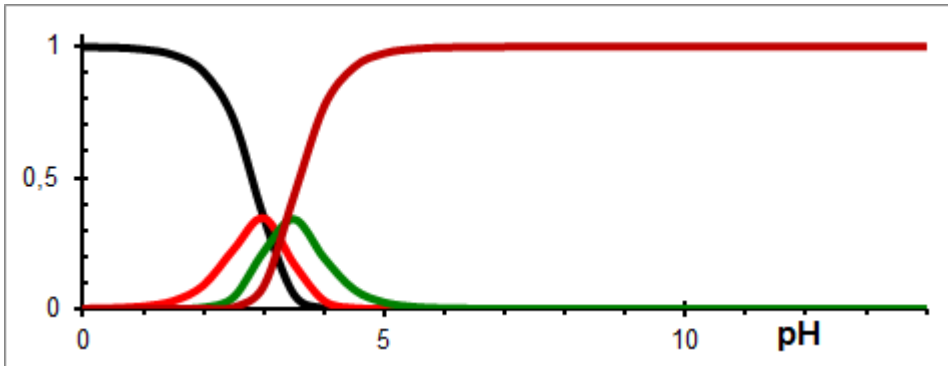
➤ Die Näherung ist nach dem Vorigen auch bis zu "mittleren Konzentrationen" gut, wenn der Unterschied der pK -Werte mindestens 1 ist. Das Kriterium ist, ob noch $[\text{A}^{2-}] \approx 0$ angenommen werden darf. Mit einer Grafik zu den relativen Teilchenkonzentrationen kann man das "auf einen Blick" entscheiden.

Zusatzbedingung: Zusätzlich muss die Konzentration größer als $\text{K}_{\text{S}1}$ sein. {Nur dann darf "1-wertig" gerechnet werden, sonst müsste (4-4) benutzt werden.}

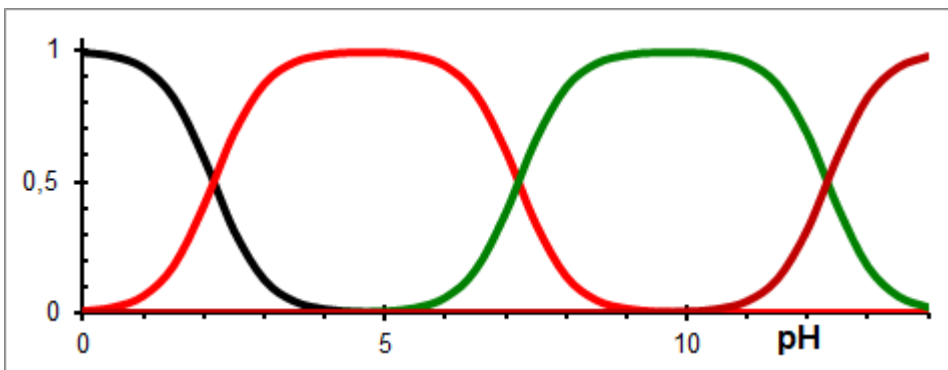
● Als zweites Beispiel H_3A

Relative Konzentrationen; $[\text{H}_3\text{A}] / [\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{HA}^{2-}] / [\text{A}^{3-}]$

1. ein formales Beispiel mit geringen pK_S Unterschieden, 2. Phosphorsäure
(Kurven bis pH 14 wegen der später folgenden Diskussion von Salzen - Kapitel 9.2. / 16.2.)



$\text{pK}_{\text{S}1} = 3,0$; $\text{pK}_{\text{S}2} = 3,2$; $\text{pK}_{\text{S}3} = 3,4$



H_3PO_4 ; $\text{pK}_{\text{S}1} = 2,16$; $\text{pK}_{\text{S}2} = 7,21$; $\text{pK}_{\text{S}3} = 12,33$

Formales Beispiel: Für hohe Konzentrationen ist die Situation für die Säure nahezu identisch zum Fall H_2A . Es liegen **zwei Teilchensorten** vor, H_3A und H_2A^- . Bei kleinen Konzentrationen ab $\text{pH} \approx 6$ die zwei Teilchensorten HA^{2-} und A^{3-} . Dazwischen sind mehr als 2 Teilchensorten relevant. Eine Rechnung als **1-wertige Säure** ist **nur in den Grenzbereichen** möglich!

In diesem (unrealistischen) Beispiel mit geringen pK -Unterschieden ist die Näherung nur bis $c \approx 5 \cdot 10^{-2}$ gut. {Bei $c = 1 \cdot 10^{-2}$ liegt schon 4% HA^{2-} vor; 1-wertig $\text{pH} = 2,57$; exakt $\text{pH} = 2,49$. Bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ 21% HA^{2-} vor; 1-wertig $\text{pH} = 3,21$; exakt $\text{pH} = 3,00$.}

Für **Phosphorsäure** mit deutlich auseinanderliegenden pK -Werten sind stets überwiegend 2 Teilchensorten (und eine "benachbarte" 3. Sorte mit geringem Anteil) vorhanden. **Bis zu geringen Konzentrationen, $c \approx 10^{-5}$, kann als 1-wertige Säure gerechnet werden.**

{Formel (3-3)}.

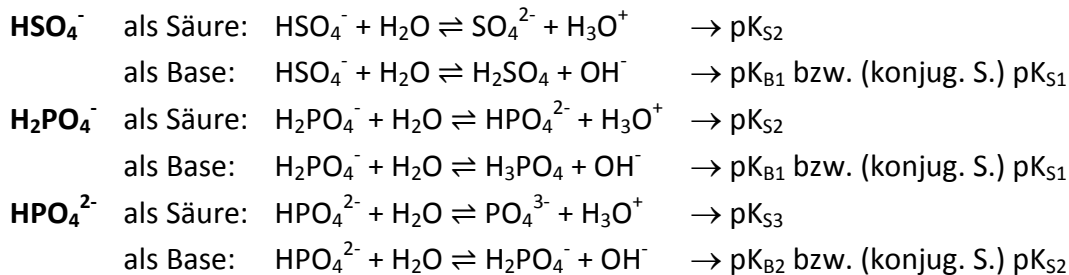
→ **Allgemeiner:** (3-3) kann benutzt werden, wenn $c > K_{\text{S}1}$ und $c > 100 K_{\text{S}2}$.

5. Ampholyte

5.1. Definition

Ein Stoff (Ion) kann sowohl als Säure wie auch als Base wirken. Das kann ein insgesamt neutraler Stoff sein, wie z.B. eine Aminosäure. Zwischenstufen der Dissoziation einer mehrwertigen Säure reagieren auch als Ampholyt.

Beispiele:



5.2. (Oft angegebene) Näherungsformel:

◆ $\text{pH} \approx 1/2 \cdot \{ pK_1 + pK_2 \} - pK_{1,2}$ Säurekonstanten

Der Ampholyt reagiert als Säure mit pK_2 . Für die Reaktion als Base wird pK_1 der zum Ampholyten konjugierten Säure eingesetzt.

Bei Säuren, die dreiwertig oder höherwertig sind, werden nur jeweils die beiden "Nachbarstufen" betrachtet. Bei Dihydrogenphosphat wird die weitere Dissoziation zu Phosphat vernachlässigt. Bei Hydrogenphosphat wird die Basenreaktion zu Phosphorsäure vernachlässigt. (Die "exakte" Lösung sollte bestätigen, dass die Konzentration der jeweiligen Spezies auch tatsächlich sehr gering ist.)

Offenkundig wird auch jeweils eine Unabhängigkeit von der Konzentration angenommen.

Kritik:

- Die "exakte" Lösung zeigt, dass die pH-Werte deutlich konzentrationsabhängig sind.
- Die mit der Näherung berechneten Werte können sehr falsch sein!

Beispiel: Lösung von HSO_4^- . (Salz NaHSO_4)

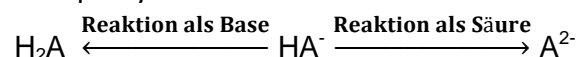
"Exakte" Lösungen:	c	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
	pH	1,54	3,03	5,00

Näherungslösung: $\text{pH} \approx 1/2 \cdot \{ pK_{S1} + pK_{S2} \} = (-3 + 1,92) / 2 = -0,54$

⇒ **Näherungsformel** sehr falsch wegen **unzulässiger Annahmen!**

5.3. Herleitung der Näherungsformel

Zur Klärung wird untersucht, welche Näherungen eingeführt werden. Wir betrachten die "exakte" Lösung für einen Ampholyten HA^- .



Für die Gleichgewichte gelten zwei Säurekonstanten

$$K_1 = [\text{HA}^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{A}] \text{ und } K_2 = [\text{A}^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HA}^-]$$

Annahme eines vollständig dissoziierten Natriumsalzes der Konzentration c

$$\text{Stoffmengenbilanz } c = [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$\text{Ladungsbilanz } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Nach einigen Umformungen eine mögliche Form der "exakten" Gleichung:

$$[\text{H}^+]^2 = \{ K_1 K_2 [\text{HA}^-] + K_1 K_W \} / \{ K_1 + [\text{HA}^-] \}$$

(Also keine komplette Auflösung nach 1 Unbekannten $[\text{H}^+]$, sondern mit 2 Unbekannten, $[\text{H}^+]$ und $[\text{HA}^-]$.)

Eine **erste Näherung** ist: K_1 ist so groß, dass sich überwiegend $[\text{HA}^-]$ bildet, $[\text{H}_2\text{A}]$ ist sehr klein. Das ist für ein Salz mit dem Anion HA^- vernünftig. Zusätzlich ist K_2 so klein, dass sich aus $[\text{HA}^-]$ wenig A^{2-} bildet. Als Näherung wird die Gleichgewichtskonzentration $[\text{HA}^-]$ gleich der analytischen Konzentration von HA^- , also der Salzkonzentration c , gesetzt.

$$\blacklozenge \text{ (5-1) } [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c + K_1 K_W}{K_1 + c}}$$

Eine "Zwischenform" ist möglich. Für $K_2 c \gg K_W$ gilt $[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{K_1 + c}}$ (5-1')

{z.B. NaHCO_3 , $c = 0,01$: für H_2CO_3 $pK_1 = 6,50$; $pK_2 = 10,40$; $10^{-10,40} \cdot 10^{-2} = 10^{-12,40} \gg 10^{-14}$ }

Eine **zweite Näherung** berücksichtigt Situationen, wie sie chemisch möglich sind.

Wenn

- $K_2 c \gg K_W$ {für nicht zu kleine Konzentrationen und viele Säurekonstanten zutreffend}
- und $c \gg K_1$ {hohe Konzentration und schwache Säure},

dann entsteht die Näherung

$$\blacklozenge \text{ (5-2) } [\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c}{c}} = \sqrt{K_1 K_2} \Rightarrow \text{pH} \approx 1/2 \cdot \{ \text{p}K_1 + \text{p}K_2 \}$$

{z.B. NaHCO_3 , $c = 0,01$: $10^{-2} \gg 10^{-6,50}$ ist erfüllt. pH: "exakt" und (5-1) 8,44; (5-1') und (5-2): 8,45}

(5-2) kann auch schneller hergeleitet werden aus der Annahme, dass "symmetrisch" aus HA^- gleich viel H_2A und A^{2-} entsteht. Dann Gleichsetzen der Ausdrücke für K_1 und K_2 .

Für das Beispiel NaHSO_4 , $c = 0,1 \text{ mol/l}$, gelten die geforderten Annahmen von (5-2) nicht mehr!

$K_2 c \gg K_W$ ist noch erfüllt: $10^{-1,92} \cdot 0,1 \gg 10^{-14}$

$c \gg K_1$ trifft nicht mehr zu: $pK_1 = -3$ und $0,1 \gg 10^3$ ist falsch!

Einsetzen in die allgemeinere Näherung (5-1) liefert eine brauchbare Lösung:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 c + K_1 K_W}{K_1 + c}} = \sqrt{\frac{10^3 \cdot 10^{-1,92} \cdot 0,1 + 10^3 \cdot 10^{-14}}{10^3 + 0,1}} = 0,0347 \rightarrow \text{pH} = \mathbf{1,46}$$

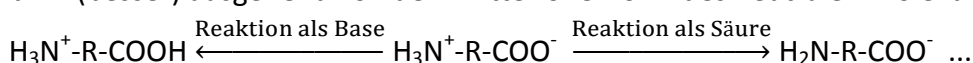
("exakt": pH = **1,53**)

Möglich ist, dass es sich bei der Angabe "(5-2) gilt für einen Ampholyten" um eine ungenaue Formulierung handelt. **Gl. (5-2) gilt für den isoelektrischen Punkt (IEP)!**

- Ausgehend von einem neutralen Molekül haben sich an diesem Punkt gleichviele positive und negative Ionen durch Protonierung / Deprotonierung gebildet. Ein wichtiges chemisches Beispiel sind Aminosäuren.

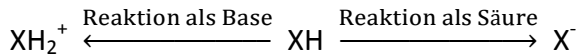


bzw. (besser) ausgehend von der Zwitterionenform des neutralen Moleküls



Durch Zugabe von Säure oder Base zu einer Aminosäure-Lösung kann erreicht werden, dass die Konzentrationen von $\text{H}_3\text{N}^+\text{-R-COOH}$ und $\text{H}_2\text{N-R-COO}^-$ gleich sind. Interessanterweise liegt am isoelektrischen Punkt auch die kleinste Löslichkeit vor.

● Der pH-Wert für den isoelektrischen Punkt kann auch formal schnell hergeleitet werden. Der Ampholyt sei XH. X^- entsteht dann durch Reaktion als Säure (K_2). XH_2^+ entsteht durch Reaktion als Base; dafür benutzen wir die Säurekonstante K_1 der korrespondierenden Säure XH_2^+ .



$$K_1 = \frac{[XH][H^+]}{[XH_2^+]} \text{ und } K_2 = \frac{[X^-][H^+]}{[XH]}$$

Am isoelektrischen Punkt sind gleich viele XH_2^+ und X^- gebildet worden.

$$[XH_2^+] = \frac{[XH][H^+]}{K_1} = [X^-] = \frac{K_2[XH]}{[H^+]}$$

$$\text{Daraus } \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{K_2}{[H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \{ \text{p}K_1 + \text{p}K_2 \} - \text{das ist (5-2)!}$$

● **Vergleich:** Die Verwendung des Isoelektrischen Punkts als "pH-Wert einer Lösung" ist bei Aminosäuren nur bei höheren Konzentrationen, $c > 0,1$, sinnvoll!

Beispiel: einfachste Aminosäure Glycin, H_2N-CH_2-COOH (bzw. $H_3N^+-CH_2-COO^-$).

$\text{p}K_1 = 2,34$; $\text{p}K_2 = 9,60$; IEP mit (5-2): **5,97**

c(Glycin)	1	0,1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}
pH mit (5-1)	5,97	5,98	6,05	6,73	6,995

(Wie zu erwarten:) Mit zunehmender Verdünnung wird schließlich der pH-Wert von H_2O erreicht. Nur bei hoher Konzentration sind der IEP und der "pH-Wert der Lösung" gleich.

→ VERGLEICH

- **(5-1)** ist allgemeiner anwendbar. (5-2) kann völlig falsche Werte liefern.
- Wenn zur **Berechnung des pH-Werts eines Ampholyten** eine Näherungsformel benutzt werden soll, dann - wenn (5-1) "zu kompliziert" erscheint - **(5-2) nur, wenn die zum Ampholyten gehörende Säure in beiden Stufen hinreichend schwach ist.**