

Nochmals:

Falsche pK_s - Werte

Mit meiner Kritik an den falschen pK_s -Werttabellen in der letzten Ausgabe habe ich mir etliche Zuschriften eingehandelt. Einige Kollegen haben meine Ausführungen nicht richtig verstanden. Deshalb versuche ich es auf Anraten von Maurice Cosandey nochmals anhand von drei Beispielen.

Ich werde zeigen, dass man die pK_s -Werte auf zwei Arten bestimmen kann. Entweder experimentell durch Messung der Konzentrationen im Gleichgewichtszustand oder anhand der tabellierten freien Standardbildungsenthalpien. Damit auf beide Arten die gleichen Werte erzielt werden, muss an Stelle der Konzentration von fünfundfünfzig Mol pro Liter die Aktivität eins eingesetzt werden.

Eine kleine Recherche im Internet hat ergeben, dass im deutschsprachigen Raum die meisten publizierten Tabellen falsche Werte zeigen. Ja sogar renommierte amerikanische Universitäten haben die falschen Daten übernommen. Mich würde es interessieren, wer diese falschen Zahlen in die Welt gesetzt hat. Kann mir jemand dazu eine Antwort geben?

1. Experimentelle Bestimmung des pK_s von Wasser und vom Hydroniumion

Um die Säurekonstanten zu ermitteln, vergleicht man eine Säure HA mit Wasser. Die pK_s-Werte bestimmt man mittels folgenden Gleichungen:



$$K = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{-1} \quad (2)$$

$$K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HA}]^{-1} \quad (3)$$

$$\text{pK}_s = -\log K_s \quad (4)$$

Für die beiden beanstandeten Spezies lauten die Werte:

Richtig:

$$\text{pK}_s \text{ von } \text{H}_3\text{O}^+ = 0$$

$$\text{pK}_s \text{ von } \text{H}_2\text{O} = 14$$

Falsch:

$$\text{pK}_s \text{ von } \text{H}_3\text{O}^+ = -1,74$$

$$\text{pK}_s \text{ von } \text{H}_2\text{O} = 15,74$$

In den „falschen Tabellen“ sind die pK_s-Werte der „Säuren“ H₃O⁺ und H₂O gegenüber den andern aufgeführten Säuren, z. B. der Essigsäure, um 1,74 (= log 55,5) verschoben, weil in Gleichung (3) für die Konzentration von Wasser der Wert 55,5 mol · l⁻¹ anstatt 1 (siehe Kasten) eingesetzt wird.

Alle Stoffe werden mit ihrer Aktivität eingesetzt, für flüssige und feste Stoffe ist nach Konvention die Messgrösse ihr Molenbruch, für gelöste Stoffe ist es ihre molale oder molare Konzentration und für Gase ihr Partialdruck.

Flüssige Stoffe

Für reines Wasser ist der Molenbruch $x_{(H_2O)} = 1$ (bei allen Temperaturen) und der Aktivitätskoeffizient ist bei Standardbedingungen und 25°C: $\gamma^\circ(H_2O) = 1$. Damit wird die Aktivität bei Standardbedingungen und 25 °C: $a_{(H_2O,l)} = 1$.

Gelöste Stoffe

werden, wenn nicht anders vermerkt, mit ihrer molaren ($\approx$ molalen) Konzentration verwendet, ihr Aktivitätskoeffizient ist bei Standardbedingungen und unendlicher Verdünnung und 25°C: $\gamma^\circ(H^+) = \gamma^\circ(HO^-) = 1$.

Für die experimentelle Bestimmung der K_s -Werte von irgend einer Säure HA aus den Gleichgewichtskonzentrationen kommt die Konzentration von Wasser im Gleichgewichtsdruck K_s normalerweise nicht vor (Gleichung 3) - ausser für die „Säuren“ H_3O^+ und H_2O . In diesem Fall muss an Stelle der Konzentration von Wasser nach Konvention $a_{(H_2O,l)} = 1$ eingesetzt werden.

Falls für die Berechnung von K_s hingegen die Konzentration von Wasser $[H_2O] = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ genommen wird, muss dies explizit erwähnt werden. Warum? Weil die pK_s -Werte mit den freien Enthalpien korreliert sind (siehe 2.)!

Das aquatisierte Hydroniumion (H_3O^+) und Wasser (als Säure) müssen eigentlich gar nicht mit Wasser verglichen werden. Das macht meines Erachtens wenig Sinn. Die beiden Spezies kommen als „Brönsted-Säuren“ ja nur in der Vergleichssubstanz Wasser vor! Aus diesem Grund sind die pK_s -Werte des Hydroniumions und von Wasser in den meisten Tabellen überhaupt nicht angegeben (z.B. im Handbook of Chemistry and Physics).

2. Berechnung der pK_s -Werte aus den molaren freien Standardbildungsenthalpien

Will man die Gleichgewichtskonstanten K bzw. K_s einer Säure aus den molaren freien Standardbildungsenthalpien (Gibbsenergie) ΔG_f^0 berechnen, verwendet man wieder Gleichgewicht (1) und das Massenwirkungsgesetz (2). Die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$ für Gleichung (1) erhält man aus den tabellierten molaren freien Standardbildungsenthalpien ΔG_f^0 (siehe Kasten):

$$\Delta_r G^0 = \Delta G_f^0(A^-) + \Delta G_f^0(H_3O^+) - \Delta G_f^0(HA) - \Delta G_f^0(H_2O) \quad (5)$$

Der Zusammenhang mit K ist bekanntlich

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -RT \ln K \\ &= 2,303 RT \log K \\ &= 5,706 \log K \quad (\text{bei } T = 298K) \end{aligned} \quad (6)$$

Setzt man in die Gleichung die einzelnen ΔG^0 -Werte ein, erhält man K und durch Multiplikation mit $[H_2O]$ gemäss Gleichung (3) gelangt man zu K_s . Für die Berechnung der Werte aus diesen thermodynamischen Daten setzt man für Wasser den Molenbruch oder die Aktivität ein und nicht die Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 1: pK_s von Essigsäure

Die folgenden Standardbildungsenthalpien bei 298 K habe ich aus R.E. Dickerson, H.B. Gray, Prinzipien der Chemie, Walter de Gruyter (Berlin 1988) entnommen:

$\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$= -372,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_f^0(\text{CH}_3\text{COOH})$	$= -399,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O})$	$= -237,350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_f^0(\text{H}_3\text{O}^+)$	$= -237,350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_f^0(\text{HO}^-)$	$= -157,403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Für die Reaktion:

gilt die thermodynamische Definition:

$\Delta_r G^0(25^\circ\text{C}) = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Weil $\Delta G_f^0(\text{H}^+, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ definiert ist, haben $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ und $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ dieselbe ΔG_f^0 -Werte. Damit wird die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion per Definition: $K = 1$, $\log K = 0$.

Setzt man die Werte für die Essigsäure in (5) ein, erhält man

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -372,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 237,350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &\quad + 399,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 237,350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 27,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

und in Gleichung (6) eingesetzt wird

$$K = e^{-\Delta_r G^0/RT} = 10^{-\Delta_r G^0/5,706} = 10^{-4,76}$$

Wenn man daraus das K_S mit (3) berechnen will, muss K mit $[\text{H}_2\text{O}]$ multipliziert werden. Setzt man für $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ein, erhält man für Essigsäure den in allen Tabellen richtig angegebenen Wert

$$K_S = 10^{-4,76} \quad \text{bzw.} \quad pK_S = 4,76$$

Würde man hingegen für $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ einsetzen, wäre der pK_S -Wert der Essigsäure um 1,74 zu klein!

Beispiel 2: pK_S von H_3O^+

Den pK_S -Wert von H_3O^+ erhält man aus der Gleichung



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{-1} = 1$$

Nun setzt man wieder die einzelnen $\Delta_r G^0$ -Werte aus den Tabellen (siehe Kasten) für alle Reaktanden in Gleichung (5) ein und erhält

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} & \text{und somit} \\ K &= 1\end{aligned}$$

Der pK_S berechnet sich wiederum durch einsetzen von $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ in (3) und (4):

$$\begin{aligned}K_S &= K \cdot [\text{H}_2\text{O}] &= 1 \\ pK_S &= 0\end{aligned}$$

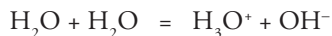
Setzt man aber für $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein, erhält man den falschen Wert $pK_S = -1,74$.

Beispiel 3: Das Ionenprodukt von Wasser, pK_S von Wasser

Das Ionenprodukt von Wasser ist bekanntlich definiert als

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

und lässt sich berechnen anhand des Gleichgewichtes



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{-1}$$

Nun setzt man wieder die einzelnen ΔG_f^0 -Werte aus den Tabellen für alle Reaktanden in (5) ein und erhält:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= -237,350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 157,403 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &\quad + 237,350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 237,350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 79,947 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Mit Gleichung (6) wird dann

$$K = e^{-\Delta_r G^0/RT} = 10^{-79,947/5,706} = 10^{-14,0}$$

Um das K zu erhalten, muss für H_2O wieder der Molenbruch 1 bzw. die Aktivität 1 eingesetzt werden, dann wird

$$K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}.$$

Setzt man aber für $[H_2O] = 55,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein,
wird $K_W = 10^{-17,48} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$!

3. Fazit

Um die Tabellen zu berichtigen, gibt es somit zwei Möglichkeiten. Erstens, man ersetzt die falschen Werte durch die richtigen. Zweitens, man lässt die beiden falschen pK_s -Werte einfach weg, da sie ja in der Praxis nicht benötigt werden. (Die dritte Variante - in einer Fussnote zu erwähnen, dass für die Konzentration von Wasser fünfundfünfzig Mol pro Liter eingesetzt worden ist - ist aus obigen Überlegungen nicht ganz lupenrein).

Persönliches Nachwort: Am Gymnasium verwenden wir bekanntlich nur Konzentrationen und keine Aktivitäten. Auch der zweite - thermodynamische - Ansatz gehört nicht zum Schulstoff. Trotzdem sollte es uns nicht schwer fallen, bei der Herleitung der Säurekonstante mit dem Massenwirkungsgesetz unseren Schülerinnen und Schülern zu erklären, dass gemäss internationaler Konvention für Wasser – welches hier Lösungsmittel und somit immer im Überschuss vorhanden ist - anstelle der Konzentration der Molenbruch $x=1$ eingesetzt wird. Die Schülerinnen und Schüler «checken» das ohne Probleme.

Robert Kummert
<Kt@kbw.ch>