

# Titration

Berechnung von pH-Werten in Wasser  
D. Kadelka

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Titration</b>	<b>3</b>
1.1	Einprotonische Säuren . . . . .	3
1.2	Diprotonische Säuren . . . . .	5
1.3	Mehrwertige Säuren . . . . .	6
1.4	Implementierung . . . . .	8

# 1 Titration

## 1.1 Einprotonische Säuren

**Literatur:** Michael Luthardt: Die Berechnung von pH-Werten in Wasser.

<http://dr-luthardt.de/chemie.htm?tip=ph>

und die Antwort auf die Frage

the reason behind the steep rise in pH in the acid base titration curve

auf der Seite

<http://chemistry.stackexchange.com/questions/8057/the-reason-behind-the-steep-rise-in-ph-in-the-acid-base-titration-curve>

Gemischt wird eine Säure AH und eine Base BOH.

Ausgangsgrößen:

1. Eine Säure AH mit Volumen  $V_A$  (in Liter) und Konzentration  $C_A$  (mol/Liter)
2. Eine Base BOH mit Volumen  $V_B$  (in Liter) und Konzentration  $C_B$  (mol/Liter)

Bekannt seien (in der Regel sind diese Konstanten abhängig von der Temperatur):

- $K_W$  = Ionenprodukt des Wassers
- $K_{AH}$  = Säurekonstante
- $K_{BOH}$  = Basenkonstante

Im Folgenden sei  $[J]$  die *molare Konzentration* = *Molarität* eines gelösten Stoffes  $J$  in einer Lösung, d.h. die Anzahl (gemessen in Mol) pro Liter Lösung!

Die Konzentration  $[H^+]$  wird bestimmt durch die drei **Gleichgewichtsgleichungen**

- $K_{AH} = [H^+][A^-]/[HA]$
- $K_{BOH} = [OH^-][B^+]/[BOH]$
- $K_W = [H^+][OH^-]$

und den **Bilanzgleichungen**

- $[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-]$  (**Ladungsbilanz**)

- $[HA] + [A^-] = C_A * V_A / V_T$  (**Massebilanz von A**)
- $[BOH] + [B^+] = C_B * V_B / V_T$  (**Massebilanz von B**)

mit dem Gesamtvolumen  $V_T := V_A + V_B$  (Voraussetzung ist hier, dass das Gesamtvolumen additiv ist (keine Kontraktion)).

**Bem.:** Ursprünglich ist  $C_A = [HA] + [A^-]$  die Konzentration von AH in der Säure. Die Konzentration sinkt jetzt dadurch, dass A auf beide Lösungen aufgeteilt wird.

Mit Hilfe der Ladungsbilanz wird die Konzentration  $[H^+]$  bestimmt. Dazu werden  $[B^+]$ ,  $[OH^-]$  und  $[A^-]$  als Funktionen von  $[H^+]$  bestimmt. Die Nullstelle der Ladungsbilanz ergibt dann die gesuchte Konzentration  $[H^+]$ . Zur Nullstellenbestimmung ist der Algorithmus *brentq* in *scipy.optimize* gut geeignet.

Man erhält:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]},$$

$$\text{aus } \frac{C_A V_A}{V_T} = [A^-] + [HA] = [A^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{AH}} \right)$$

$$[A^-] = \frac{C_A V_A}{V_T} \cdot \frac{K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]}$$

und genauso

$$[B^+] = \frac{C_B V_B}{V_T} \cdot \frac{K_{BOH}}{K_{BOH} + [OH^-]} = \frac{C_B V_B}{V_T} \cdot \frac{K_{BOH}[H^+]}{K_{BOH}[H^+] + K_W}.$$

Damit erhält man  $[H^+]$  als Nullstelle von

$$[H^+] + \frac{C_B V_B}{V_T} \cdot \frac{K_{BOH}[H^+]}{K_{BOH}[H^+] + K_W} - \frac{K_W}{[H^+]} - \frac{C_A V_A}{V_T} \cdot \frac{K_{AH}}{K_{AH} + [H^+]}$$

und daraus den pH-Wert  $\lg([H^+])$ .

Implementiert ist der Algorithmus in *titration.py*.

## 1.2 Diprotonische Säuren

Gegeben sei die **diprotonische** Säure  $AH_2$  und die Base  $BOH$  mit einer  $OH$ -Gruppe. Es gelten jetzt die **Gleichgewichtsbedingungen**

- $H_2A \leftrightarrow H^+ + AH^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{1AH} = \frac{[H^+][AH^-]}{[H_2A]}$ ,
- $AH^- \leftrightarrow H^+ + A^{2-}$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{2AH} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[AH^-]}$ ,
- $BOH \leftrightarrow B^+ + OH^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{BOH} = [OH^-][B^+]/[BOH]$ ,
- $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_W = [H^+][OH^-]$ ,

die **Ladungsbilanz**

- $[H^+] + [B^+] = 2[A^{2-}] + [AH^-] + [OH^-]$ ,

und die **Massenbilanzgleichungen**

- $[H_2A] + [AH^-] + [A^{2-}] = C_A * V_A/V_T$ ,
- $[BOH] + [B^+] = C_B * V_B/V_T$ .

Wie in 1.1 ergibt sich

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]},$$

und

$$[B^+] = \frac{C_B V_B}{V_T} \cdot \frac{K_{BOH}}{K_{BOH} + [OH^-]} = \frac{C_B V_B}{V_T} \cdot \frac{K_{BOH}[H^+]}{K_{BOH}[H^+] + K_W}.$$

Es bleibt  $[AH^-]$  und  $[A^{2-}]$  als Funktion von  $[H^+]$  zu bestimmen. Aus  $K_{1AH} = \frac{[H^+][AH^-]}{[H_2A]}$  folgt  $[H_2A] = [AH^-] \cdot [H^+]/K_{1AH}$  und damit aus  $[H_2A] + [AH^-] + [A^{2-}] = C_A * V_A/V_T$

$$[AH^-] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}}\right) + [A^{2-}] = C_A * V_A/V_T.$$

Unter Verwendung von (\*)  $[AH^-] = [A^{2-}] \cdot [H^+]/K_{2AH}$  wird hieraus

$$[A^{2-}] \cdot \left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{2AH}} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}}\right)\right\} = C_A * V_A/V_T.$$

Damit ist  $[A^{2-}]$  als Funktion von  $[H^+]$  bestimmt und mit  $(*)$  auch  $[AH^-]$ . Die Nullstelle der Ladungsbilanz ergibt dann die gesuchte Konzentration  $[H^+]$ . Implementiert ist dieser Algorithmus in *titration2.py*.

**Vermutung:** Für eine triprotonische Säure  $AH_3$  erhält man  $[A^{3-}]$  aus

$$[A^{3-}] \cdot \left[ 1 + \frac{H^+}{K_{3AH}} \cdot \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{2AH}} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \right) \right\} \right] = C_A * V_A/V_T$$

und hieraus wieder  $[AH^{2-}]$  und  $[AH_2^-]$ . Ähnliches sollte für Basen mit mehr als einer OH-Gruppe gelten.

## 1.3 Mehrwertige Säuren

Gegeben sei jetzt die mehrwertige Säure  $AH_n$ ,  $n \in \mathbb{N}$  beliebig, und die Base  $BOH$  mit einer OH-Gruppe. (Später wird auch der Fall  $B(OH)_m$ ,  $m \in \mathbb{N}$  beliebig, erlaubt.)

Es gelten jetzt die **Gleichgewichtsbedingungen**

- $H_nA \leftrightarrow H^+ + AH_{n-1}^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{1AH} = \frac{[H^+][AH_{n-1}^-]}{[H_nA]}$ ,
- $H_{n-1}A^- \leftrightarrow H^+ + AH_{n-2}^{2-}$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{2AH} = \frac{[H^+][AH_{n-2}^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]}, \dots$
- $AH^{(n-1)-} \leftrightarrow H^+ + A^{n-}$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{nAH} = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[AH^{(n-1)-}]}$ ,
- $BOH \leftrightarrow B^+ + OH^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_{BOH} = [OH^-][B^+]/[BOH]$ ,
- $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$  mit der Gleichgewichtsgleichung  $K_W = [H^+][OH^-]$ ,

die **Ladungsbilanz**

$$[H^+] + [B^+] = n[A^{n-}] + (n-1)[AH^{(n-1)-}] + \dots + [AH^-] + [OH^-],$$

und die **Massenbilanzgleichungen**

- $[H_nA] + [AH_{n-1}^-] + \dots + [A^{n-}] = C_A * V_A/V_T$ ,
- $[BOH] + [B^+] = C_B * V_B/V_T$ .

Hier ist  $[AH_{n-1}^-]$ ,  $[AH_{n-2}^{2-}]$ ,  $\dots$ ,  $[A^{n-}]$  als Funktion von  $[H^+]$  zu bestimmen. Aus  $K_{1AH} = \frac{[H^+][AH_{n-1}^-]}{[H_nA]}$  folgt  $[H_nA] = [AH_{n-1}^-] \cdot [H^+]/K_{1AH}$  und damit aus  $[H_nA] + [AH_{n-1}^-] + \dots + [A^{n-}] = C_A * V_A/V_T$

$$[AH_{n-1}^-] \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \right) + [AH_{n-2}^{2-}] + \dots + [A^{n-}] = C_A * V_A/V_T.$$

Unter Verwendung von  $[AH_{n-1}^-] = [AH_{n-2}^{2-}] \cdot [H^+] / K_{2AH}$  folgt hieraus

$$[AH_{n-2}^-] \cdot \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{2AH}} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \right) \right\} + [AH_{n-3}^{3-}] + \dots [A^{n-}] = C_A * V_A / V_T$$

...

$$[A^{n-}] \cdot \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K_{nAH}} \cdot \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{(n-1)AH}} \cdot \dots \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \right) \dots \right\} \right] = C_A * V_A / V_T.$$

Damit ist  $[A^{n-}]$  eine Funktion von  $[H^+]$ .

Zur Berechnung von  $[A^{n-}]$  kann man wie folgt vorgehen: Wir setzen *actual* = 1. Dieser Wert wird der Reihe nach neu berechnet:

- $actual = 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \cdot actual$ , damit  $actual = 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}}$ ,
- $actual = 1 + \frac{[H^+]}{K_{2AH}} \cdot actual$ , damit  $actual = 1 + \frac{[H^+]}{K_{2AH}} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{1AH}} \right)$ , ...
- $actual = 1 + \frac{[H^+]}{K_{nAH}} \cdot actual$

Ist  $KS = [K_{1AH}, K_{2AH}, \dots, K_{nAH}]$  und wird *concentration* =  $[H^+]$  gesetzt, so berechnet sich *actual* gemäß dem Programmteil

```
actual = 1.0
for ks in self.KS:
    actual = 1 + concentration*actual/ks
```

Setzt man noch *proportion* :=  $V_A / V_T$  (Volumenanteil von Lösung A) und  $CS = C_A$  (Konzentration von A), so ergibt sich mit

```
actual = self.CS * proportion / actual
```

$[A^{n-}] = actual$ .

Mit den Gleichgewichtsbedingungen können dann der Reihe nach  $[A^{(n-1)-}]$ ,  $[AH^{(n-2)-}]$ , ...,  $[AH_{n-1}^-]$  als Funktionen von  $[H^+]$  berechnet werden:

- $[AH_1^{(n-1)-}] = \frac{[H^+][A^{n-}]}{K_{nAH}}$ ,
- $[AH_2^{(n-2)-}] = \frac{[H^+][AH_1^{(n-1)-}]}{K_{(n-1)AH}}$ ,
- ...
- $[H_nA] = \frac{[H^+][AH_{(n-1)}^-]}{K_{1AH}}$

Für die Ladungsbilanz wird nur die Gesamtladung *charge* von  $AH_n$  benötigt. Sie berechnet sich rekursiv gemäß den obigen Überlegungen

```
charge = self.n*actual                                # n \cdot [A^{n-}]
for i in range(self.n-1,0,-1):
    # range(n-1,0,-1) = [n-1,n-2,...,1]
    actual *= concentration / self.KS[i]
    charge += i*actual
```

Hier ist  $i$  die Ladung von  $AH_{n-i}^-$ . Implementiert ist dieser Algorithmus in der Funktion `Substance.__call__(ph)` der Klasse `Substance`.

Mit dem im wesentlichen gleichen Algorithmus

```
def charge_amount(self,ph):

    concentration = 10**(-ph) # PH-Wert -> Konzentration
    if not self.acid:
        concentration = self.solution.KW/concentration
        # Bei Basen muss der PK-Wert erst umgewandelt werden
    actual = 1.0
    for ks in self.KS:
        actual = 1 + concentration*actual/ks
    actual = self.CS / actual
    amount = [actual]
    for i in range(self.n-1,-1,-1):
        actual *= concentration / self.KS[i]
        amount.append(actual)
    amount_sum = sum(amount)
    amount = [single_amount/amount_sum for single_amount in amount]
    amount.reverse()
    return amount
```

können die Anteile von  $[A^{n-}]$ ,  $[AH^{(n-1)-}]$ , ...,  $[H_nA]$  berechnet werden. Diese Werte werden in der Liste *amount* =  $[[A^{n-}], [AH^{(n-1)-}], \dots, [H_nA]]$  zurückgegeben.

In Funktion `plot_protonation` werden für pH-Werte 0, 0.01, 0.02, ..., 13.99, 14.00 diese Werte geplottet.

## 1.4 Implementierung

Es bietet sich hier an, Säuren und Basen als Objekte zu installieren. Diese Objekte können den Namen der Substanz, die Eigenschaft, ob Säure oder Base, die *K*-Werte als



eine Liste und die Konzentration  $C$  enthalten. Bis auf die Konzentration können Name, Eigenschaften und  $K$ -Werte auch in einer Datenbank (egal welche) abgelegt werden, da diese Größen universell sind. Für ein ausgefeiltes Programm wären auch noch weitere Eigenschaften, wie z.B. die Temperaturabhängigkeit der Konstanten von Interesse.

Es scheint so, dass die  $K$ -Werte nicht genau bestimmt werden können. In der Literatur (Internet) tauchen unterschiedliche Werte auf. Zudem scheint es keine sehr vollständigen Tabellen dieser Werte zu geben (vielleicht Betriebsgeheimnisse).