

TU Ilmenau	Chemisches Praktikum	Versuch
Fachgebiet Chemie	<b>Chemisches Gleichgewicht</b>	<b>V8</b>

## 1. Aufgabe

Stellen Sie 500 ml einer 0,1m NaOH her!

Bestimmen Sie die genaue Konzentration der hergestellten NaOH mit zwei verschiedenen Analysemethoden

- a) Potentiometrische Titration
- b) Konduktometrische Titration,
  - unter Verwendung von jeweils zwei verschiedenen Säuren
  - 1) Salzsäure 0,1m
  - 2) Essigsäure 0,1m!

## 2. Grundlagen

Die erste allgemeine Säure-Base Theorie stammt von *Arrhenius*. Danach sind Säuren Wasserstoffverbindungen, die in wäßriger Lösung durch Dissoziation  $H^+$ -Ionen bilden. Basen sind Hydroxide, sie bilden in wäßriger Lösung durch Dissoziation  $OH^-$ -Ionen. Die sauren/basischen Eigenschaften einer Lösung kommen also durch  $H^+$ -Ionen/ $OH^-$ -Ionen zustande.

Die Säure-Base-Theorie wurde von *Brønsted* erweitert und verallgemeinert. Danach ist eine Säure ein Stoff, der  $H^+$ -Ionen (Protonen) abgibt (Protonendonator), eine Base ein Stoff, der Protonen aufnimmt (Protonenakzeptor).



Der Transfer der  $H^+$ -Ionen findet so leicht statt, daß sich jede Lösung von Säure und Base praktisch momentan im Gleichgewicht befindet.

### 2.1 Säure-Base-Gleichgewichte in wäßriger Lösung (nach Brønsted)



Ein Wassermolekül nimmt während der Hinreaktion ein Proton ( $H^+$ ) von der Säure HA auf und verhält sich somit wie eine Base. Das dadurch gebildete Ion ( $H_3O^+$ ) heißt Hydronium-Ion. Das  $A^-$ -Ion nimmt bei der Rückreaktion ein Proton vom Hydronium-Ion auf und es entsteht wieder die Säure HA.

Den Protonen-Donor  $H_3O^+$ , der bei der Übertragung eines Protons ( $H^+$ ) auf die Base ( $H_2O$ ) gebildet wird nennt man die zu dieser Base konjugate Säure.

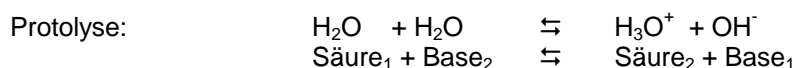
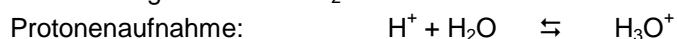
Der Protonen-Akzeptor ( $A^-$ ) entsteht, nachdem die Säure (HA) ein Proton ( $H^+$ ) abgegeben hat. Das  $A^-$ -Ion nennt man die konjugate Base zur Säure HA.

Die allgemeine Gleichung des Gleichgewichts lautet:  $\boxed{\text{Säure}_1 + \text{Base}_2} \rightleftharpoons \boxed{\text{Säure}_2 + \text{Base}_1}$



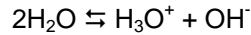
$BH^+$  ist die konjugate Säure zur Base B. Wasser wirkt in diesem Fall wie eine Säure; es gibt ein Proton ab und es entsteht das  $OH^-$ -Ion. Das  $OH^-$ -Ion ist die konjugate Base zur Säure Wasser.

Wasser ist demzufolge sowohl Säure als auch Base. Das bedeutet, das im Wasser sowohl Hydronium-Ionen ( $H_3O^+$ ) als auch Hydroxid-Ionen ( $OH^-$ ) vorhanden sind. Die Dissoziation des Wassers läßt sich somit folgendermaßen beschreiben.



Das Wassermolekül besitzt zu gleichen Teilen saure und basische Gruppen, es ist ein Ampholyt. Die Protolyse findet zwischen zwei Wassermolekülen statt - dieser Vorgang heißt Autoprotolyse.

Unter Anwendung des MWG wird die Gleichgewichtskonstante (K) für den Gleichgewichtsprozeß abgeleitet.



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad a \dots \text{Aktivität} \quad (1)$$

Unter Aktivität wird die wirksame Ionenkonzentration verstanden, die infolge zwischenionischer Wechselwirkungen stets kleiner ist als die tatsächliche Ionenkonzentration c. Die Aktivität ist der Ionenkonzentration proportional:

$$a \sim c.$$

$$a = c \cdot f \quad f \dots \text{Aktivitätskoeffizient}$$

In stark verdünnten Lösungen liegt Wasser fast rein vor, deshalb kann man  $f(\text{H}_2\text{O}) = 1$  annehmen.

Mit  $c_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \text{const.}$  folgt:  $K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \cong c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$  Index W.....Wasser (2)

$K_W$  nennt man das Ionenprodukt des Wassers. Diese Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig.

Bei 25 °C beträgt  $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$  bzw.  $\text{p}K_W = -\log K_W = 14$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} .$$

Wird zu Wasser eine Säure zugesetzt, so ist die Konzentration der Hydronium-Ionen größer, während die Konzentration der Hydroxid-Ionen entsprechend dem Ionenprodukt sinkt. Die Lösung reagiert sauer.

Allgemein gilt:

$c_{\text{H}_3\text{O}^+} > c_{\text{OH}^-}$	sauer
$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-}$	neutral
$c_{\text{H}_3\text{O}^+} < c_{\text{OH}^-}$	basisch

Zur Vermeidung der Potenzschreibweise wurde der pH-Wert eingeführt. Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration.

$$\text{pH} = -\log \{ c_{\text{H}_3\text{O}^+} \} \quad (3)$$

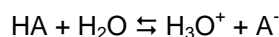
$$\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} \quad (4)$$

pH	Reaktion der Lösung
< 7	sauer
= 7	neutral
> 7	basisch

## 2.2 Aciditäts- und Basititätskonstanten

### a) Aciditätskonstante

Mit Hilfe der Aciditätskonstanten ist eine Einteilung der Säuren in starke oder schwache möglich. Die Aciditätskonstante ( $K_a$ ) gibt die Stärke an, mit der die Protonenabgabe (Ionisation) stattfindet. Je kleiner  $K_a$  ist, desto geringer ist die Fähigkeit der Säure zur Protonenabgabe, die Lösung ionisiert nur schwach.



Mit dem MWG folgt:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cong \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (5)$$

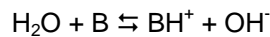
Die Aciditätskonstante kann auch als negativer Logarithmus angegeben werden.

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (6)$$

Je größer  $\text{p}K_a$ , desto schwächer ist die Ionisation der Säure.

#### b) Basizitätskonstante

Die Basizitätskonstante ( $K_b$ ) gibt an in welchem Maß die Base in wässriger Lösung Protonen aufnehmen kann. Mit steigendem  $K_b$  ist die Fähigkeit der Base größer Protonen aufzunehmen.



Die allgemeine Formulierung der Basizitätskonstanten lautet:

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}} \cong \frac{c_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} \quad (7)$$

Für die Basizitätskonstante können auch die Werte als negativer Logarithmus angegeben werden.

$$\text{p}K_b = -\log K_b \quad (8)$$

Ein großer  $\text{p}K_b$ -Wert sagt aus, die Protonenaufnahmefähigkeit der Base ist sehr gering.

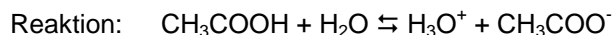
### 2.3 Die Berechnung von pH-Werten

– Die pH-Werte von starken Säuren/Laugen ergeben sich direkt aus der vorliegenden Konzentration der Säuren/Laugen unter Einbeziehung des Ionenproduktes des Wassers zu:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA},0} \quad \text{bzw.} \quad \text{pH} = -\log K_w + \log c_{\text{B},0} \quad (9)$$

$[\text{HA}]_0, [\text{B}]_0$ : Ausgangskonzentration der Säure /Base

– Bei schwachen Säuren und Basen formt man die Gleichungen für die Aciditäts- bzw. Basizitätskonstante unter Verwendung der Ausgangskonzentrationen  $c_0$  von Säure oder Lauge und der Umsatzvariablen  $x$  - wie am Beispiel der Essigsäure ( $\text{p}K_a = 4,75$ ) gezeigt - um.



Gleichung für die Aciditätskonstante: 
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cong \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Einsetzen von  $c_0$  und  $x$  
$$K_a = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} \quad (10)$$

Nach Umformen von Gleichung (10) in die quadratische Gleichung kann  $x$  berechnet werden. Für die schwache Essigsäure folgt daraus, da  $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$  ist, sofort der pH-Wert zu  $\text{pH} = -\log x$ . Analog ergibt sich für eine schwache Base der pH-Wert zu  $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$ , da jetzt  $x = c_{\text{OH}^-}$  ist.

Da in den entsprechenden Beziehungen gemäß Gl. (9) für schwache Säuren oder Laugen im Nenner  $c_0 \gg x$  ist, gilt in guter Näherung  $K_a$  ( $K_b$ ) =  $x^2/c_0$  und folglich:

$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log c_0$	für schwache Säuren	(11)
$\text{pH} = \text{p}K_w - 1/2 \text{p}K_b + 1/2 \log c_0$	für schwache Basen	(12)

## 2.4 Säure-Base Titration

Den genauen Gehalt von Säuren oder Basen einer wässrigen Lösung kann man unter Einsatz folgender Analysemethoden bestimmen:

1. Titration unter Verwendung von Indikatoren
2. potentiometrische Titration
3. konduktometrische Titration

Bei der Säure-Base-Titration dient die Aciditäts- bzw. Basizitätskonstante zur genauen Ermittlung des pH-Wertes am Äquivalenzpunkt. Am Äquivalenzpunkt - auch stöchiometrischer Punkt genannt - ist zur vorhandenen Säure - oder Basenmenge in der Lösung eine stöchiometrisch äquivalente Menge an Titrationmittel zugefügt worden.

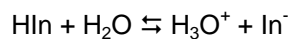
Bei der Titration (Neutralisation) einer starken Base und einer starken Säure fallen der Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt ( $\text{pH} = 7$ ) zusammen. Anders ist es bei Reaktionen, bei denen eine schwache Säure/Base mit einer starken Base/Säure neutralisiert wird. In diesen Fällen weichen Äquivalenz- und Neutralpunkt voneinander ab, da die bei der Titration gebildete konjugate Base/konjugate Säure der schwachen Säure/Base eine Protonenübertragung vom/zum Wasser und damit einen  $\text{pH} \neq 7$  bewirkt. Diesen Sachverhalt sollte man sich gründlich durchdenken.

Reaktion	Äquivalenzpunkt
schwache Säure mit einer starken Base und umgekehrt	$\text{pH} > 7$
schwache Base mit einer starken Säure und umgekehrt	$\text{pH} < 7$
starke Base mit einer starken Säure	$\text{pH} = 7$

### 2.4.1 Titration unter Verwendung von Indikatoren

Die starke Änderung des pH-Wertes in der Nähe des Äquivalenzpunktes ermöglicht den Einsatz von Indikatoren.

Indikatoren sind wasserlösliche organische Moleküle, die als Säure bzw. konjugate Base verschiedene Farben anzeigen.



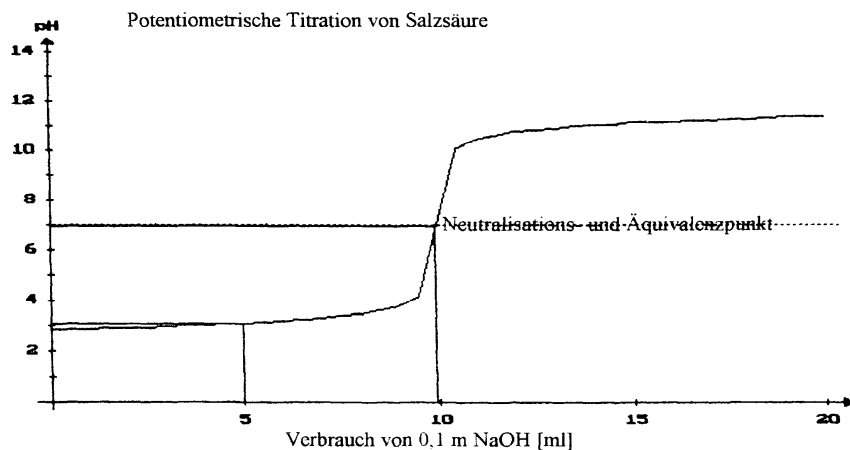
Der Indikator muß so gewählt werden, daß sein Umschlagsbereich den Äquivalenzpunkt einschließt.

Tab.1: Indikatoren und ihre Umschlagsbereiche

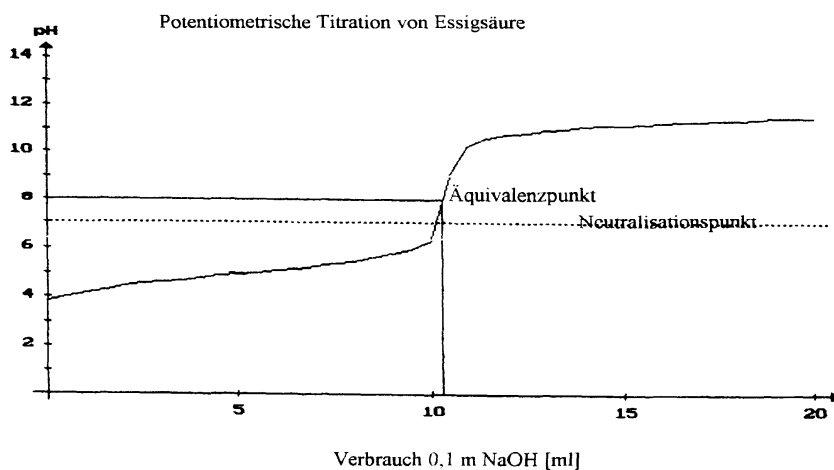
Indikator	Farbe im sauren Bereich	Umschlagsbereich (pH-Bereich)	Farbe im basischen Bereich
Methylorange	Rot	3,2 - 4,4	Gelb
Methylrot	Rot	4,8 - 6,0	Gelb
Thymolblau	Gelb	9,0 - 9,6	Blau
Phenolphthalein	Farblos	8,2 - 10,0	Rosa

### 2.4.2 Potentiometrische Titration

Bei Titrationen, für die geeignete Indikatoren fehlen oder eine stark gefärbte oder getrübbte Lösung ihren Einsatz unmöglich macht, kann eine potentiometrische Indikation angewendet werden. Diese beruht auf der Nernstschen Gleichung unter Verwendung einer Wasserstoffelektrode. Für die praktische Durchführung der potentiometrischen Titration geeigneter ist eine sogenannte Glaselektrode, die ebenfalls auf der Ausbildung elektrochemischer Potentiale beruht. Die Glaselektrode zeigt bei der Zugabe von Säure oder Base die dadurch hervorgerufene Änderung des pH-Wertes an. Die aufgenommenen Werte werden graphisch dargestellt, um den Äquivalenzpunkt zu ermitteln.



a)



b)

Abb. 1: Neutralisationskurve a) starke Säure/starke Base  
b) schwache Säure/ starke Base

In Abb. 1a ist der Verlauf des pH-Wertes der Titration einer starken Säure mit einer starken Base dargestellt. Der Kurvenverlauf ist mit den Gleichungen (4) und (9) leicht zu berechnen.

Abb. 1b zeigt die Titration einer schwachen Säure (Essigsäure) mit einer starken Base (NaOH). Zu Beginn der Titration liegt der pH-Wert der schwachen Säure vor. Er kann mit Gl. (11) berechnet werden. Durch Zugabe von NaOH wird die Essigsäure umgesetzt und die entsprechende Menge an Acetationen (konjugate Base) gebildet, da das Natriumacetat stark dissoziiert. Der pH-Wert steigt. Ab einem bestimmten Verbrauch von NaOH wird die Konzentrationen der Acetationen ([Base]) nur noch durch die Menge des gelösten Natriumacetats bestimmt, die gleich dem Verbrauch an NaOH ist. Die Konzentration der noch vorhandenen und praktisch nicht dissoziierten Essigsäure ([Säure]) kann ebenfalls aus dem NaOH-Verbrauch leicht berechnet werden.

Wir verwenden für das GGW wieder:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

und setzen für die Aktivitäten von Säure und konjugater Base deren gerade beschriebenen Konzentrationen ein. Wir erhalten:

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{Base}]}{[\text{Säure}]}$$

und formen um zu:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_a \cdot [\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

Logarithmieren ergibt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung des größten Teils des Kurvenverlaufs der Abb 1b.

Beispiel: Die Vorlage beträgt 10 ml 0,1 m Essigsäure. Titration mit 0,1 m NaOH.

Die vorgelegte Essigsäure hat einen pH-Wert von 2,87. Zu Beginn liegen in der Lösung 0,001 mol Essigsäure vor:  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,001 \text{ mol}$ .

Bei einer Zugabe von 4 ml 0,1 ml NaOH zur Essigsäure-Lösung:

$n_{\text{OH}^-} = 0,004 \text{ l} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,0004 \text{ mol}$  werden 0,0004 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zu  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  umgesetzt.

In der Lösung, deren Gesamtvolumen jetzt 14 ml beträgt, liegen noch 0,0006 mol Essigsäure vor. Damit berechnen sich folgende Konzentrationen:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,0006 \text{ mol}}{0,014 \text{ l}} = 0,0428 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (Säure)}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,0004 \text{ mol}}{0,014 \text{ l}} = 0,0285 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (konjugate Base)}$$

Die berechneten Konzentrationen für Essigsäure und ihre konjugate Base werden nun in die Henderson-Hasselbalch-Gleichung eingesetzt, um den pH-Wert der Lösung zu ermitteln.

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]} = 4,75 - \log \frac{0,0428 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{0,0285 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 4,57$$

Zur Berechnung des pH-Wertes am Äquivalenzpunkt ist es notwendig das äquivalente Volumen  $V_{\text{ÄP}}$  zu bestimmen.

$$V_{\text{ÄP}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,01 \text{ l}$$

Das Gesamtvolumen der Lösung beträgt somit am Äquivalenzpunkt 0,02 l, so daß die konjugate Base folgende Konzentration besitzt:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,02 \text{ l}} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Am Äquivalenzpunkt versagt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung, was leicht überprüft werden kann. Für die pH-Wert Berechnung muß jetzt eine Gleichung verwendet werden, die sich für eine wässrige Lösung eines stöchiometrischen Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Base leicht ableiten läßt (siehe Anhang). Sie lautet:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log[\text{Base}] \quad (13)$$

Damit berechnet sich für unser Beispiel

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \log 0,05 = \underline{\underline{8,72}}$$

### 2.4.2.1 Die Pufferwirkung

Aus der Abb. 1b ist erkennbar, daß sich der pH-Wert während der Titration nur sehr langsam ändert, wenn die Konzentration von schwacher Säure/schwacher Base und konjugater Base/konjugater Säure vergleichbar sind. Diese Erscheinung ist die Grundlage der Pufferwirkung einer Lösung. Darunter versteht man die Fähigkeit einer Lösung, einer Änderung des pH-Werts bei Zugabe von geringen Mengen Säure oder Lauge entgegenzuwirken.

Pufferlösungen bestehen folglich entweder aus einer Mischung

- einer schwachen Säure und ihrem Salz, welches die zu ihr konjugate Base bereitstellt.  
Die sauren Pufferlösungen stabilisieren Lösungen mit einem  $\text{pH} < 7$ .  
Beispiel: Mischung aus Essigsäure und ihrem Salz Natriumacetat.
- einer schwachen Base und ihrem Salz, welches die konjugate Säure enthält. Diese basischen Pufferlösungen wirken bei einem  $\text{pH} > 7$  stabilisierend.  
Beispiel: Ammoniak/Ammoniumchlorid.

Der pH - Wert von Pufferlösungen kann mit der bereits erwähnten Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet werden.

Beispiel: Wie groß ist der pH-Wert des Puffers der 0,1 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 0,5 mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$  je Liter Lösung enthält ( $\text{pK}_a = 4,75$ )?

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}$$

$$\text{pH} = 4,75 - \log \frac{0,1}{0,5} = \underline{\underline{5,05}}$$

### 2.4.3 Konduktometrische Titration

Bei der konduktometrischen Titration mißt man die Leitfähigkeit der Lösung mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmeßzelle in Abhängigkeit vom Volumen der zugesetzten Maßlösung. In unserem Beispiel werden 10 ml 0,1 m Salzsäure vorgelegt und die Leitfähigkeit (1) gemessen. Bei der Zugabe von Natronlauge zur Salzsäure werden die Wasserstoffionen der Salzsäure durch die Natriumionen ersetzt. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt bis zum Äquivalenzpunkt kontinuierlich ab. Die Hydroxidionen bilden mit den Wasserstoffionen undissoziiertes Wasser und haben somit keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Am Äquivalenzpunkt ist die Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen gleich der Konzentration der  $\text{Na}^+$ -Ionen (2). Bei weiterer Zugabe von NaOH steigt die Leitfähigkeit wieder an (3).

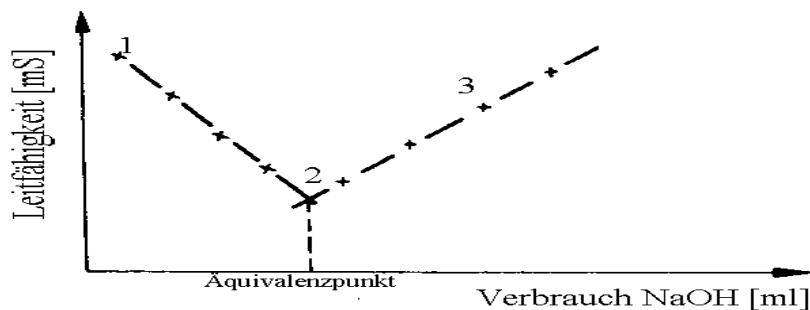


Abb. 3: Konduktometrische Titration von Salzsäure mit Natronlauge

## 3. Versuchsdurchführung

### 1. Herstellen der 0,1 m NaOH

- Berechnung der einzuwiegenden Menge Natronlauge.
- Wägen der Substanz in einem Becherglas auf +/- 0,1 g genau
- lösen der NaOH-Plättchen im Becherglas, Kühlung erforderlich, da Wärmeentwicklung
- Überführung der gelösten Substanz in einen sauberen 0,5 l Maßkolben
- Becherglas gut ausspülen, so daß keine Substanzverluste auftreten
- den Kolben auf die angegebene Temperatur (meist 20 °C) temperieren
- Kolben bis zur Füllmarke auffüllen und anschließend schwenken zum Konzentrationsausgleich

### 2. Potentiometrische Titration - Einfüllen der hergestellten NaOH in eine Bürette

Bestimmen des NaOH-Gehalts mit HCl und CH<sub>3</sub>COOH

- 10 ml 0,1 m HCl oder CH<sub>3</sub>COOH in ein Becherglas abpipettieren (Doppelbestimmung)
- Zugabe von dest. Wasser ca. 200 ml
- Magnetrührers und Glaselektrode einsetzen, Rührwerk einschalten
- die Titrationskurve wird aufgenommen und anschließend ausgewertet

### 3. Konduktometrische Titration - Einfüllen der hergestellten NaOH in eine Bürette

- 10 ml 0,1 m HCl oder CH<sub>3</sub>COOH in ein Becherglas abpipettieren (jeweils Doppelbestimmung)
- dest. Wasser zugeben ca. 200 ml
- Magnetrührer und Leitfähigkeitsmeßzelle einsetzen, Rührwerk einschalten
- Leitfähigkeit messen
- definierte Menge NaOH aus der Bürette zugeben und Meßwert ablesen

## **4. Versuchsauswertung**

Zur Bestimmung der Konzentration der hergestellten NaOH (siehe Aufgabe), werden die aufgenommenen Meßwerte für die unterschiedlichen Analysenmethoden unter Einsatz verschiedener Lösungen graphisch dargestellt und die Äquivalenzpunkte ermittelt!

Die Ergebnisse der potentiometrischen und konduktometrischen Titration sind miteinander zu vergleichen!

## **Anhang**

### Ableitung der Gleichung (13)

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$$

Der Ausdruck für die Basizitätskonstante lautet:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{B - x}$$

für den Fall  $K_b \ll 1$  ist die Konzentration der protonierten Spezies so gering, daß die Konzentration der unprotonierten Base gleich der Konzentration der anfangs eingesetzten Base ist. Somit wird der Ausdruck im Nenner (B-x) durch B ersetzt.

$$\text{Daraus folgt: } K_b = \frac{x^2}{B}$$

$$x = \sqrt{K_b \cdot B}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log x \\ &= -\log \sqrt{K_b \cdot B} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= - \frac{1}{2} \log K_b \cdot B \\
&= - \frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log B \\
&= \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log B
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen in die Gleichung  $pH = pK_w - pOH$  ergibt sich:

$$pH = pK_w - \left( \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log B \right)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log B$$

Die Gleichung wird auf den  $pK_a$ -Wert umgeschrieben, denn  $pK_b = pK_w - pK_a$

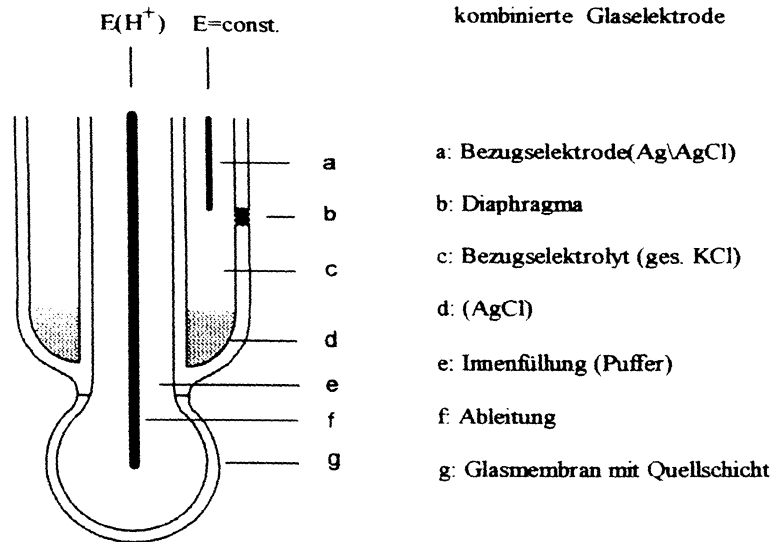
$$pH = pK_w - \frac{1}{2} (pK_w - pK_a) + \frac{1}{2} \log B$$

Somit erhält man die bereits erwähnte Gleichung (13):

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log B$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log[\text{Base}]$$

## Glaselektrode Aufbau und Wirkungsweise

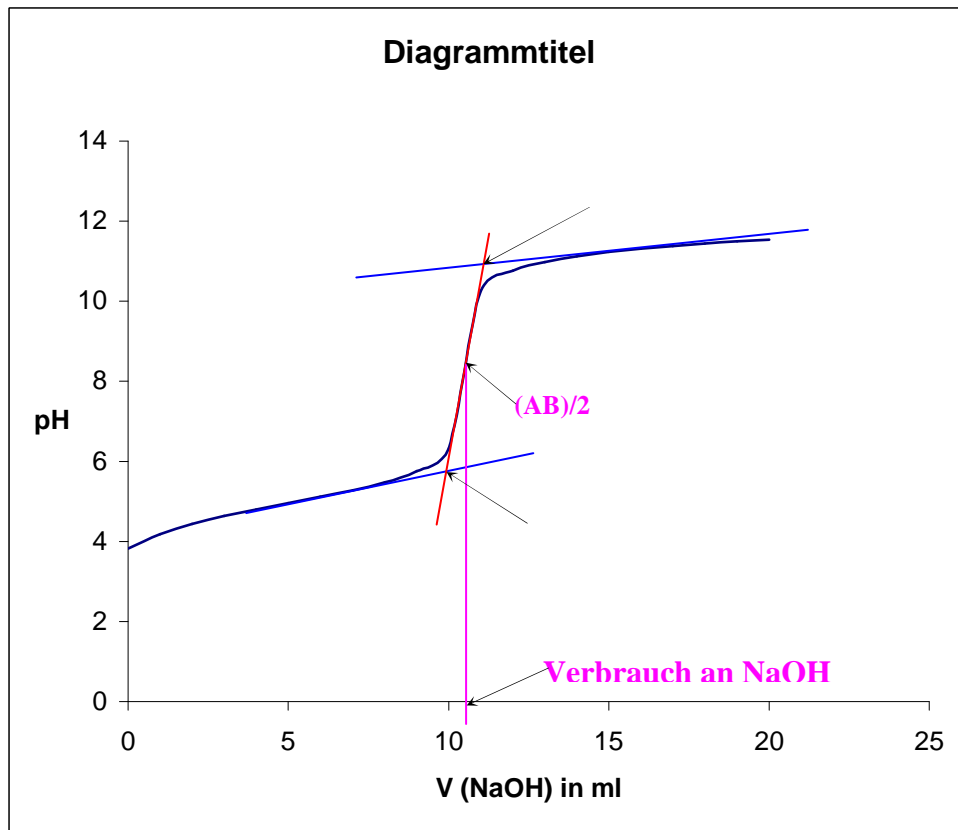


Beim Eintauchen einer Glaselektrode in eine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen enthaltende Lösung entsteht an der äußeren Quellschicht der Glasmembran g ein Potential, welches fast ausschliesslich durch die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen bestimmt ist. Dieses pH-abhängige Potential kann über die Innenfüllung e und die Ableitung f mit dem konstanten Potential einer sogenannten Bezugs-elektrode a, c, d verglichen werden. Die Potentialdifferenz, eine Spannung, wird mit einem Voltmeter bestimmt und ist nach entsprechender Eichung des Meßgerätes ein direktes Maß für den pH-Wert der Lösung. Bei den heute meist verwendeten kombinierten Glaselektroden sind die Glaselektrode und die Bezugs-elektrode in einem Gehäuse zu einer Einstabmeßkette zusammengefasst. Das Diaphragma b dient als Salzbrücke. Die Elektrode muß immer bis über das Diaphragma hinaus in die Lösung eingetaucht werden. Die Gleichgewichtseinstellung benötigt etwas Zeit, ca. 2-3 min.

Glaselektroden sind über einen großen Konzentrationsbereich hoch ionenselektiv, d.h. sie sprechen nur auf  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen an. Bei sehr geringen Konzentrationen der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, ab etwa  $\text{pH} = 12$ , stören größere Konzentrationen von Alkalimetallkationen, was man Alkalifehler nennt.

# Potentiometrische Titration

Hinweise zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes aus der graphischen Darstellung



1. Verlängern Sie den unteren und oberen waagerechten Ast der Titrationskurve
2. Zeichnen Sie eine Gerade durch den Kurvenanstieg, die die beiden unter 1. gezeichneten Geraden schneidet
3. Messen Sie die Länge zwischen den Schnittpunkten A und B
4. Füllen Sie das Lot bei  $(AB)/2$  und lesen dann den Verbrauch an NaOH auf der x-Achse ab