

Chemisches Gleichgewicht

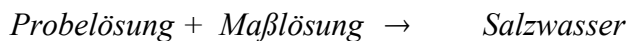
Säure-Base-Titration

A) Titration einer STARKEN SÄURE („Probelösung“) mit einer STARKEN BASE („Maßlösung“)

Ziel: Bestimmung der Säurekonzentration

Bsp.: Salzsäure $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ $V(\text{HCl}) = 100 \text{ ml}$

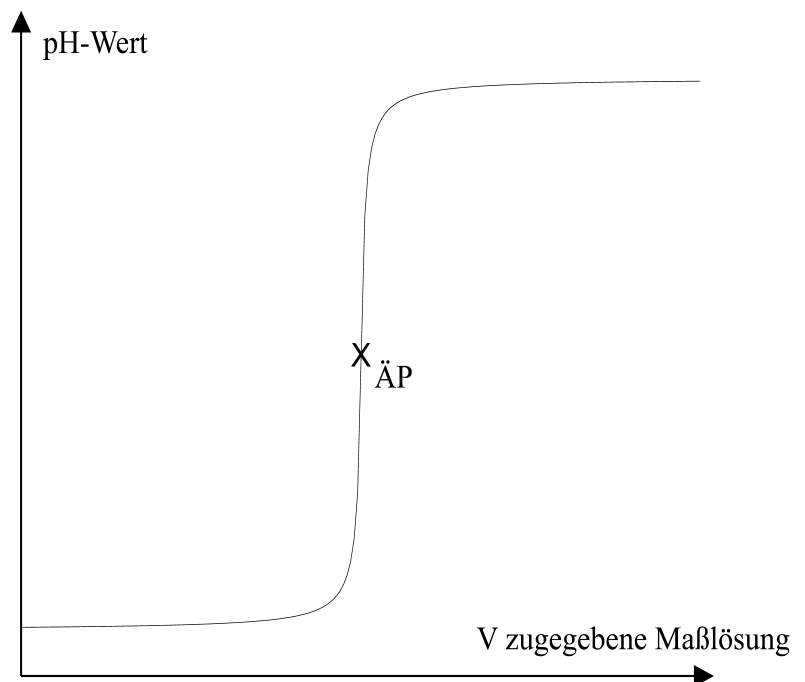
Natriumhydroxyd(lösung) $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$



Die Maßlösung muss immer (wesentlich) höher konzentriert sein also die Probelösung, damit die Volumenzunahme beim Rechnen vernachlässigt werden darf.

Die Maßlösung wird tropfenweise zugegeben, bis alle H_3O^+ Ionen verbraucht sind. Die dann zugegebene Menge bezeichnet man als *äquivalente Menge*. Trägt man den pH-Wert der Lösung über dem zugegebenen Volumen an Maßlösung ab, so erhält man eine *Titrationkurve*. Sie hat bestimmte charakteristische Punkte, die man rechnerisch bestimmen kann:

- pH-Wert der Ausgangslösung:
 $c_0(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
 $= 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
mit $\text{pH} = -\lg(c(\text{Säure}))$
ergibt sich: **pH=1**
- pH-Wert am *Äquivalenzpunkt* („ÄP“):
Mit Hilfe der der Reaktionsgleichung wird berechnet, wie viel Maßlösung zugegeben werden muss, um alle Probelösung ‚wegreagiert‘ zu haben. Da Probelösung und Maßlösung im Verhältnis 1:1 Reagieren, muss man also für 100 ml Probelösung mit 1/10 der Konzentration 10 ml zugeben. Dort ist **pH = 7** (weil alle H_3O^+ -Ionen ‚wegreagiert‘ sind).



- pH-Wert bei weiterer Zugabe:
ab dem Äquivalenzpunkt bestimmen die OH^- -Ionen der Maßlösung den pH-Wert der Lösung. Bei Zugabe größerer Mengen an Maßlösung nähert sich der pH-Wert der Lösung deshalb dem AusgangspH-Wert der Maßlösung.
 $c_0(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 10^0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ es ergibt sich also $\text{pOH} = 0$ und **pH = 14**
- *pH-Sprung* der Titrationkurve rund um ÄP:
damit pH-Wert um 1 steigt, muss $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ auf 1/10 sinken. Das geschieht bei 90%iger Titration. Um den ÄP steigt die Kurve also schnell sehr stark an.

Abbildung 1: Skizze einer Titrationkurve einer starken Säure mit einer starken Base. Die Kurve beginnt bei $\text{pH}=1$, bei $V=10\text{ml}$ hat sie $\text{pH}=7$ (ÄP) und strebt schließlich gegen $\text{pH}=14$

1 Die Ausgangskonzentration ist eigentlich nicht bekannt, da man sie ja bei der Titration erst herausfinden will. Zum Rechnen in dieser Erklärung brauchen wir sie aber eben manchmal...

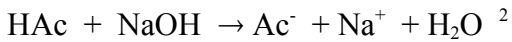
B) Titration einer SCHWACHEN SÄURE („Probelösung“) mit einer STARKEN BASE („Maßlösung“)

Ziel: Bestimmung der Säurekonzentration

Bestimmung des pK_S -Werts

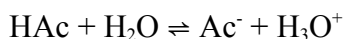
Bsp.: Essigsäure, $c_0(\text{HAc}) = 0,1 \text{ mol/l}$ $V(\text{HAc}) = 100\text{ml}$

Natriumhydroxyd(lösung), $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$



Auch bei dieser Titrationskurve kann man wieder einige Kennwerte berechnen:

- pH-Wert der Ausgangslösung:



$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$pK_S > 4$ also

$$c_0(\text{HAc}) \approx c(\text{HAc}) \text{ also}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{HAc})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{10^{-4,76} \cdot 10^{-1}}$$

pH = 2,88

- pH-Wert am Äquivalenzpunkt:

In unserer Überlegung ist an diesem Punkt alle Essigsäure zu Ac^- -Ionen ‚wegreagiert‘. Da es sich bei der Essigsäure aber um eine schwache Säure handelt, betreibt sie im Wasser ständig eine Gleichgewichtsreaktion, wodurch eigentlich immer geringste Mengen an Essigsäure in der Lösung vorliegen müssten.

Die Rückprotolyse nicht beachtet, liegt am Äquivalenzpunkt also die selbe Menge Ac^- -Ionen vor, wie anfangs HAc da war: $c_0(\text{HAc}) = c_{\text{ÄP0}}(\text{Ac}^-)$ Diese Ac^- -Ionen bestimmen am

Äquivalenzpunkt den pH-Wert der Lösung durch: $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$ hierfür ergibt sich mit der Vereinfachung ($pK_S > 4$) $c_{\text{ÄP0}}(\text{Ac}^-) \approx c_{\text{ÄP}}(\text{Ac}^-)$:

$$K_B = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c_{\text{ÄP}}(\text{Ac}^-)} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_{\text{ÄP}}(\text{Ac}^-)} \text{ und damit } c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{ÄP}}(\text{Ac}^-)} = \sqrt{K_B \cdot c_0(\text{HAc})}$$

$$p\text{OH} = -\lg(\sqrt{K_B \cdot c_0(\text{HAc})}) = 5,125 \quad \text{pH} = 8,875$$

- pH-Wert am Halbäquivalenzpunkt:

Bei 50%iger Titration ist $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-)$ $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = c(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ und somit } pK_S = \text{pH} = 4,75$$

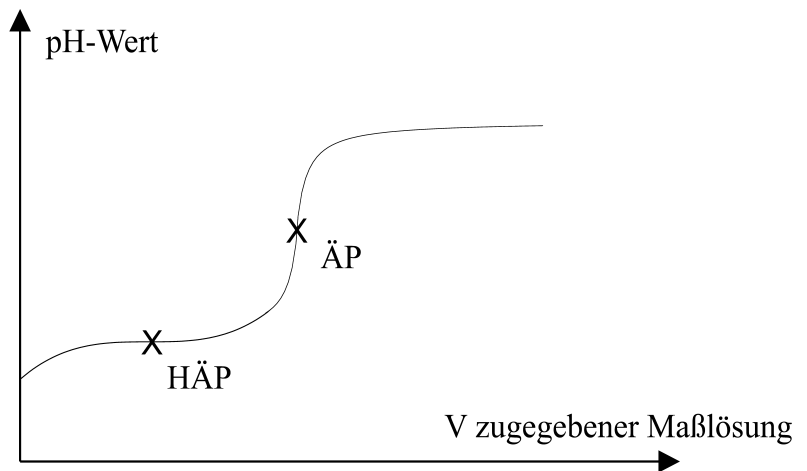


Abbildung 2: Skizze einer Titrationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base. Die Kurve beginnt bei $\text{pH}=2,88$, bei $V=5\text{ml}$ hat sie $\text{pH}=4,75$ (HÄP), bei $V=10\text{ml}$ hat sie $\text{pH}=8,875$ (ÄP) und strebt schließlich gegen $\text{pH}=14$

Am Halbäquivalenzpunkt ist der pH-Wert gleich dem pK_S -Wert der zu titrierenden Säure. Er ist der erste Wendepunkt der Titrationskurve und liegt bei der Volumenzugabe bei der Hälfte, bezogen auf den Äquivalenzpunkt.

Rund um diesen pH-Wert liegt der Pufferbereich des Puffers HAc/Ac^- . Bei Zugabe von wenig NaOH bleibt der pH-Wert hier deshalb recht konstant.

Ein Farbindikator muss so gewählt werden, dass seine Farbänderung rund um den ÄP liegt. Das erreicht man damit, indem man einen Indikator aussucht, dessen pK_S -Wert um den pH-Wert des Äquivalenzpunkts liegt.

2 Diese Reaktionsgleichung stimmt natürlich nicht, da eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt.