

**Kapitel 23: Konzentrationsabhängigkeit galvanischer Elemente, die Nernst-Gleichung  
und ihre Anwendung**

## Inhalt

<u>Kapitel 23: Konzentrationsabhängigkeit galvanischer Elemente, die Nernst-Gleichung und ihre Anwendung.....</u>	<u>1</u>
<u>  Inhalt.....</u>	<u>2</u>
<u>  Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotenzials.....</u>	<u>3</u>
<u>  Berechnung der Spannungen bei Konzentrationselementen nach Nernst.....</u>	<u>5</u>
a) <u>Zwei Halbzellen des gleichen Elementes.....</u>	<u>5</u>
<u>Berechnung der Spannung von zwei Halbzellen in einer Konzentrationskette.....</u>	<u>6</u>
<u>Eselsbrücke für zwei Metallhalbzellen des gleichen Ions/Metalls.....</u>	<u>6</u>
<u>  Ein Beispiel zur Anwendung.....</u>	<u>7</u>
<u>  Herleitung der Nernst-Gleichung (mit Vorüberlegungen).....</u>	<u>8</u>
a) <u>Die Gibb'sche freie Enthalpie <math>\Delta G</math>:.....</u>	<u>8</u>
b) <u>Anwendung auf die Elektrochemie.....</u>	<u>8</u>
c) <u>Die Beziehung von <math>\Delta G</math> zu <math>\Delta E</math>.....</u>	<u>9</u>
d) <u>Die Beziehung zwischen Standardpotentialen und den Gleichgewichtskonstanten.....</u>	<u>9</u>
e) <u>Konzentrationsabhängigkeit von <math>\Delta E</math>.....</u>	<u>10</u>
<u>Tatada: Und da ist die Nernstgleichung:.....</u>	<u>11</u>
<u>  Überlegungen zur Berechnung der EMK.....</u>	<u>12</u>
<u>  Aufgaben zur Nernst-Gleichung.....</u>	<u>13</u>
<u>  Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen.....</u>	<u>16</u>
<u>Zwei Beispielaufgaben: Berechnung der Spannung einer Dichromathalbzelle .....</u>	<u>17</u>
<u>  Temperaturabhängigkeit des Nernstpotentials.....</u>	<u>18</u>
<u>  Aufgaben zur pH-Wert und Temperaturwertabhängigkeit.....</u>	<u>19</u>
<u>Lösungen:.....</u>	<u>20</u>
<u>  Praktische Anwendung der Nernstgleichung: Messung von pH-Werten.....</u>	<u>21</u>
a) <u>Berechnung des Elektrodenpotentials einer Wasserstoffhalbzelle unbekannter <math>[H_3O^+]</math>.....</u>	<u>21</u>
b) <u>Messung des pH-Wert mit einer Bezugselektrode.....</u>	<u>22</u>
<u>  Die pH-Elektrode.....</u>	<u>23</u>
<u>  Quantitative Säure - Base Titration.....</u>	<u>24</u>
a) <u>Titration mit Indikator.....</u>	<u>24</u>
b) <u>Titration mit pH-Messelektrode.....</u>	<u>25</u>

### Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotenzials

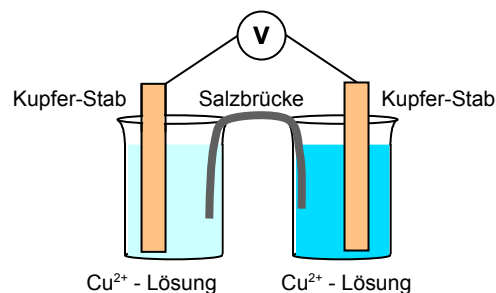
Eine galvanische Zelle, welche aus zwei identischen Halbzellen besteht, baut kein Potential auf. Was passiert aber, wenn man anstelle des Metalls, so wie bisher, nun die Flüssigkeiten verändert und z.B. unterschiedlich konzentrierte Lösungen verwendet?

V: Das Potential zweier Kupfersulfatlösungen mit dem Konzentrationsunterschied 1:10 soll gemessen werden. Dazu werden zwei identische Kupferstäbe verwendet.

#### **Herstellung einer passenden Kupfersulfatlösung:**

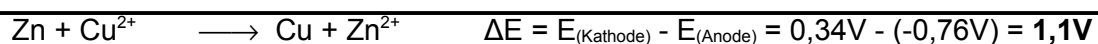
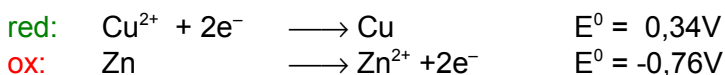
Lösung 1: 50ml Wasser werden zu 5g CuSO<sub>4</sub> gegeben.

Lösung 2: durch Verdünnen von 5 ml der originalen Lösung mit 45 ml Wasser wird die zweite Lösung hergestellt. Die entspricht einem Anteil Originallösung und neun (!) Anteilen Wasser.



B: Obwohl gleiche Metalle und vom Ionentyp her identische Lösungen vorliegen, kann man ein schwaches Potential messen von ca. 0,059V messen.

S: Es liegt hier ein so genanntes Konzentrationselement vor. Man spricht auch von einer Konzentrationskette. Das Potential einer Halbzelle ist dabei von der Konzentration der Salzlösung abhängig. Das Zustandekommen des Potentials kann durch eine stärkere Lösungstension, also hier eine stärkere Kupferionenbildung, in der schwächer konzentrierten Lösung erklärt werden. die schwächer konzentrierte Lösung ist also die unedlere und somit der negative Pol (Anode - Ort der Oxidation).



**Zwischen zwei Halbzellen, welche das gleiche Element und die gleiche Elektrolytlösung enthalten und sich nur in der Konzentration der Elektrolytlösung unterschieden, bildet sich Spannung. Diese beträgt pro Zehnerpotenz Unterschied 0,059V.**

**Ein solches galvanisches Element heißt Konzentrationselement (oder Konzentrationskette).**

**Die ablaufende Redoxreaktion führt zu einem Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Halbzellen.**

**Beispiel für ein weiteres Konzentrationselement:**

z.B. Ag/AgNO<sub>3</sub> (c<sub>1</sub> = 0,01 mol/l) // Ag/AgNO<sub>3</sub> (c<sub>2</sub> = 0,1 mol/l)

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung>



## Berechnung der Spannungen bei Konzentrationselementen nach Nernst

### a) Zwei Halbzellen des gleichen Elementes

Der Physiker und Chemiker Walther Hermann Nernst (1864 - 1941) war Mitbegründer der Physikalischen Chemie, welche neben der anorganischen und der organischen Chemie heute als dritte chemische Disziplin gilt.

Ihm fiel auf, dass bei Spannungsmessungen mit Halbzellen gleicher Elemente, welche jeweils einfach positiv oder einfach negativ (also  $X^+/X^-$ ) geladen sind, eine Spannung von 0,059 V pro Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied zwischen den Halbzellen gemessen werden konnte. Sind die Ionen hingegen zweiwertig (also  $X^{2+}/X^{2-}$ ), so ist die Spannung nur halb so groß (0,0295 V).

Es ist zu vermuten, dass ein logarithmischer Zusammenhang besteht, welcher von der Anzahl der auszutauschenden Elektronen abhängt. Eine vereinfachte Form zur Berechnung wäre die folgende Nernst'sche-Gleichung. Sie gilt für Standardbedingungen:

$$\Delta E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$$

#### **Hinweise:**

- n = Wertigkeit des jeweiligen Ions (also wie viel Elektronen übertragen werden)
- statt  $c(\text{ox})/c(\text{red})$  findet man auch häufig  $c(\text{Anode})/c(\text{Kathode})$
- Der Faktor 0,059V ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher eigentlich temperaturabhängig ist und so nur für Standardtemperatur 298K (=25°C) gilt.
- Anstelle von  $\Delta E$  wird in manchen Büchern auch  $\Delta U$  (für Spannung) oder EMK verwendet.
- E steht übrigens nicht für Energie, sondern für elektrochemisches Potential.

Mithilfe dieser vereinfachten Form der Nernstgleichung, kann man nun das Potential jeder beliebig konzentrierten Halbzelle berechnen. Für einige Halbzellen kennt man auch weitere Vereinfachungen:

Für eine **Metallhalbzelle** gilt bei 25°C:

$$E_{(\text{Metallhalbzelle})} = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Me}^{n+})}{1 (\text{mol/l})} \quad (1, \text{ da die reduzierte Form das feste Metall ist})$$

Für die **Wasserstoffhalbzelle** gilt gleiches bei 25°C:

$$E_{(\text{Wasserstoffhalbzelle})} = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{1} \cdot \lg \frac{c(\text{H}^+)}{1 (\text{mol/l})}$$

Bei **Nichtmetallen**, wie z.B. einer Chlor/Chloridhalbzelle, muss man nun beachten, dass in der Regel die reduzierte Form (und nicht die oxidierte wie bei den Metallen) das (An-)Ion bildet und in Lösung vorliegt. Der Minuspol wird in diesem Falle also von der konzentrierteren Halbzelle gebildet!

$$\begin{aligned} E_{(\text{Nichtmetallhalbzelle})} &= E^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{1 (\text{mol/l})}{c(\text{Anion}^{n-})} \\ &= E^0 - \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Anion}^{n-})}{1 (\text{mol/l})} \end{aligned}$$

**Berechnung der Spannung von zwei Halbzellen in einer Konzentrationskette**

Die Spannung lässt sich wie gewohnt berechnen durch:

$$\Delta E = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$$

Stellt man also jeweils eine Gleichung für jede Halbzelle auf, so kann man die Spannungsdifferenz  $\Delta E$  berechnen. Einfacher geht es durch ein Zusammenfassen der beiden Gleichungen:

$$EMK_{(\text{Red/Ox})} = \Delta E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})_{\text{Kat}} \cdot c(\text{red})_{\text{An}}}{c(\text{red})_{\text{Kat}} \cdot c(\text{ox})_{\text{An}}}$$

Beachte:  $c(\text{red})_{\text{An}}$  und  $c(\text{red})_{\text{Kat}}$  sind jeweils elementare Form und somit = 1!

**Ein Beispiel für das allseitgeschätzte Daniell-Element:**

Kupfer ist in der Spannungsreihe höher und somit edler. Die Kupferhalbzelle bildet die Kathode, die Zinkhalbzelle die Anode.

$$EMK_{(\text{Red/Ox})} = 1,1V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Zn})}{c(\text{Cu}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})}$$

Für die Kupfer und Zinkstäbe wird die Konzentration = 1 gesetzt!

$$EMK_{(\text{Red/Ox})} = 1,1V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot 1}{1 \cdot c(\text{Zn}^{2+})}$$

Die hier vorgestellte Gleichung ist ein häufig (vor allem in Schulen und Abituraufgaben \*g\*) anzutreffender Spezialfall (für 25°C und Standardbedingungen) der folgenden allgemeinen Nernst-Gleichung:

$$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$$

R = universelle Gaskonstante (8,314 J/(K · mol))  
F = Faradaykonstante (96500 C/mol)  
n = Anzahl der übertragenen e<sup>-</sup>

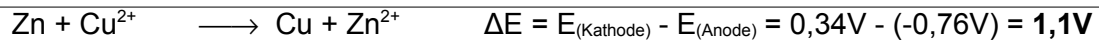
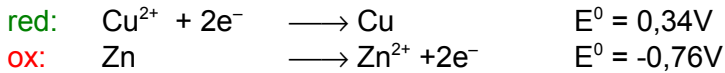
Mit dieser Gleichung können nicht nur Elektrodenpotentiale für beliebige Konzentrationen berechnet werden, sondern auch Löslichkeitsprodukte und pH-Werte. Außerdem kann man damit herausfinden, welcher Stoff sich bei Elektrolysen zuerst abscheidet.

**Eselsbrücke für zwei Metallhalbzellen des gleichen Ions/Metalls**

$$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg \frac{[\text{verdünnte Lösung}]}{[\text{konzentrierte Lösung}]}$$

**Ein Beispiel zur Anwendung**

Es liegt ein Daniell-Element vor. Die Konzentration der Zinkionen beträgt  $c = 0,4 \text{ mol/l}$ , die der Kupferionen  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Welche Spannung kann nun noch gemessen werden?

**1. Reaktionsgleichung aufstellen und Berechnen von  $\Delta E$ :****2. Berechnung der Spannungen der beiden Halbzellen:**

$$E_{\text{Kat}} = E_{\text{Kat}}^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} = 0,34\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} = \mathbf{0,25\text{V}}$$

$[\text{Cu}] = 1$ , da es ein Feststoff ist

$$E_{\text{An}} = E_{\text{An}}^0 + \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} = -0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} = \mathbf{-0,77\text{V}}$$

$[\text{Zn}] = 1$ , da es ein Feststoff ist

Man kann nun direkt die Werte für die Konzentrationen der Lösungen einsetzen und dann abschließend mit  $\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$  die Gesamt-EMK berechnen.

$$\mathbf{\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = 0,25\text{V} - (-0,77\text{V}) = \underline{\underline{1,02\text{V}}}}$$

Man kann auch beide Gleichungen erst zusammenfassen und dann einsetzen:

$$E = E_{\text{Kat}}^0 - E_{\text{An}}^0 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]_{\text{Kat}} \cdot [\text{red}]_{\text{An}}}{[\text{red}]_{\text{Kat}} \cdot [\text{ox}]_{\text{An}}} = 1,10\text{V} + 0,0295 \cdot \lg \frac{10^{-3} \cdot 1}{1 \cdot 0,4} = \underline{\underline{1,02\text{V}}}$$

**Herleitung der Nernst-Gleichung (mit Vorüberlegungen)**

(nur für Checker \*g\*)

**a) Die Gibb'sche freie Enthalpie  $\Delta G$ :**

Aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta H$  = Reaktionsenthalpie [kJ/mol], Energie die bei einer Reaktion frei wird, oder benötigt wird.

$T$  = Temperatur in K ( $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ ,  $0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$ )

Bei Standardbedingungen entsprechen  $25^\circ\text{C}$  also  $298,15\text{K}$ .

$\Delta S$  = Entropie, thermodynamische Größe, welche u.a. die Volumenausdehnung von Gasen beschreibt. Vereinfacht wird sie oft als Maß für „Unordnung“ verwendet. Gehen also Teilchen vom festen in den gasförmigen Zustand über, so benötigen sie mehr Volumen und ihre vorherige Anordnung im Feststoff wird aufgehoben, dadurch steigt der Grad der Unordnung.

$\Delta G$  = ist ein thermodynamisches Potential, kann als Energie betrachtet werden. Die Einheit ist kJ/mol. Sie ermöglicht eine Aussage über die Freiwilligkeit von chemischen Reaktionen.

**Dabei gilt:**

$\Delta G > 0$  - Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab (endergonisch)

$\Delta G = 0$  - Die Reaktion ist im Gleichgewicht

$\Delta G < 0$  - Die Reaktion kann freiwillig ablaufen (exergonisch), allerdings muss es nicht so sein, da weitere Faktoren die Reaktion verhindern können.

Achtung nicht verwechseln, die Ausdrücke exotherm und endotherm gehören zur Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ . Sie beschreiben lediglich, ob Energie frei oder benötigt wird und machen keine Aussage über das Ablaufen einer Reaktion!

**b) Anwendung auf die Elektrochemie**

Da die Reaktion bei galvanischen Elementen freiwillig abläuft, kann über die Faradaykonstante eine Beziehung zwischen Elektromotorischer Kraft ( $\Delta E$ ) und der freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) hergestellt werden:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$n$  = Stoffmenge der Elektronen (!) [mol Elektronen]

In der Elektrochemie ist  $n$  = Anzahl der ausgetauschten Elektronen!

$F$  = Faradaykonstante  $96480\text{ As/mol}$

$\Delta E$  = Zellspannung, EMK - Einheit im Grunde: [As · V = J]  $\Rightarrow$  vereinfacht immer [V]

Da für eine freiwillig ablaufende Reaktion im Galvanischen Element gilt:  $\Delta G < 0$  und  $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$  gilt, muss also zum Ablaufen der Reaktion  $\Delta E$  positiv sein!

**Es gilt:****Galvanische Zellen:**

$\Delta E > 0$  (also positiv)  $\Rightarrow \Delta G < 0$  (also negativ)  $\Rightarrow$  die Reaktion läuft freiwillig ab.

**Elektrolyse Zellen:**

$\Delta E < 0$  (also negativ)  $\Rightarrow \Delta G > 0$  (also positiv)  $\Rightarrow$  die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Zum Ablaufen muss eine Spannung angelegt werden.

**c) Die Beziehung von  $\Delta G$  zu  $\Delta E$** 

Wie man also in b) sieht, besteht ein Zusammenhang zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta E$ . Mithilfe der Normalpotentiale aus der Spannungsreihe der Elemente kann man also  $\Delta G$  berechnen.

Verbindet man die Gleichung aus a) mit der aus b) gilt:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = - n \cdot F \cdot \Delta E$$

Also können auch Reaktionsenthalpien und Entropien elektrisch über  $\Delta E$  bestimmt werden. Dabei gilt in der Elektrochemie, dass die Reaktionsenthalpie, welche bei einer Reaktion frei wird, immer als elektrische Energie (und nicht, wie sonst bei Redoxreaktionen üblich als Wärme und Licht).

**d) Die Beziehung zwischen Standardpotentialen und den Gleichgewichtskonstanten**

Es gilt für den natürlichen Logarithmus (ln) zur Basis e (= 2,7182...):

$$\Delta G = - R \cdot T \ln K$$

Umgerechnet auf den Logarithmus zur Basis 10 (lg)

$$\Delta G = - 2,303 R \cdot T \lg K$$

R = universelle Gaskonstante:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = 8,314472 \text{ [ J/(mol} \cdot \text{K)]}$$

Also gilt aus b)

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta E = - 2,303 R \cdot T \lg K$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg K$$

Da in der Elektrochemie immer von Standardbedingungen ausgegangen wird (u.a.  $25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$ ), kann man diesen Wert (sowie die Konstanten R und F) einsetzen:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg K$$

(n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen)

Für K kann man nun natürlich auch das MWG einsetzen:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059\text{V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad [\text{V}]$$

**e) Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta E$** 

Für Gleichgewichte gilt ebenfalls folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Dabei gibt Q die Aktivitäten der Stoffe im Gleichgewicht an

$$Q = \frac{a^c(\text{C}) \cdot a^d(\text{D})}{a^a(\text{A}) \cdot a^b(\text{B})}$$

a = Aktivität

Gleichgewichte werden also ursprünglich nicht mit Konzentrationen aufgestellt, sondern mit den Aktivitäten (a) der Stoffe.

**Dabei gilt für Lösungen:**

$a = f \cdot c$  (c = Konzentration),  
 $f \leq 1$

$\Rightarrow$  für verdünnte Lösungen  $f \approx 1 \Rightarrow a \approx c$

**Dabei gilt für Gase:**

$$a = \frac{f}{101,3 \text{ kPa}} \cdot p \quad (p = \text{Druck in [kPa]})$$

$\Rightarrow$  für ideale Gase:  $f = 1 \Rightarrow a = c$

Setzt man in die obige Gleichung für  $\Delta G$  nun  $-n \cdot F \cdot \Delta E$  ein und für  $\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$ , dann erhält man folgende Gleichung:

$$-n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q$$

**Umgerechnet auf den dekadischen Logarithmus:**

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg Q$$

**Die Konstanten R, T und F für 25°C eingesetzt:**

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \cdot \lg Q$$

Aus praktischen Gründen verwendet man allerdings in der Regel anstelle der Aktivitäten die Konzentrationen der beteiligten Stoffe (ist auch okay, da im Gleichgewicht  $Q=k$  ist).

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \cdot \lg k$$

Üblicher ist die Version mit positivem Vorzeichen:

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{1}{k}$$

$k$  ist die bekannte Gleichgewichtskonstante des MWG

**Tatada: Und da ist die Nernstgleichung:**

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Dabei ist  $n$  = Anzahl der ausgetauschten Elektronen

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Energie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Entropie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsenthalpie>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kelvin>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Universelle\\_Gaskonstante](http://de.wikipedia.org/wiki/Universelle_Gaskonstante)

[http://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#Allgemeine\\_Nernst-Gleichung\\_28Herleitung\\_29](http://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#Allgemeine_Nernst-Gleichung_28Herleitung_29)

### **Überlegungen zur Berechnung der EMK**

Es ergeben sich drei Ergebnis-Möglichkeiten bei einer EMK-Berechnung:

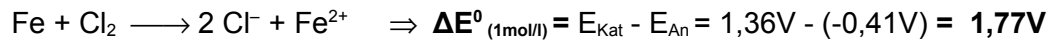
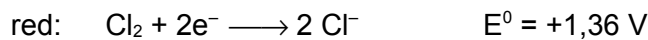
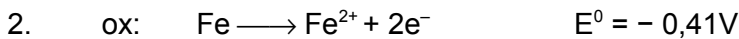
1. Die EMK ist positiv  $\Rightarrow$  galvanisches Element - der Strom fließt, die Reaktion läuft freiwillig ab. (z.B. Eine Batterie/ Akku bei der Entladung).
2. Die EMK ist negativ  $\Rightarrow$  Die Reaktion läuft nicht ab - es fließt kein Strom. Die Reaktion kann aber durch eine Elektrolyse erzwungen werden (z.B.: Ein Akku bei der Aufladung).
3. Die EMK = 0  $\Rightarrow$  es liegt ein Sonderfall eines chemischen Gleichgewichts vor. Dazu müssen die Halbzellen völlig symmetrisch aufgebaut sein.

### Aufgaben zur Nernst-Gleichung

1. Ein normales Daniell-Element zeigt bei gleich konzentrierten Lösungen eine EMK von 1,1 V. Nachdem ein solches Daniell-Element nun einige Zeit lief, hat sich die Kupferionenkonzentration auf  $10^{-3}$  mol/l verringert. Die der Zinkionen ist um  $c = 0,4$  mol/l angestiegen. Welche Spannung kann nun noch gemessen werden?
2. Welche EMK ( $\Delta E$ ) hat die folgende galvanische Zelle:  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} (0,01\text{mol/l})//\text{Cl}^- (0,2\text{mol/l})/\text{Cl}_2/\text{Pt}$ ?
3. Welche EMK ( $\Delta E$ ) hat die folgende galvanische Zelle:  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+} (1,0\text{mol/l})//\text{Pb}^{2+} (0,001\text{mol/l})/\text{Pb}$ . Welche Besonderheit liegt hier vor? Läuft die Reaktion tatsächlich ab? Wie kann man das Problem lösen?
4. Zwei Wasserstoffhalbzellen mit  $c_1 (1,0\text{mol/l})$  und  $c_2 (0,001\text{mol/l})$  werden zu einem galvanischem Element verbunden.
  - a) Welche Spannung stellt sich ein?
  - b) Welche pH-Werte würde man in den Halbzellen messen?
5. Eine unbekannte Zelle wird gegenüber einer Standardwasserstoffhalbzelle gemessen. Gibt man zu der unbekanntten Halbzelle die 9 fache Menge Wasser hinzu, so steigt die EMK an. Das Potential wird also größer. Handelt es bei der unbekanntten Halbzelle sich um eine
  - a)  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  - Halbzelle?
  - b)  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  - Halbzelle?
  - a)  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  - Halbzelle?
6. Zwei Silberhalbzellen mit  $c_1 = 0,1\text{mol/l}$  und  $C_2 = 0,001\text{mol/l}$  werden leitend verbunden.
  - a) Fertige sowohl eine beschriftete Versuchsskizze und die Kurzschreibweise an.
  - b) Stelle die Teilgleichungen und die Reaktionsgleichung auf. Ordne die Begriffe „Kathode“ und „Anode“ sowie die Standardpotentiale zu.
  - c) Berechne die EMK für 298K.
7. Eine Zinkhalbzelle mit dem Standardpotential von  $-0,76\text{V}$ . wird um den Faktor 1000 verdünnt. Berechne den Spannungsabfall.

**Musterlösungen:**

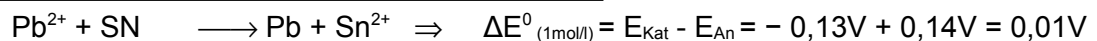
1. ca. 1,007V



Aber, da ja nicht 1 molare Lösungen vorliegen, muss mithilfe der Nernstgleichung die Spannung bestimmt werden:

$$\text{EMK} = E_{\text{Kat}} \text{ (hier die Chlorhalbzelle)} - E_{\text{An}} \text{ (hier die Eisenhalbzelle)}$$

$$\text{EMK} = \left[ 1,36\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{1\text{mol/l}}{0,2\text{mol/l}} \right] - \left[ -0,41 + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{0,01\text{mol/l}}{1\text{mol/l}} \right] = 1,38\text{V} + 0,469\text{V} = \mathbf{1,85\text{V}}$$

3. Sn/Sn<sup>2+</sup>(1mol/l) // Pb<sup>2+</sup>(0.001mol/l)/Pb

Einsetzen in die Nernstgleichung:

$$\Delta E = 0,01\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$\Delta E = 0,01\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \cdot \lg \frac{[1,0\text{mol/l}]}{[0,001\text{mol/l}]}$$

$$\Delta E = -0,08\text{V} \text{ (Huch, negatives Vorzeichen... Auweia...)}$$

⇒ Ein negatives Vorzeichen bedeutet, keine freiwillige Reaktion mehr. Ein Verdünnen führt also zum Erliegen der Reaktion (eigentlich tritt sogar die Umkehrreaktion ein!), nur eine Elektrolyse kann uns jetzt noch retten! ;-)

Wird allerdings aus der Aufgabe ersichtlich, dass doch ein Strom fließt, dann hat sich die Stromflussrichtung und die Reaktion logischerweise umgekehrt. Das Potential lässt sich dann einfach berechnen, indem Kathode und Anode neu definiert werden. Dabei gilt, dass der Stoff mit dem positiveren Potential der edlere und somit die Kathode ist.

Hier gilt also, dass bei Standardhalbzellen Blei im Vergleich zu Zinn der edlere Stoff ist (Kathode), durch eine Verdünnung, ist dann aber Sinn die Kathode wird.

Zu 4: Die geringer konzentrierte Halbzelle ist die Anode (sie wird oxidiert).

$$E = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \frac{0,001}{1} =$$

$$= 0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg 0,001 = -0,177 \text{ V} (?)$$

⇒ pH-Wert    Anode:  $c = 0,001 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 3$   
                   Kathode:  $c = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 0$

5. Vorüberlegungen:

Je größer  $\lg(\text{ox/red})$ , desto größer wird die EMK ⇒ Wenn [Red] klein ist, dann ist die Emk größer!  
 ⇒ [Red] muss kleiner werden, wenn die EMK steigen soll.

Da Zn unedler als die  $\text{H}_2$ -Halbzelle ist, kommt es als Lösung in Betracht (a)

6. c) EMK = 0,118V

7.

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,001 \text{ mol/l}}{1} = -0,849 \text{ V}$$

### Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

Die meisten chemischen Reaktionen (vor allem in der Schule) finden in wässrigen Systemen statt. Dort liegen immer auch  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen vor. Diese spielen oft keine Rolle, aber bei Redoxreaktionen, wie Du Dich sicherlich erinnerst, benötigt man zum Ablaufen hin und wieder ein saures oder basisches Milieu (beim Aufstellen der Redoxreaktionen wird dann mit  $OH^-$  und  $H_3O^+$  bzw.  $H^+$  ausgeglichen). Bei genau solchen Reaktionen hat die Konzentration an  $H^+$ /  $OH^-$  (also der pH-Wert) einen Einfluss.

**Erinnere Dich:**

$$pH = - \lg [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow pH + pOH = 14$$

Eine typische Reaktion, welche pH-Wert abhängig ist, ist die Reaktion von Dichromationen. (Siehe auch Kapitel 15). Hier ist sie mal ohne Reaktionspartner, nur als Teilgleichung dargestellt:



Der hintere Bruch der Nernstgleichung wird durch das Massenwirkungsgesetz gebildet. Dabei gilt für eine Halbzelle:

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Die oxidierte Form ist diesem Fall die Eduktseite (Ausgangsstoffe), da sie ja noch reduziert werden muss. In diesem Fall muss also auch die Protonenkonzentration aufgenommen werden, da diese zum kompletten MWG dazugehört.

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[Ox] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Red]}$$

$$= E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[Ox] \cdot [H^+]^{14}}{[Red]}$$

(Wer statt  $H_3O^+$  nur  $H^+$  verwendet, nimmt diese Form)

**Alles eingesetzt (Exponenten beachten!):**

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{6} \cdot \lg \frac{[(Cr_2O_7)^{2-}] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Die Wasserkonzentration wird wie üblich vernachlässigt (=1).

Die Spannungsreihe gibt bei Standardbedingungen  $E^0 = 1,33V$  vor.

**Zwei Beispielaufgaben: Berechnung der Spannung einer Dichromathalbzelle**

1. Eine 1 molare (=1 mol/l) Dichromathalbzelle hat einen pH-Wert = 0. Die Konzentration an gebildeten Chromionen beträgt  $10^{-4}$  mol/l. Wie groß ist die zu erwartende Spannung der Halbzelle?

$$\Rightarrow E = 1,33V + \frac{0,059 V}{6} \cdot \lg \frac{[1 \text{ mol/l}] \cdot [10^0 \text{ mol/l}]^{14}}{[10^{-4} \text{ mol/l}]^2} = \underline{1,41V}$$

**Mal eine philosophische Randbemerkung:**

Durch den pH-Wert geht hier in dieser Reaktion die  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionenkonzentration in 14ter Potenz ein! Der Einfluss des pH-Wertes auf manche chemische Reaktion ist also gewaltig!

**Wichtige Überlegung:**

Wäre der Partner der anderen Halbzelle z.B. Chlorid, welches zu Chlor reagieren möchte ( $E^0 = 1,36V$ ), so wäre dies möglich, da  $\Delta E = E_{(\text{Kat})} - E_{(\text{An})} = 1,40V - 1,36V = 0,04V$  ein Ergebnis  $> 0$  liefert. Erinnerung Dich, solange  $\Delta E > 0$  kann eine Reaktion freiwillig ablaufen (muss sie aber nicht!)

2. Eine 1 molare (=1 mol/l) Dichromathalbzelle hat einen pH-Wert = 2. Die Konzentration an gebildetem Chromionen beträgt  $10^{-3}$  mol/l.

a) Wie groß ist die zu erwartende Spannung der Halbzelle?

b) Wenn in der zweiten Halbzelle Chlorid der Partner ist, kann eine bei pH-Wert 2 Reaktion stattfinden?

a)

$$\Rightarrow E = 1,33V + \frac{0,059 V}{6} \cdot \lg \frac{[1 \text{ mol/l}] \cdot [10^{-2} \text{ mol/l}]^{14}}{[10^{-3} \text{ mol/l}]^2} = \underline{1,114V}$$

b) Die Reaktionen mit Chlorid als Partner kann pH-Wert 2 nicht mehr ablaufen (da das Ergebnis  $< 0$  ist).

### Temperaturabhängigkeit des Nernstpotentials

Vergleicht man die gemessene Spannung einer Ag/AgCl-Halbzelle (hier im Beispiel mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l) bei verschiedenen Temperaturen so stellt man deutliche Unterschiede fest.

Temperatur [°C]	Spannung [V]
25	0,51
60	0,47
100	?

Die Ursache lässt sich mathematisch leicht aus der allgemeinen Nernstgleichung herauslesen.

$E_{(\text{Red/Ox})} = E^0_{(\text{Red/Ox})} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$	<p>R = universelle Gaskonstante (8,314 J/(K · mol))            F = Faradaykonstante (96500 C/mol)            n = Anzahl der übertragenen e<sup>-</sup></p>
--	--

Wie man deutlich erkennt, ist die Temperatur ein Bestandteil der Nernstgleichung.

Kannst Du den Wert für 100°C berechnen?

### Aufgaben zur pH-Wert und Temperaturwertabhängigkeit

Tipp: Potentiale für beide Halbzellen einzeln ausrechnen und dann mit  $\Delta E = E_{(\text{Kat})} - E_{(\text{An})}$  ausrechnen.

1. Eine 0,1 molare Dichromatlösung liegt vermischt mit Chrom(III)ionen ( $c = 0,001 \text{ mol/l}$ ) vor. Berechne das Redoxpotential für pH-Wert 0,1,2 und 7.
2. Permanganationen ( $\text{MnO}_4^-$ ) reagieren mit Säure zu Mangan(II)ionen. Eine 0,1 molare Permanganatlösung, welche eine Konzentration an  $\text{Mn}^{2+}$  von  $10^{-4} \text{ mol/l}$  enthält soll Chloridionen ( $c=1 \text{ mol/l}$ ) zu Chlor oxidieren. Dazu ist eine Spannung von mindestens 1,36V notwendig.
  - a) Kann eine Permanganatlösung mit dem pH-Wert 1 dies?
  - b) Bis zu welchem pH-Wert ist eine Reaktion möglich? Begründe.
3. Kann man das Redoxpotential von Wasserstoff in reinem Wasser berechnen? Logisch... mach mal ;-)
4. Begründe, warum nur die Metalle der Redoxreihe von Kalium bis Eisen Wasserstoff aus Wasser freisetzen können.
5. Schwer: Damit die Chlorgewinnung aus Chlorid mit Permanganationen abläuft (Du erinnerst Dich an die Horrorredoxgleichung?) muss ein saures Milieu vorliegen. Welcher pH-Wert ist mindestens erforderlich?
6. Schwer: Löst sich der Feststoff Blei in einer elektrochemischen Reaktion zu  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{H}_2$ , wenn ein saures Milieu mit einem pH-Wert von mindestens  $\text{pH} = 3$  vorliegt?
7. Skizziere eine Wasserstoffelektrode (mit Beschriftung) und Angabe aller relevanter Parameter.
8. Berechne die EMK einer Wasserstoffelektrode bei  $25^\circ\text{C}$ , Standarddruck und einem pH-Wert von 2,3
9. Wenn man zwei Wasserstoffelektroden zu einem Konzentrationselement verbindet und die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentrationen  $1,0 \text{ mol/l}$  sowie  $0,2 \text{ mol/l}$  betragen fließt dann ein elektrischer Strom? Berechne die EMK.

**Lösungen:**

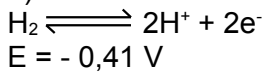
2) a) 1,451V

2b) Es muss gelten:  $E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} > 0$

Tipp:  $(10^{-\text{pH}})^8 = 10^{-8\text{pH}}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{Kat}} > E_{\text{AN}} &\Leftrightarrow E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left[ \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} \right] > E_{\text{An}} \\ &\quad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ \Leftrightarrow E_{\text{Kat}} > E_{\text{AN}} &\Leftrightarrow 1,51\text{V} + 0,0118\text{V} \cdot \lg \left[ \frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} \right] > 1,36\text{V} \quad | \quad - 1,51\text{V} \\ \\ \Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot \lg &\frac{0,1 \text{ mol/l} \cdot 10^{-8\text{pH}}}{10^{-4} \text{ mol/l}} > - 0,15\text{V} \quad | \quad \text{Klammer auflösen} \\ \\ \Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot (\lg 0,1 + (-8 \cdot \text{pH}) - \lg 10^{-4}) &> - 0,15\text{V} \\ \\ \Leftrightarrow 0,0118\text{V} \cdot (-1 - 8 \cdot \text{pH} + 4) &> - 0,15\text{V} \quad | \quad : 0,0118\text{V} \\ \\ \Leftrightarrow -1 - 8 \cdot \text{pH} + 4 &> - 12,711 \\ \\ \Leftrightarrow 3 - 8 \cdot \text{pH} &> - 12,711 \quad | \quad -3 \\ \\ \Leftrightarrow -8 \cdot \text{pH} &> - 15,711 \quad | \quad : -8 \\ \\ \Leftrightarrow \text{pH} &> \underline{\underline{1,96}} \end{aligned}$$

3)



4)  $\text{pH} < 2$

5)  $- 0,177 \text{ V}$

### Praktische Anwendung der Nernstgleichung: Messung von pH-Werten

Die Nernstgleichung ist ebenfalls gut geeignet, im Labor unbekannte Ionenkonzentrationen zu messen. Am einfachsten geht dies durch eine elektrochemische Messung der  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionenkonzentration, also des pH-Werts.

Zur Erinnerung, der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionenkonzentration

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

#### a) Berechnung des Elektrodenpotentials einer Wasserstoffhalbzelle unbekannter $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Das betreffende galvanische Element ist also das  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  bzw.  $\text{H}^+/\text{H}_2$ -Element. Es gilt folgende Nernstgleichung:

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \Delta E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Da nur ein Elektron übertragen wird, ist  $n = 1$

Da die reduzierte Form, das Element Wasserstoff ist, wird es wie üblich gleich 1 gesetzt.

Da  $\Delta E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$  das Standardpotential ist, welches mit 0 definiert wird folgt daraus:

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{Ox}]$$

Die oxidierte Form [Ox] ist die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{H}^+]$$

Der letzte Abschnitt  $\lg [\text{H}^+]$  entspricht ja schon bis auf das Vorzeichen dem pH-Wert.

$$\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$$

$$\Rightarrow \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,059 \text{ V} \cdot (-\text{pH})$$

$$\text{bzw: } \Delta E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

**b) Messung des pH-Wert mit einer Bezugselektrode**

Diese Abhängigkeit des Elektrodenpotentials der Wasserstoffhalbzelle wird mithilfe einer speziellen pH-Elektrode gemessen. Als zweite Bezugselektrode wird eine zweite Wasserstoffhalbzelle, dieses Mal unter Standardbedingungen verwendet:

$$\text{EMK} = E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})} = E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V} - (-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}) = 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{EMK}}{0,059 \text{ V}}$$

**Eine Beispielaufgabe dazu:**

Es liegt eine Standardwasserstoffzelle und eine Wasserstoffhalbzelle einer unbestimmten Oxoniumionenkonzentration vor. Es wird eine Spannung von 0,531V (bzw. in weiteren Versuchen von 0,708V bzw. 0,455V) gemessen. Berechne den pH-Wert.

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Glaselektrode>

<http://de.wikipedia.org/wiki/PH-Elektrode>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffelektrode>

[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glaselektrode\\_Schematischer\\_Aufbau.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Glaselektrode_Schematischer_Aufbau.png)

[http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-\\_en\\_PH-glaselektrode\\_dichtbij.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-_en_PH-glaselektrode_dichtbij.jpg)

[http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-\\_en\\_PH-glaselektrode.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Zilverchloridreferentie-_en_PH-glaselektrode.jpg)

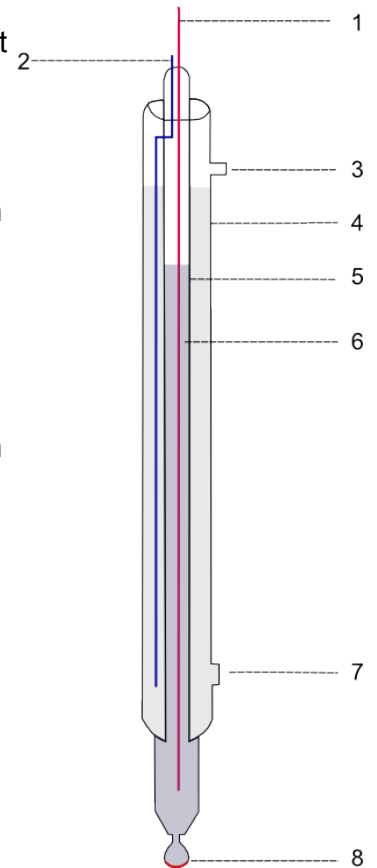
[http://commons.wikimedia.org/wiki/Glass\\_electrode](http://commons.wikimedia.org/wiki/Glass_electrode)

### Die pH-Elektrode

Zur Messung von pH-Werten dient eine spezielle pH-Elektrode. Sie enthält eine genau geeichte Pufferlösung - in der Regel ein Silberionenpuffer. Damit die untere Messmembran nicht austrocknet und die pH-Elektrode unwirksam wird, muss sie immer feucht in einer Pufferlösung stehen.

Vor der pH-Messung muss die pH-Elektrode geeicht werden. Dazu stehen in der Regel drei verschiedene Pufferlösungen mit fest definierten pH-Werten bereit.

1. Koaxialkabel mit dem Messkabel
2. Referenzelektrode (oft Ag/AgCl-Elektrode)
3. Einfüllstutzen am Außenmantel für die Elektrolytlösung (z.B. HCl, selten auch KCl)
4. Elektrolytlösung (HCl oder KCl)
5. Innenmantel der internen Elektrode (oft Ag/AgCl-Elektrode).  
Die Membran besteht aus Glas oder Kunststoff
6. Pufferlösung (oft Ag/AgCl) bestehend
7. Semipermeable Membran/Diaphragma
8. Messmembran



## Quantitative Säure - Base Titration

Das Ziel einer Säure-Base-Titration ist es, die Stoffmengenkonzentration [c] in mol/l einer Säure bzw. Base unbekannter Konzentration zu bestimmen. Man nutzt dabei die Idee, dass sich eine saure und eine basische Lösung bei einem bestimmten Mengenverhältnis vollständig neutralisieren. Der pH-Wert der Lösung geht dabei gegen 7.

Wird eine Säure mit einer Base bekannter Konzentration (Maßlösung) titriert, nennt man dieses Verfahren auch Alkalimetrie. Im umgekehrten Fall, Titration einer Base mit einer Säure, spricht man von Acidimetrie.

Beispiel: Es wird zu Salzsäure unbekannter Konzentration aus einer Bürette Natronlauge mit bekannter Konzentration hinzugegeben. Aufgrund der Menge der eingesetzten Salzsäurelösung und verbrauchten Menge an Natronlauge kann unter Zuhilfenahme der Reaktionsgleichung die Konzentration der Salzsäure bestimmt werden.

Um den Äquivalenzpunkt (vollständige Neutralisation von Säure und Base) der Titration festzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten.

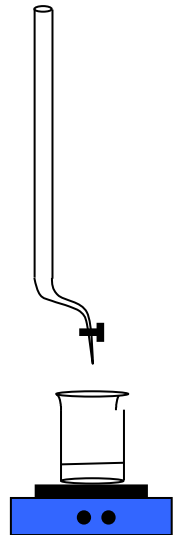
### a) Titration mit Indikator

20 ml Natronlauge sollen mit Salzsäure neutralisiert werden. Die Konzentration der Salzsäure ist bekannt (0,1 mol/l), die der Natronlauge ist unbekannt. Bestimme die Konzentration der Natronlauge.

V: Eine Bürette wird mit 50ml Salzsäure gefüllt. 20ml Lauge werden darunter in ein Becherglas gegeben und nach Möglichkeit auf einen Magnetrührer gestellt. In die Lauge wird etwas Universalindikator gegeben.

B: Nach Zugabe von 30ml Säure ist die Lauge neutralisiert. Dies ist erkennbar am Farbumschlag des Universalindikators von blau nach grün.

S: In der Chemie unterscheidet man erstens zwischen qualitativen Verfahren, bei denen die Stoffe, die an einer Reaktion teilnehmen, an sich bestimmt werden oder die dabei entstehen und zweitens quantitativen Verfahren, bei denen die Stoffmenge von bekannten Stoffen bestimmt wird.



### **Berechnung der Konzentration von NaOH:**

**HCl:**  $V = 30\text{ml} (=0,03\text{l})$   
 $c = 0,1\text{mol/l}$   
 $n = ?$

Die Stoffmenge n ist leicht zu berechnen:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V$$

$$\Rightarrow n_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,03\text{l} \\ = \underline{\underline{0,009\text{mol HCl}}}$$

**NaOH:**  $V = 20\text{ml} (=0,02\text{l})$   
 $c = ?$   
 $n = ?$

Da wir die Konzentration nicht kennen, kann diese nur durch die Stoffmenge berechnet werden! **Nur wie groß ist die?**

Bei der Neutralisation werden alle Oxoniumionen durch Hydroxid der Lauge unschädlich gemacht. Es muss also gelten:

**Im Neutralpunkt ist die Stoffmenge von Oxoniumionen und Hydroxidionen gleich**

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

⇒ die Stoffmenge an Hydroxid (und somit auch an NaOH) ist auch 0,009mol!

$$\Rightarrow c_{\text{NaOH}} = n/V = 0,009\text{mol} / 0,02\text{l} = \underline{\underline{0,45\text{ mol/l}}}$$

Damit nun alle Eventualitäten berechnet werden können, ersetzen wir „n“ in der Gleichung durch „c · V“:

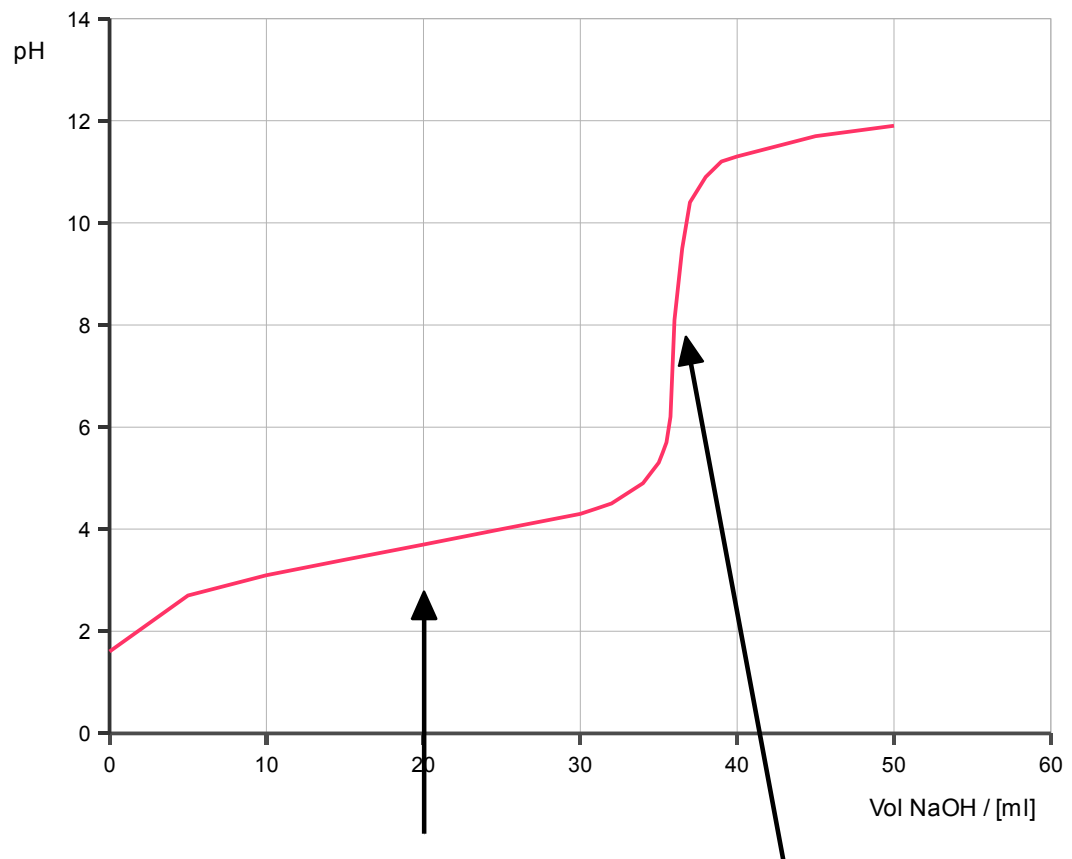
$$c_{\text{Säure}} \cdot V_{\text{Säure}} = c_{\text{Lauge}} \cdot V_{\text{lauge}}$$

**b) Titration mit pH-Messelektrode**

Die Titration mit einer pH-Messelektrode funktioniert im Grunde genauso, nur dass anstelle des Universalindikators eine pH-Messelektrode den pH-Wert elektrisch bestimmt.

Messreihe: 20 ml einer Essigsäure unbekannter Konzentration werden mit Natronlauge (c= 0,1 mol/l) titriert.

V/[ml]	pH
0	1,6
5	2,7
10	3,1
15	3,4
20	3,7
25	4
30	4,3
31	4,4
32	4,5
33	4,7
34	4,9
34,5	5,1
35	5,3
35,25	5,5
35,5	5,7
35,75	6,2
36	8,1
36,5	9,5
37	10,4
38	10,9
39	11,2
40	11,3
45	11,7
50	11,9



Sattelpunkt: pH = pKs

Äquivalenzpunkt (≠ Neutralpunkt)