

pH-Messung mit der Glaselektrode

Potentiometrische Titration

-A24-

Versuch vom: 05. Juli 2011

Tobias Reuz & Raphael Schmäger

Gruppe: 15



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum:

testiert am:

Betreuer:

12.07.2011

I Ziele und theoretische Grundlagen

Liegt eine Säure in wässriger Lösung vor, so bildet sich folgendes Gleichgewicht:



Hieraus ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K über die Aktivitäten a :

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})}$$

Nähert man $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$, was bei wässrigen Lösungen ohne weiteres mit der Praxis vereinbar ist, so erhält man die Säurekonstante K_s :

$$K_s = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \stackrel{\textcircled{a}}{\approx} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \left. \vphantom{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} \right\} \textcircled{b} \text{ stark verdünnte Lsg.}$$

$$\Leftrightarrow \log K_s = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Mit $\text{p}K_s := -\log K_s$ und $\text{pH} := -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ folgt:

$$\text{p}K_s = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Nach Zugabe der Hälfte, der benötigten Menge an Säure, bis die Neutralisation gelangt man zum sogenannten Pufferpunkt (Halbäquivalenzpunkt). Hier gilt:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-]$$

$$\Rightarrow \text{p}K_s = \text{pH} + \log 1 = \text{pH} \quad \checkmark$$

Für den $\text{p}K_s$ -Wert einer schwachen Base gilt betrachtet man das Gleichgewicht der korrespondierenden Säure.

$$K_s = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{und} \quad K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}^*]}$$

Unter Berücksichtigung des Ionenprodukts von Wasser $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$ und $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4\text{OH}^*]$ ergibt sich:

$$\frac{K_B}{K_w} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_s}$$

$$\Leftrightarrow K_s = \frac{K_w}{K_B} \quad \text{und} \quad K_B = \frac{K_w}{K_s}$$

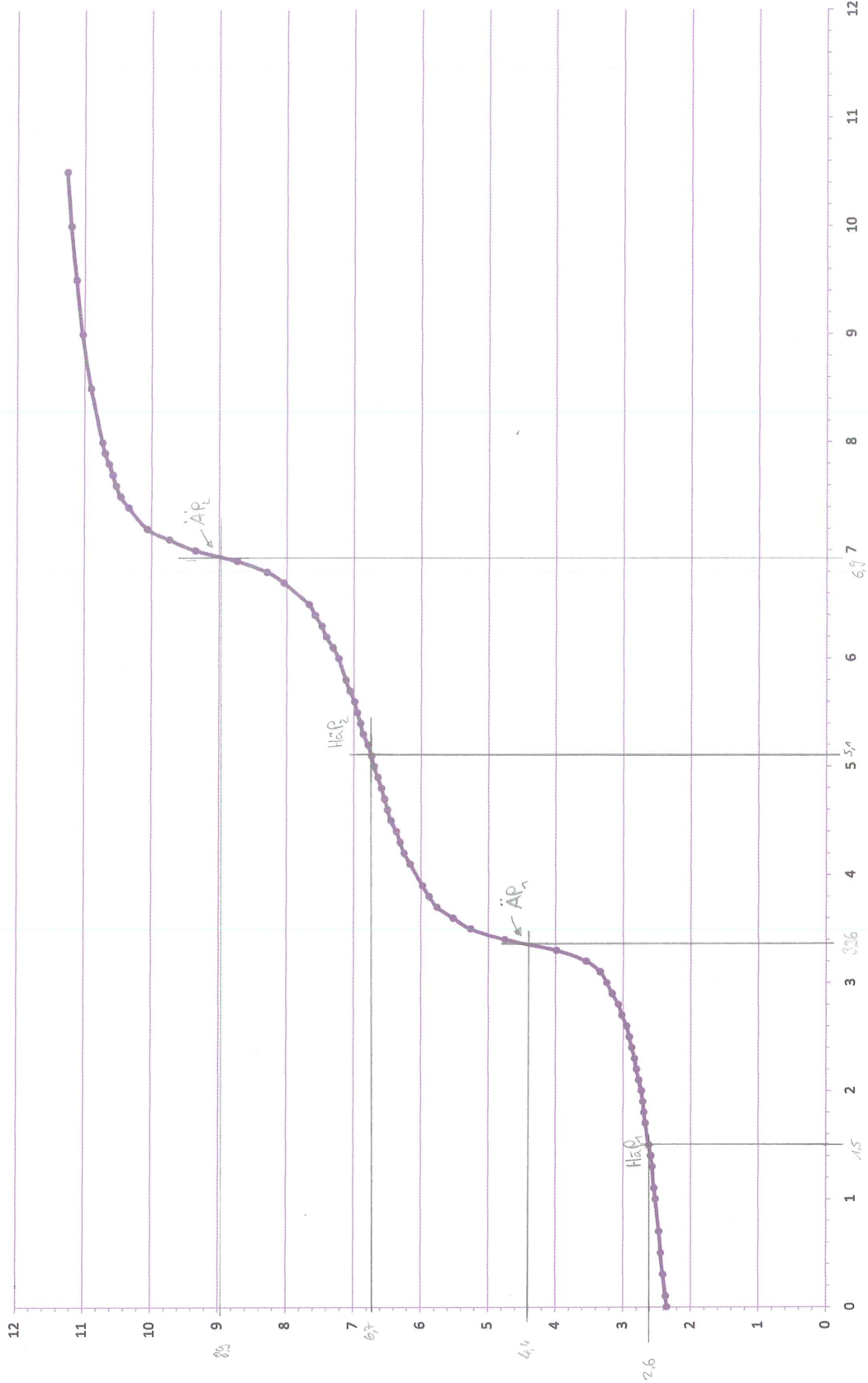
Außerdem gilt: $\text{p}K_s = -\log K_w + \log K_B$

Das Ziel des Versuchs ist es die Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 von Phosphorsäure durch Titration mit Natrienlange zu bestimmen. Des Weiteren soll der Titer der Säure bestimmt werden.

Mit der zweiten Titration einer Ammoniakhydroxidlösung bestimmen wir die Dissoziationskonstante K_B . Die 2. Titration erfolgt mit HCl.

Titration von Phosphorsäure

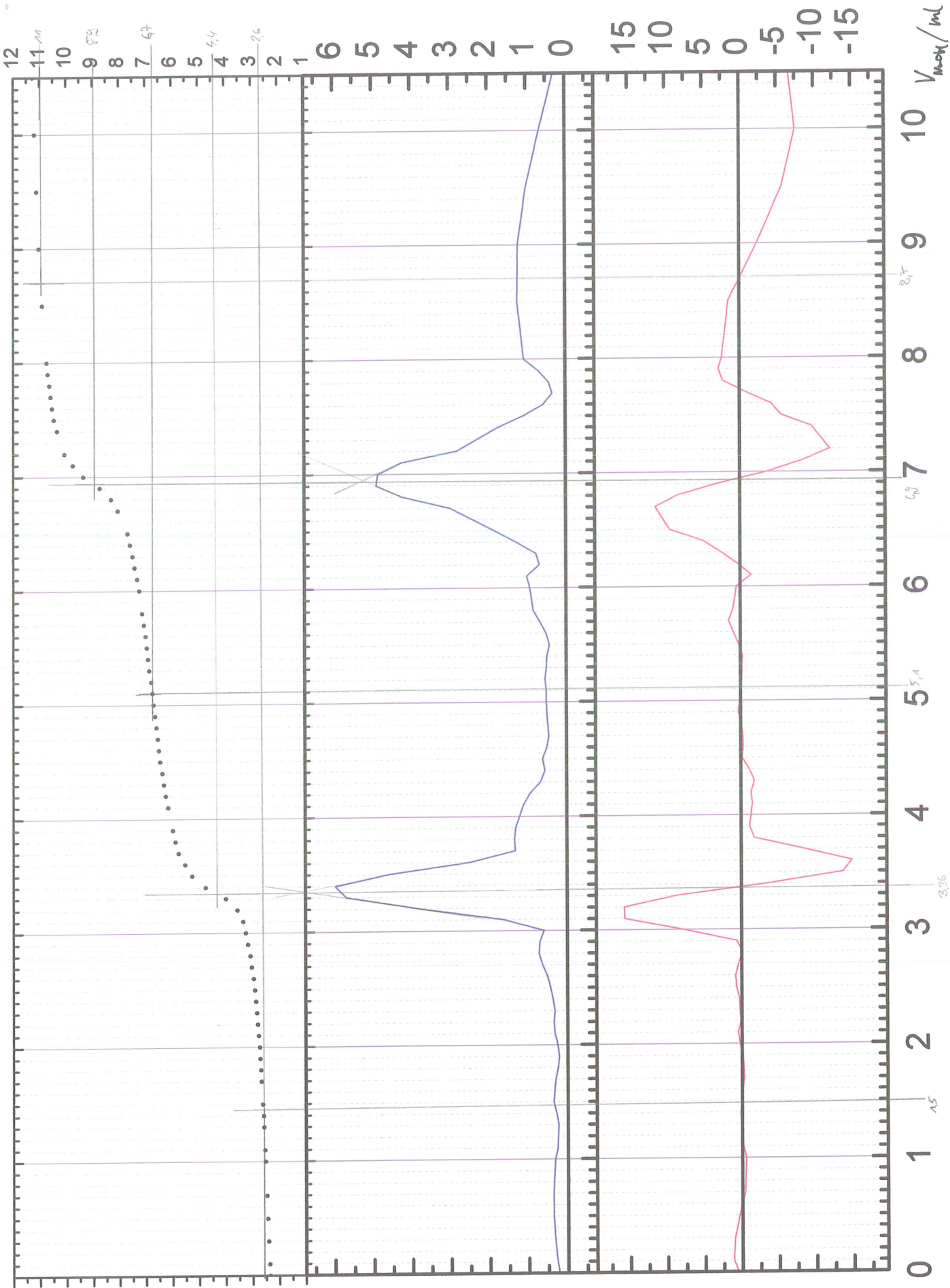
pH-Wert



V_{NaOH} / ml



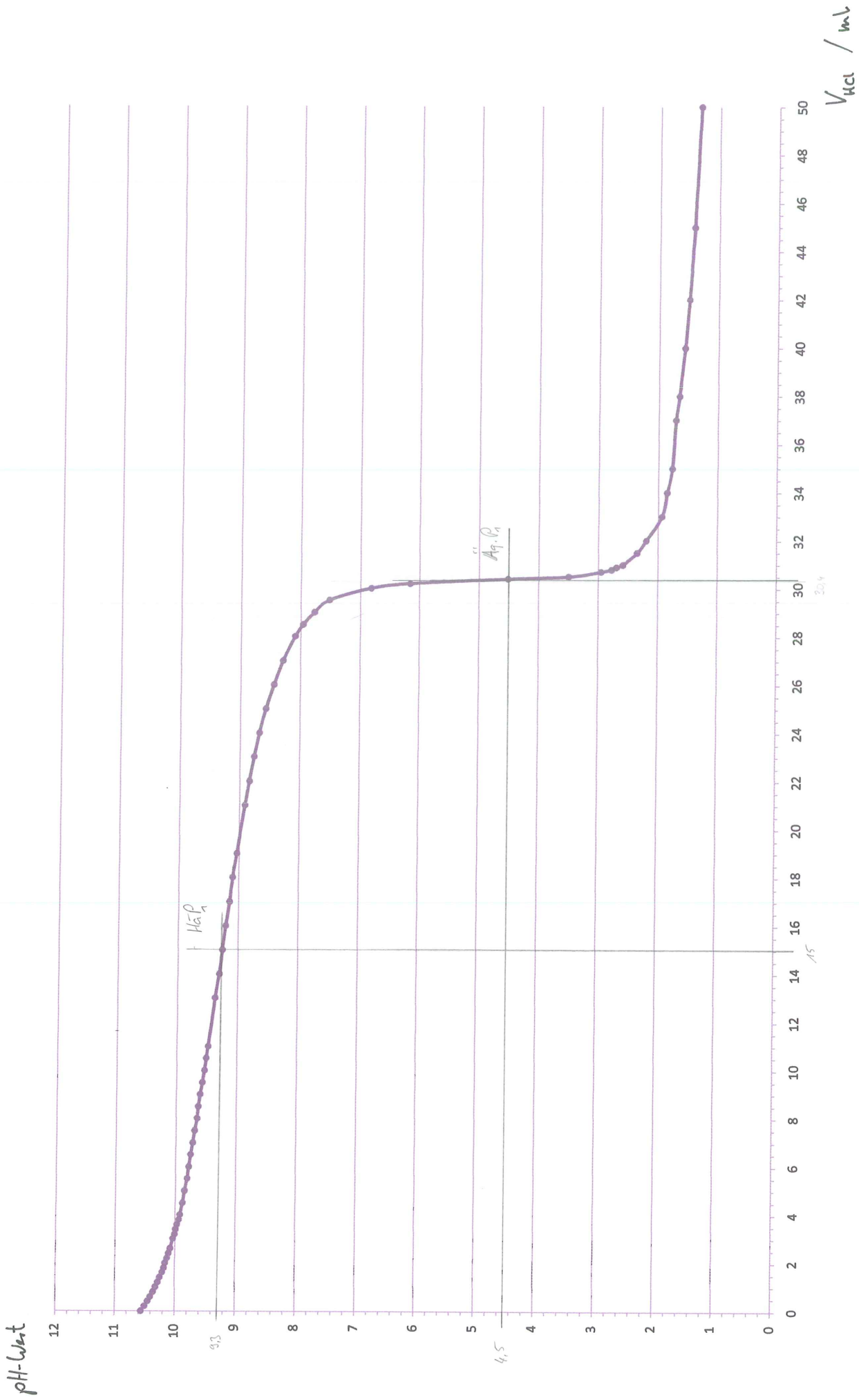
pH - West



1st Deriv

2nd Deriv

Titration von Ammoniak



II Auswertung

1.1) Titer der Phosphorsäurelösung

$$\cdot \text{Titer } f = \frac{c_{\text{exp}}}{c_{\text{theo}}}$$

$$0,1 \text{ n } \text{H}_3\text{PO}_4 \hat{=} \frac{1}{30} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{H}_3\text{PO}_4$$

• 1. Äquivalenzpunkt:



$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$$

$$\Leftrightarrow c_{\text{exp},1} = \frac{c(\overset{\text{NaOH}}{\text{H}_3\text{PO}_4}) \cdot V(\overset{\text{NaOH}}{\text{H}_3\text{PO}_4})}{V(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{100 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = \underline{\underline{0,00336 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$



• 2. Äquivalenzpunkt:



$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = n(\text{NaOH})$$

$$\Leftrightarrow c_{\text{exp},2} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot (6,9 \text{ ml} - 3,36 \text{ ml})}{100 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = \underline{\underline{0,00354 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$



$$\Rightarrow c_{\text{mittel}} = 3,45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

• Daraus ergibt sich der Titer: mit $c_{\text{theo}} = \frac{c_{\text{exp}} \cdot V_{\text{aus}}}{V_{\text{prob}}}$

$$c_{\text{theo}} = \frac{\frac{1}{30} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{100 \cdot 10^{-3} \text{ l}} = \underline{\underline{\frac{1}{300} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

$$\Rightarrow f = \frac{c_{\text{exp}}}{c_{\text{theo}}} = \frac{3,45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{\frac{1}{300} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \underline{\underline{1,035}} \quad \checkmark$$

Fehlerabschätzung für den Titer f :

$$\Delta c_{\text{theo}} = \left| \frac{\partial c}{\partial V_{\text{Lsg}}} \Delta V_{\text{Lsg}} \right| + \left| \frac{\partial c}{\partial V_{\text{prob}}} \Delta V_{\text{prob}} \right| = \left| \frac{c_{\text{Lsg}}}{V_{\text{prob}}} \cdot \Delta V_{\text{Lsg}} \right| + \left| \frac{c_{\text{Lsg}} \cdot V_{\text{Lsg}}}{V_{\text{prob}}^2} \cdot \Delta V_{\text{prob}} \right|$$

$$= 7,99 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Beim experimentellen haben wir Ablesefehler von NaOH beim Titrieren mit der Titrationsspritze und einen Ablesefehler vom Äquivalenzpunkt im Schaubild. In Summe ergibt das $\pm 0,15 \text{ mol}$.

$$\Delta c_{\text{exp}} = \left| \frac{c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{prob}}} \cdot \Delta V_{\text{NaOH}} \right| + \left| \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{prob}}^2} \cdot \Delta V_{\text{prob}} \right|$$

$$= 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c_{\text{mittel}} = \bar{c} = \frac{c_1 + c_2}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta c_{\text{mittel}} = \left| \frac{\Delta c_1}{2} \right| + \left| \frac{\Delta c_2}{2} \right| = \Delta c_{\text{exp}} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$f = \frac{c_{\text{exp}}}{c_{\text{theo}}}$$

$$\Delta f = \left| \frac{\Delta \bar{c}}{c_{\text{theo}}} \right| + \left| \frac{\bar{c} \cdot \Delta c_{\text{theo}}}{c_{\text{theo}}^2} \right| = 0,019$$

$$\Rightarrow \text{Titer: } f = 1,035 \pm 0,019 \quad \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad \checkmark$$

1.2.) Bestimmung der Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 aus Halbäquivalenzpunkten (pK_s); (mit $pH = pK_s$)

$$pK_s = -\log K_s \quad \Rightarrow \quad K_s = 10^{-pK_s}$$

$$\Delta K_s = \left| -10^{-pK_s} \cdot \ln 10 \cdot \Delta pK_s \right| \quad \text{mit Ableitfehler: } \Delta pK_s = 0,2$$

Aus erstem (pK_s -Wert) Halbäquivalenzpunkt:

$$pK_{s1} = 2,6$$

$$\Rightarrow K_{s1} = 10^{-2,6} = 0,0025$$

$$\Delta K_{s1} = \left| -10^{-pK_{s1}} \cdot \ln 10 \cdot \Delta pK_s \right| = 0,0011$$

$$\Rightarrow K_{s1} = 0,0025 \pm 0,0011$$

Aus zweitem (pK_s -Wert) Halbäquivalenzpunkt:

$$pK_{s2} = 6,7$$

$$\Rightarrow K_{s2} = 10^{-6,7} = 1,99 \cdot 10^{-7}$$

$$\Delta K_{s2} = 0,75 \cdot 10^{-7}$$

$$\Rightarrow K_{s2} = (1,99 + 0,75) \cdot 10^{-7}$$

2.) Die Vereinfachung, um die angegebene Beziehung zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten verwenden zu können, ist, dass man das Dissoziationsgleichgewicht ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten betrachtet.

$$\text{Aktivität} = \text{Konzentration} \quad (\text{siehe Vorlesung in Theorie})$$

3.) Bestimmung der Dissoziationskonstante K_a der NaOH -Lösung.

$$\text{p}K_s = 9,3$$

$$\text{p}K_0 + \text{p}K_s = 14 = \text{p}K_w \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_0 = 4,7$$

$$K_0 = 10^{-\text{p}K_0} = 10^{-4,7} = 1,99 \cdot 10^{-5} \approx 2,0 \cdot 10^{-5} \quad (\text{gerunde Ziffern})$$

$$\Delta K_0 = | -10^{-4,7} \cdot \ln 10 \cdot \Delta \text{p}K_s | = 0,92 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_0 = (2,0 \pm 0,92) \cdot 10^{-5}$$

4.) Literaturwerte

	gemessen	Literatur	relative Abweichung
K_{s1}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	- 63,8 %
$\text{p}K_{s1}$	2,6	2,16	20,4 %
K_{s2}	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	224 %
$\text{p}K_{s2}$	6,7	7,21	- 7,1 %
K_0	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	12,4 %
$\text{p}K_0$	4,7	4,75	- 1,1 %

III Zusatzaufgabe

Die Ionensensitive Elektrode misst ein von der Konzentration bzw. Aktivität einer bestimmten Ionenart abhängiges Potential. Alle anderen Ionen tragen so gut wie keinen Anteil zur Spannung bei.

Eine ionenselektive Elektrode ist ähnlich wie eine normale Elektrode aufgebaut; der einzige Unterschied besteht darin, dass sich zwischen Bezugselektrode und Messprobe eine Membran befindet, die nur bestimmte Ionen durchlässt.

Als Beispiel wäre die in unserem Versuch verwendete Glaselektrode zu nennen.

Diese misst beispielsweise nur die Wasserstoff-Aktivität. ✓

IV Kritische Diskussion

In der Durchführung können sich verschiedene Fehler einschleichen haben.

Das Pipettieren sowie das titrieren Volumen haben nun einen einen Standard-Abmessfehler sowie bringen durch Ablesefehler unsererseits ein Fehlerpotential.

Genauso wie Fehler im pH-Wert, welche vom Gerät hervorgehen können oder durch die schneller ablesen, bevor sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat, haben wir oben genannte Fehler im Volumen so gut es geht in der Fehlerrechnung beachtet.

Ein weiterer Fehler könnte die nicht 100% reine Pufferlösung gewesen sein, die aus unsere Messwerte verbleibt haben könnte.

II Quellenangabe

- Petráš, W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 2007
- ——— " ———, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4, 2005
- Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Erlangen 2004
- Versuchsunterlagen

A24 - pH-Messung mit der Glaselektrode - Potentiometrische Titration

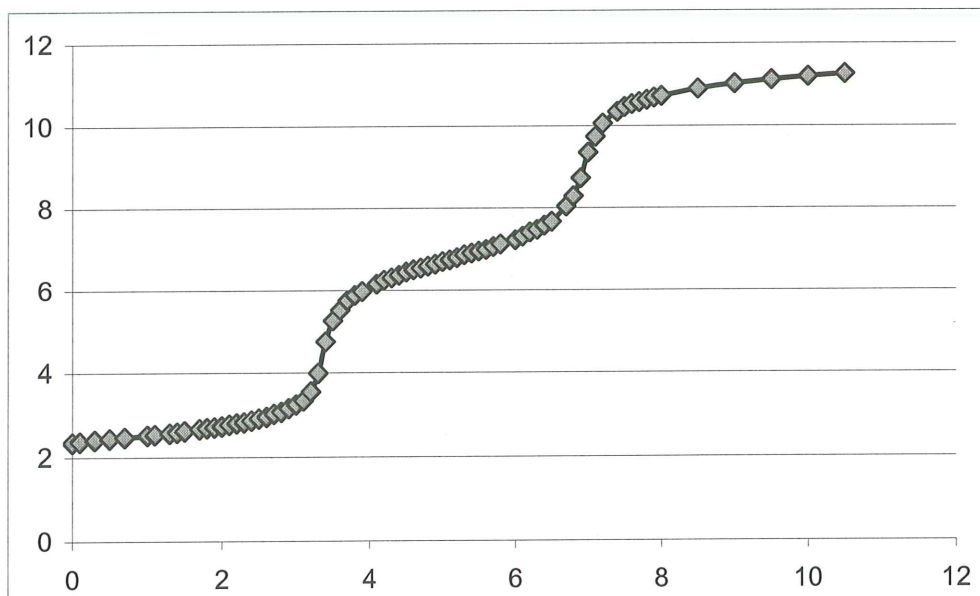
Titration von Phosphorsäure

Fehlergrößen:	Fehler $V_{H_3PO_4}$	0,002 ml
	Fehler V_{H_2O}	1 ml
	Fehler V_{NaOH}	0,1 ml
	pH-Wert	0,05

V_{NaOH} / ml	pH-Wert
0	2,35
0,1	2,37
0,3	2,41
0,5	2,44
0,7	2,47
1	2,52
1,1	2,54
1,3	2,57
1,4	2,59
1,5	2,62
1,7	2,67
1,8	2,69
1,9	2,71
2	2,73
2,1	2,77
2,2	2,8
2,3	2,83
2,4	2,87
2,5	2,91
2,6	2,95
2,7	3,02
2,8	3,07
2,9	3,16
3	3,24
3,1	3,34
3,2	3,55
3,3	3,99
3,4	4,75
3,5	5,26
3,6	5,52
3,7	5,76
3,8	5,88
3,9	5,98
4,1	6,16
4,2	6,25
4,3	6,31
4,4	6,37
4,5	6,45
4,6	6,5
4,7	6,54
4,8	6,59
4,9	6,64

Long
05.07.2011

5	6,7
5,1	6,74
5,2	6,79
5,3	6,86
5,4	6,9
5,5	6,95
5,6	6,99
5,7	7,06
5,8	7,12
6	7,225
6,1	7,31
6,2	7,41
6,3	7,48
6,4	7,58
6,5	7,67
6,7	8,04
6,8	8,29
6,9	8,73
7	9,35
7,1	9,74
7,2	10,06
7,4	10,34
7,5	10,46
7,6	10,53
7,7	10,58
7,8	10,63
7,9	10,69
8	10,73
8,5	10,9
9	11,03
9,5	11,12
10	11,2
10,5	11,26



A24 - pH-Messung mit der Glaselektrode - Potentiometrische Titration

Titration von Ammoniaklösung

Fehlergrößen: Fehler V_{HCl} 0,1 ml
 pH-Wert 0,05

$V_{\text{HCl}} / \text{ml}$	pH-Wert
0	10,56
0,2	10,5
0,4	10,45
0,6	10,41
0,8	10,36
1	10,32
1,2	10,28
1,4	10,25
1,6	10,21
1,8	10,18
2	10,16
2,2	10,13
2,4	10,11
2,6	10,08
3	10,04
3,2	10,01
3,4	9,99
3,6	9,97
3,8	9,94
4	9,92
4,5	9,88
5	9,85
5,5	9,81
6	9,78
6,5	9,75
7	9,72
7,5	9,69
8	9,65
8,5	9,63
9	9,6
9,5	9,57
10	9,54
10,5	9,51
11	9,48
13	9,37
14	9,31
15	9,26
16	9,21
17	9,15
18	9,1
19	9,04
21	8,91
22	8,84
23	8,76

24	8,68
25	8,57
26	8,44
27	8,29
28	8,09
28,5	7,96
29	7,77
29,5	7,52
30	6,82
30,2	6,16
30,4	4,52
30,5	3,5
30,7	2,96
30,8	2,78
30,9	2,7
31	2,59
31,5	2,35
32	2,2
33	1,94
34	1,85
35	1,77
37	1,71
38	1,66
40	1,57
42	1,5
45	1,42
50	1,32

