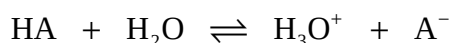


Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und pH-Messung

Grundlagen

Dissoziation von Säuren

Gibt man eine schwache Säure in Wasser, stellt sich folgendes chemisches Gleichgewicht für die Dissoziation ein:



Dieses Dissoziationsgleichgewicht lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Die Konzentration des Wassers ist mit etwa $55.56 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ nahezu konstant und wird mit der Gleichgewichtskonstanten K zur Säure- oder Dissoziationskonstante K_s zusammengefasst:

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

Daraus lässt sich der pH-Wert, also der negative, dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Konzentration, der Lösung berechnen. Hierbei geht man die Näherung ein, dass die Anfangskonzentration der Säure ihrer Gleichgewichtskonzentration entspricht und vernachlässigt die Autoprotolyse des Wassers. Es ergibt sich die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung**:

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

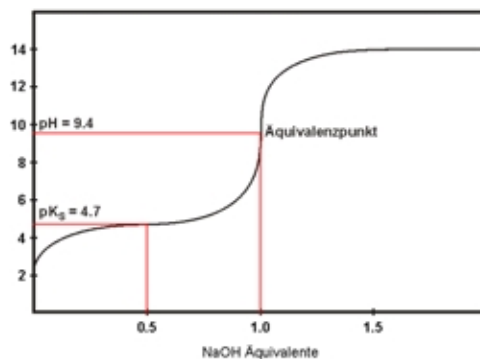
Diese Gleichung wird häufig zur Bestimmung des pH-Wertes von Pufferlösungen genutzt, welche den pH-Wert bei Zugabe geringer Mengen von Säuren oder Basen nur geringfügig ändern.

Halbäquivalenzpunktmethode

Auch die Bestimmung der Dissoziationskonstanten mit Hilfe der Halbäquivalenzpunktmethode basiert auf der Henderson-Hasselbalch-Gleichung. Nach der Zugabe der halben äquivalenten Menge an Titerlösung liegen gleiche Mengen undissoziierte Säure HA und Säureanion A^- vor und es gilt:

$$\text{pH} = \text{pK}_s$$

Die folgende Abbildung veranschaulicht diese Methode. Sie zeigt die Titrationskurve von 0.1 molarer Essigsäure mit Natronlauge bei 298 K.



Der Basisgleichungssatz

Eine präzisere Bestimmung der Dissoziationskonstanten ermöglicht der Basisgleichungssatz. Hierbei werden die chemischen Vorgänge in der Lösung durch vier Gleichungen genauer berücksichtigt.

Zur Herleitung müssen zunächst die Aktivitäten eingeführt werden:

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f_{\pm} \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_s \cdot f_{\pm}^2 \quad \text{mit } f_{\pm} = 1 \text{ für HA}$$

Außerdem wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers berücksichtigt:

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f_{\pm} \cdot [\text{OH}^-]$$

Die Stoffbilanz der Säure berechnet sich nach:

$$c_S = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_T}$$

c_0 = Anfangskonzentration der Säure

c_S = Gesamtkonzentration während der Titration

V_0 = Anfangsvolumen der Säure

V_T = zugegebenes Titervolumen

Und für die Elektroneutralität gilt (bei NaOH als Titer):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

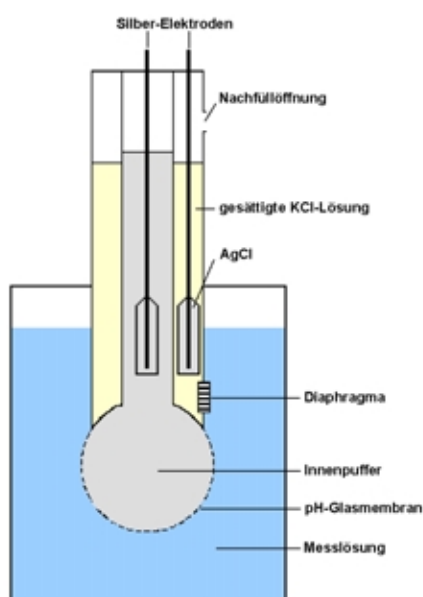
Aus diesen vier Gleichungen erhält man den **Basisgleichungssatz**:

$$K_a = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f_{\pm} \cdot \frac{[K_w - a^2(\text{H}_3\text{O}^+) - a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f_{\pm} \cdot [\text{Na}^+]]}{a^2(\text{H}_3\text{O}^+) + a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f_{\pm} \cdot [[\text{Na}^+] - c_S] - K_w}$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt iterativ mit Hilfe eines Computers unter Verwendung des **Debye-Hückel-Gesetzes**:

$$\lg f_{\pm} = -0.5091 \cdot \sqrt{[\text{Na}^+] + \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)}{f_{\pm}}}$$

Glaselektroden



Anhand der Abbildung wird die Funktionsweise einer Glaselektrode verdeutlicht. Durch das Diaphragma und die durchlässige Glasmembran ist eine Wechselwirkung zwischen der Messlösung und der Pufferlösung im inneren der Elektrode möglich. Nach Einstellung des Gleichgewichts kann der pH mittels einer Potentialmessung der Silber/Silberchloridelektroden gemessen werden.

Sicherheit

Natronlauge	NaOH	
	R 35	Verursacht schwere Verätzungen
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
	S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
	C	Ätzend
Essigsäure	CH ₃ COOH	
	R 10	Entzündlich
	R 35	Verursacht schwere Verätzungen
	S 23	Dampf nicht einatmen
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
	C	Ätzend
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	
	R 34	Verursacht Verätzungen
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
	C	Ätzend

Durchführung

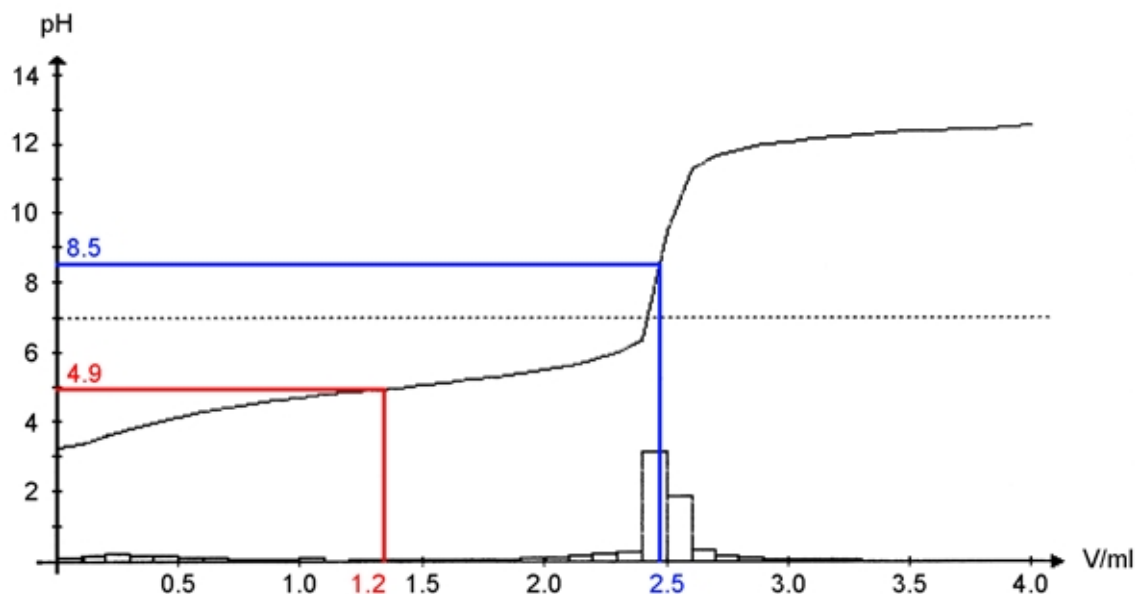
Die Messungen werden mit Hilfe einer an einem Computer angeschlossenen Einstabglaselektrode durchgeführt. In einem Becherglas werden 25 ml Essigsäure, bzw. 10 ml Phosphorsäure unbekannter Konzentration einpipettiert und mit 80 ml Wasser verdünnt. Die beiden Säuren werden mit einmolarer Natronlauge titriert und die Titrationskurven mit dem Computer protokolliert. Bei der Essigsäure erfolgt die Zugabe der Titerlösung in 0.1 ml, bei der Phosphorsäure in 0.5 ml Schritten. Nach dem Eintropfen der Lauge werden etwa 20 Sekunden gewartet, bis sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. Die Lösungen werden mit einem Magnetrührer durchmischt.

Anhand der Äquivalenzpunkte werden die Konzentrationen der Säuren errechnet. Anschließend werden die pK_A -Werte der Säuren mit Hilfe der Halbäquivalenzpunktmethode und bei der Essigsäure zusätzlich noch mit dem Basisgleichungssatz unter Zuhilfenahme des Computers bestimmt.

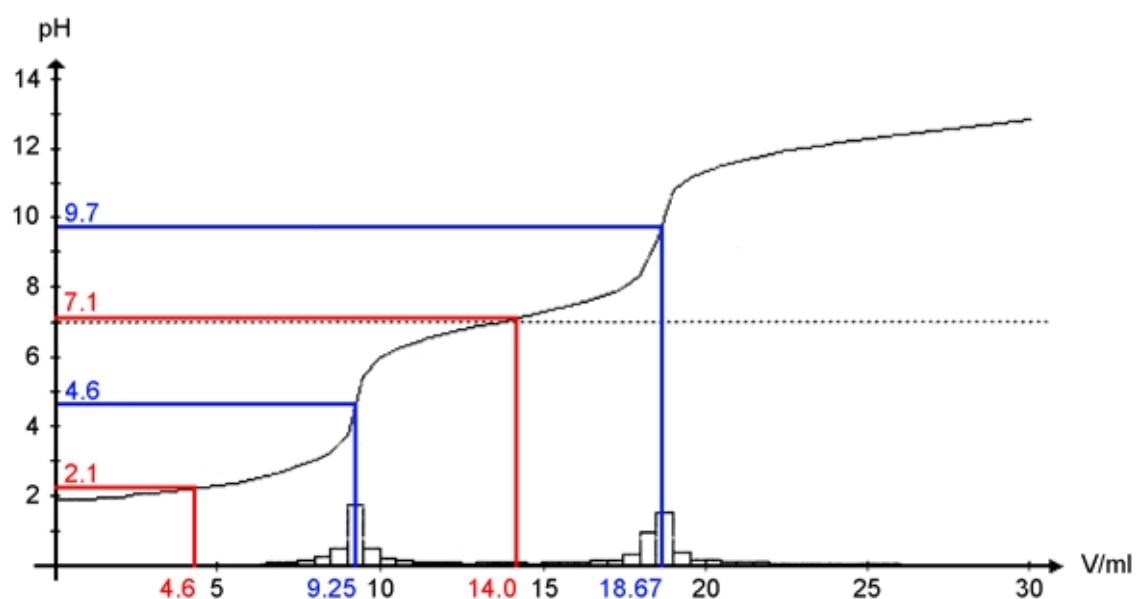
Messergebnisse

Die vom Computer angegebenen, genauen Messwerte wurden blau in die Diagramme ergänzt. Die berechneten Messpunkte wurde rot hinzugefügt.

Essigsäure



Phosphorsäure



Auswertung**Essigsäure**

Der Äquivalenzpunkt der Essigsäure wurde graphisch bei $V(\text{NaOH})_{\text{äq}} = 8.5 \text{ ml}$ ermittelt. Daraus folgt die Konzentration der Essigsäure:

$$n(\text{HOAc}) = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{äq}} = 1 \frac{\text{mol}}{\ell} \cdot 2.47 \cdot 10^{-3} \ell = 2.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{HOAc}) = \frac{n(\text{HOAc})}{V(\text{HOAc})} = \frac{2.47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \ell} = 9.88 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\ell}$$

Der Halbäquivalenzpunkt liegt bei $V(\text{NaOH})_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot V(\text{NaOH})_{\text{äq}} = 1.235 \text{ ml}$. Hier liegen Anionen und Kationen der Essigsäure im gleichen stöchiometrischen Verhältnis vor, die Henderson-Hasselbalch-Gleichung vereinfacht sich also zu

$$\text{pK}_s(\text{HOAc}) = \text{pH} = 4.89$$

Der pK_s -Wert wurde nun nochmals unter Verwendung des Basisgleichungssatzes mit Hilfe des Computers iterativ bestimmt. Dazu wurde der Halbäquivalenzpunkt und zwei Werte in dessen Nähe als Startwert genommen und der Mittelwert der drei Ergebnisse berechnet.

Startwert pH	4.82	4.89	4.96
Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}$	0.7781	0.7706	0.7634
Ionenstärke I	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
Dissoziationskonstante K_s	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Ergebnis pK_s	4.9532	4.9571	4.9602
Mittelwert	4.96		

Phosphorsäure

Der Äquivalenzpunkt der Phosphorsäure wurde graphisch bei $V(\text{NaOH}) = 18.67 \text{ ml}$ ermittelt.

Die Titrationskurve zeigt lediglich die ersten beide Protolysestufen, die Dissoziation des dritten Protons ist in dieser Versuchsanordnung nicht bestimmbar. $V_{\text{äq1}}$ ist das zugegebene Volumen an Natronlauge am ersten Äquivalenzpunkt, $V_{\text{äq2}}$ das am zweiten.

Daher gilt für die Konzentration der Phosphorsäure:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{äq2}}(\text{NaOH}) = 1 \frac{\text{mol}}{\ell} \cdot 18.67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\ell} = 18.67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH}) = 9.335 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{9.335 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0.01 \ell} = 0.93 \frac{\text{mol}}{\ell}$$

Der erste Halbäquivalenzpunkt liegt bei der Hälfte des ersten Äquivalenzpunktes:

$$V(\text{NaOH})_{\text{pK}_{\text{S1}}} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{äq1}}(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \cdot 9.25 \text{ ml} = 4.625 \text{ ml}$$

$$\text{pK}_{\text{S1}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.1$$

Der zweite Halbäquivalenzpunkt liegt zwischen dem ersten und zweiten Äquivalenzpunkt:

$$V(\text{NaOH})_{\text{pK}_{\text{S2}}} = \frac{1}{2} \cdot (V_{\text{äq1}}(\text{NaOH}) + V_{\text{äq2}}(\text{NaOH})) = \frac{1}{2} \cdot (9.25 \text{ ml} + 18.67 \text{ ml}) = 14.0 \text{ ml}$$

$$\text{pK}_{\text{S2}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1$$

Fehlerbetrachtung

Zu den üblichen Volumenmessfehlern, die das Pipettieren mit sich bringt, fallen bei diesen Versuchen Ungenauigkeiten der pH-Messungsapparatur ins Gewicht. So wirken sich minimale Abweichungen der Dispensette bei der Abgabe der Volumeninkremente der Titerlösung im Verlauf der Messung stark aus und bei der Eichung der pH-Elektrode kommen viele unsichere Faktoren hinzu. Die Glasmembran muss durch vorhergehendes Wässern ausreichend aufgeschwämmt sein, was nicht absolut sichergestellt werden konnte, ebenso wie die Konzentrationen der Puffer- und der Kaliumchloridlösung.

Es wurden zwischen jeder Messung 20 Sekunden gewartet, damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen konnte, allerdings kann weder sichergestellt werden, dass sich nach dieser Zeit keine Konzentrationsschwankungen mehr ausgebildet hatten.

Der Vergleich mit Literaturwerten liefert folgende Abweichungen:

Essigsäure	Methode	Messwert	Literatur	Abweichung
pK _S	Halbäquivalenzpunkt	4.89	4.75	2.9 %
	Basisgleichungssatz	4.96	4.75	4.4 %

Phosphorsäure	Messwert	Literatur	Abweichung
pK _{S1}	2.1	2.16	2.8 %
pK _{S2}	7.1	7.21	1.5 %

Gesamtdiskussion

Die Titration mit Hilfe eines Computers ist eine einfache und schnelle Methode, die Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen zu bestimmen. Die Berechnung mit Hilfe des Basisgleichungssatzes, die sehr aufwendig ist, ist im Computer in wenigen Sekunden erledigt.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller