

pH-Messung mit der Glaselektrode: Bestimmung der pKs-Werte von Essigsäure und Kohlensäure aus der pH-Titrationskurve

Aufgabenstellung

Unter Verwendung einer Glaselektrode sind Natriumacetat- und Sodalösung (Na_2CO_3) mit 0,1 M Salzsäure zu titrieren. Die pKs-Werte der Essig- bzw. Kohlensäure inkl. Messunsicherheiten sind aus der Titrationskurve näherungsweise zu bestimmen und mit Literaturdaten zu vergleichen.

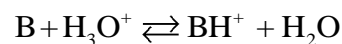
Grundlagen

In der Natriumacetatlösung ist die einwertige Base Acetat enthalten, und der Bestandteil der Sodalösung, der am Protolysegleichgewicht teilnimmt, ist die zweiwertige Base Carbonat.

Der pH-Wert einer reinen mittelstarken bis schwachen Base ($\text{pK}_B > 4$) ergibt sich aus deren pK_B -Wert und der Anfangskonzentration c_0 :

$$\text{pOH} = \frac{\text{pK}_b - \lg c_0}{2}; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{\text{pK}_b - \lg c_0}{2}.$$

Bei der Umsetzung einer mittelstarken bis schwachen Base mit einer starken Säure



liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite, so dass zugesetztes H^+ sofort in die zur betrachteten Base korrespondierende Säure BH^+ umgesetzt wird und die pH-Werte der Henderson-Hasselbalch-Gleichung entsprechen.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_s - \lg \frac{c_s}{c_B} = \text{pK}_s - \lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \\ &= \text{pK}_s - \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^*}{[\text{B}]} = \text{pK}_s - \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^*}{[\text{B}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]^*} = \text{pK}_s - \lg \frac{\tau}{1 - \tau} \end{aligned}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]^*$ bezeichnet dabei nicht die freie $[\text{H}^+]$ -Konzentration, sondern entspricht der zugegebenen *Stoffmenge* an $[\text{H}_3\text{O}^+]$, die auf das Reaktionsvolumen bezogen wird. τ ist das Symbol für den Titrationsgrad, der das Verhältnis von zugegebener Säurekonzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]^*$ zur Ausgangskonzentration der Base B darstellt. Wenn diese untereinander gleich sind, also τ gleich 1, ist der *Äquivalenzpunkt* erreicht, B vollständig in BH^+ umgewandelt, und die zugegebene Säuremenge entspricht der vorgelegten Basenmenge.

Die sogenannte Titrationskurve stellt den pH-Wert als Funktion des Titrationsgrades dar. Titrationskurven mittelstarker bis schwacher Basen besitzen einen Wendepunkt bei $\tau=1/2$ und $\text{pH} = \text{pK}_s$ und eine Sprungstelle - zeigen also einen pH-Sprung - bei $\tau = 1$.

Bei mehrwertigen mittelstarken bis schwachen Basen treten mehrere Äquivalenzpunkte mit entsprechenden pH-Sprüngen auf. Jeweils genau in der Mitte zwischen dem Anfangspunkt und dem ersten Äquivalenzpunkt bzw. dem ersten und dem zweiten Äquivalenzpunkt (usw.) treten Wendepunkte auf, deren pH-Werte dem jeweiligen pKs-Wert entsprechen.

Vorbereitungsfragen

- Informieren Sie sich über den Aufbau (Lehrbücher der physikalischen Chemie) und die Wirkungsweise (z.B. *Fritz Scholz, J. Solid State Electrochem. 15 (2011)67– 68*) einer Einstabmesskette zur pH-Messung.
- Was versteht man unter dem Säure- bzw. dem Alkalifehler einer Glaselektrode?

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap.6.4
Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008

Durchführung

Sofern noch nicht geschehen, wird das pH-Messgerät eingeschaltet. Das Gerät ist bereits kalibriert.

Nur die jeweilige, unmittelbar vor dem Beginn der Titration (nach dem Auffüllen!) gemessene Temperatur der Lösung wird am Drehknopf mit der Skala 0 bis 100 °C eingestellt.

Bitte sonst keine der Einstellungen am Gerät verändern.

-10 ml Sodalösung (Na_2CO_3) unter Benutzung der Vollpipette in das Becherglas geben, die *Einstabmesskette nach Entfernen der mit VE-Wasser gefüllten Schutzkappe* so tief in die Lösung einhängen, dass eine funktionierende Rührung mit dem Rührwerk möglich ist. Die Probe mit VE-Wasser verdünnen, bis die seitliche (kleine) Öffnung im Schutzmantel der Glaselektrode von der Lösung bedeckt ist (auf ca. 150 ml auffüllen!).

-Zur pH-Messung Taste "M" drücken, so dass diese einrastet.

-Halbautomatikbürette füllen (wird von einem Praktikumsmitarbeiter demonstriert).

Probe unter Beachtung des Datenblatts in Schritten von 0,5 ml mit der HCl umsetzen.

-Nach dem Verbrauch der ersten 10 ml sind die Ergebnisse einem Praktikumsmitarbeiter vorzulegen und die erste Unterschrift ist einzuholen.

-Wenn 30 ml verbraucht wurden, ist die Titration zu beenden und die Taste "M" zu betätigen.

-Danach die Daten in das Programm „Soda“ eintragen und eine nichtlineare Regression zur Ermittlung der pKs-Werte, der Äquivalenzpunkte und der zugehörigen Messunsicherheiten durchführen. Die Anleitung dazu liegt bei den Rechnern.

-Anschließend werden 10 ml der Natriumacetat-Lösung (NaCH_3COO) unter Benutzung der Vollpipette in das Becherglas geben, die *Einstabmesskette nach Entfernen der mit VE-Wasser gefüllten Schutzkappe* so tief in die Lösung einhängen, dass eine funktionierende Rührung mit dem Rührwerk möglich ist. Die Probe mit VE-Wasser verdünnen, bis die seitliche (kleine) Öffnung im Schutzmantel der Glaselektrode von der Lösung bedeckt ist (auf ca. 150 ml auffüllen!). Zur pH-Messung Taste "M" drücken, so dass diese einrastet.

-Probe unter Beachtung des Datenblatts in Schritten von 0,5 ml mit der HCl umsetzen.

-Wenn 20 ml verbraucht wurden, ist die Titration zu beenden und die Taste "M" zu betätigen.

→Nach Beendigung des Versuches wird die Schutzkappe mit VE-Wasser gespült, neu gefüllt und die Einstabmesskette vorsichtig (!) eingeführt und verschlossen.←

-Danach die Daten in das Programm „Acetat“ eintragen und die nichtlineare Regression durchführen.

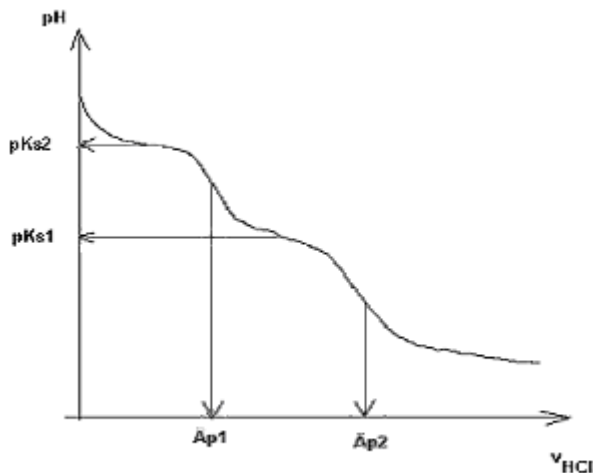
Hinweise zur Versuchsauswertung

Da der Titrationsgrad der zugegebenen Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]^*$ entspricht, die auf die vorgelegte Basenkonzentration zu beziehen ist, gilt folgendes (v_{Reakt} = Reaktionsvolumen, $[\text{HCl}]$ = Konzentration der Salzsäure in der Bürette, v_{HCl} = aus der Bürette entnommenes HCl-Volumen).

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^*}{[\text{CO}_3^{2-}]_0} = \frac{n_{\text{HCl}}}{v_{\text{Reakt}}} = \frac{[\text{HCl}] * v_{\text{HCl}}}{v_{\text{Reakt}} * [\text{CO}_3^{2-}]_0} = \frac{[\text{HCl}]}{v_{\text{Reakt}} * [\text{CO}_3^{2-}]_0} v_{\text{HCl}}$$

Der Verlauf der Titrationskurve kann also auch als Funktion der verbrauchten HCl-Konzentration dargestellt werden.

Aus der Titrationskurve ist mit Hilfe des Programms „Soda“ der HCl-Verbrauch an den Äquivalenzpunkten für die Titration zu HCO_3^- und zu H_2CO_3 und die pKS-Werte von H_2CO_3 (pKs1) und HCO_3^- (pKs2) sowie deren Messunsicherheiten zu ermitteln und zu notieren. Die benötigten Startwerte können direkt aus der Titrationskurve entnommen werden:



Verlauf der Titrationskurve (schematisch): Äp1 bzw. Äp2 (der HCl-Verbrauch an den Äquivalenzpunkten) sind in der Mitte der pH-Sprünge auf der x-Achse abzulesen. pKs1 und pKs2 der Kohlensäure sind an den Wendepunkten (in der Mitte zwischen y-Achse und Äp1 bzw. in der Mitte zwischen Äp1 und Äp2) abzulesen.

Analog ist die Titrationskurve des Natriumacetats mit dem Programm „Acetat“ auszuwerten.

In der Diskussion sind die ermittelten pKs-Werte tabellierten Literaturdaten gegenüberzustellen.

Nachbereitungsfragen

a) Der pH-Wert des Blutes wird weitgehend durch den Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer bestimmt, wobei die Kohlensäure bekanntlich dem Gleichgewicht $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ folgt, das praktisch völlig zugunsten des CO_2 verschoben ist. Diese Tatsache ist bereits im pKs_1 der Kohlensäure enthalten, so dass in der Henderson-Hasselbalch-Gleichung die Konzentration der Säure durch die Konzentration des **gelösten** CO_2 ersetzt werden kann. Die Pufferfunktion kann dabei einmal durch die Atmungsfunktion (zusätzliche Ausscheidung von CO_2) und zum anderen durch die Nierenfunktion (zusätzliche Ausscheidung von HCO_3^-) wirksam unterstützt werden.

Berechnen Sie den pH-Wert des arteriellen Blutes aus folgenden Angaben:

$\text{pKs}_1=6,10$; $[\text{HCO}_3^-]=24\text{mmol/l}$; $p_{\text{CO}_2}=5332\text{ Pa}$; $\alpha_{\text{CO}_2}=2,26 \cdot 10^{-4}\text{ (mmol/l)/Pa}$
(für die vorliegenden Zwecke *modifizierter* BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient).

Warum und in welche Richtung wird sich der pH-Wert des venösen Blutes davon unterscheiden?

b) Beschreiben Sie *kurz* den Aufbau (Skizze, vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) und die Wirkungsweise einer Glaselektrode (vgl. *Fritz Scholz, J. Solid State Electrochem. 15 (2011)67–68*).

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
c_0	Anfangs- bzw. Totalkonzentration
K_s	Säurekonstante
K_b	Basenkonstante
τ	Titrationegrad
n	Stoffmenge
v	Volumen

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der B.Sc.

Datenblatt: Glaselektrode B (Na₂CO₃ (Soda))

□ *Anmeldung nicht vergessen!*

Gruppe:.....

Datum:.....

vHCl ml	pH	vHCl ml	pH
0		15,5	
0,5		16	
1		16,5	
1,5		17	
2		17,5	
2,5		18	
3		18,5	
3,5		19	
4		19,5	
4,5		20	
5		20,5	
5,5		21	
6		21,5	
6,5		22	
7		22,5	
7,5		23	
8		23,5	
8,5		24	
9		24,5	
9,5		25	
10*		25,5	
10,5		26	
11		26,5	
11,5		27	
12		27,5	
12,5		28	
13		28,5	
13,5		29	
14		29,5	
14,5		30	
15			

*)
(1.Unterschrift)

.....
(2. Unterschrift)

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der B.Sc.**Datenblatt: Glaselektrode B (NaCH₃COO (Na-Acetat))**

Gruppe:.....

Datum:.....

vHCl ml	pH	vHCl ml	pH
0		15,5	
0,5		16	
1		16,5	
1,5		17	
2		17,5	
2,5		18	
3		18,5	
3,5		19	
4		19,5	
4,5		20	
5			
5,5			
6			
6,5			
7			
7,5			
8			
8,5			
9			
9,5			
10			
10,5			
11			
11,5			
12			
12,5			
13			
13,5			
14			
14,5			
15			

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

.....
(Unterschrift)

Abmeldung nicht vergessen!