

PRAKTIKUM ZUR EINFÜHRUNG IN DIE PHYSIKALISCHE
CHEMIE,
UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

V6: Dissoziationskonstante einer schwachen Säure

Durchführende: Alea Tokita, Julia Stachowiak
Assistentin: Annemarie Kehl
Versuchsdatum: 18.01.2016
Datum der 1. Abgabe: 25.01.2016
Datum der 2. Abgabe: 04.02.16

pH	K_s
6,2	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,4	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,6	$(13 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,8	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,0	$(9 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,2	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-8}$
7,4	$(9 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,6	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-8}$
Auftragung	$(15 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
Literaturwert (bei 22 °C)	$6,92 \cdot 10^{-8}$

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	3
2	Experimentelles	4
2.1	Photometrie	4
2.2	Versuchsaufbau	5
2.3	Durchführung	6
3	Auswertung	6
4	Fehlerrechnung	8
4.1	Fehlerfortpflanzung	8
4.2	Fehler für die Dissoziationskonstante aus der Auftragung	9
4.3	Diskussion Systematischer Fehler	10
5	Diskussion	11
5.1	Vergleich mit dem Literaturwerten	11
5.2	Disskussion	11
5.3	Literaturverzeichnis	13

1 Theoretische Grundlagen

Die Dissoziationskonstante der schwachen Säure p-Nitrophenol soll mittels Photometrie gemessen werden.

Dabei wird sich das Gleichgewicht der Säure in Wasser zunutze gemacht, da die dissoziierte und undissoziierte Form eine unterschiedliche Abschwächung der Lichtintensität aufweisen, welche mittels Photometrie bestimmt wird.

Säuren bilden in wässriger Lösung folgendes Gleichgewicht; A^- beschreibt den Säurerest.



Die Lage des Gleichgewichtes kann mithilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden. Anstelle der Aktivitäten werden hier vereinfacht die Konzentrationen verwendet:

$$K_c = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA) \cdot c^0} \quad (2)$$

c^0 beschreibt eine Konzentration von 1 mol l^{-1} , damit K_s einheitenlos wird. Um nicht mit hohen Potenzen zu rechnen, wird meist der negativ dekadische Logarithmus von K_s verwandt, um die Säurestärke anzugeben. Analog kann dies auch für Basen ("p K_B ") verwandt werden.

$$pK_s = -\log_{10} \left(\frac{c(H^+)}{c^0} \right) \quad (3)$$

Der pH-Wert ist folgendermaßen definiert:

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{c(H^+)}{c^0} \right) \quad (4)$$

Anders als der Dissoziationsgrad gibt die Säurekonstante nicht das Verhältnis von dissoziierten Teilchen zur Einwaagekonzentration, sondern zu undissoziierten Teilchen im Gleichgewicht und ist daher eine pH-unabhängige aber temperaturabhängige Konstante. Um pH-Werte auch bei Zugabe von Säure bzw. Base konstant zu halten, werden Pufferlösungen verwandt. Puffer sind schwache Säuren (oder Basen) mit ihrem konjugierten Salz. Bei Zugabe von Oxonium- bzw. Hydroxidionen werden diese durch den Puffer abgefangen.

Die geringe pH-Wert Änderung bei dieser Reaktion kann mittels der Henderson-Hasselbalch Gleichung beschrieben werden:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \log_{10} \left(\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right) \quad (5)$$

In wässriger Lösung bildet p-Nitrophenol folgendes Gleichgewicht:

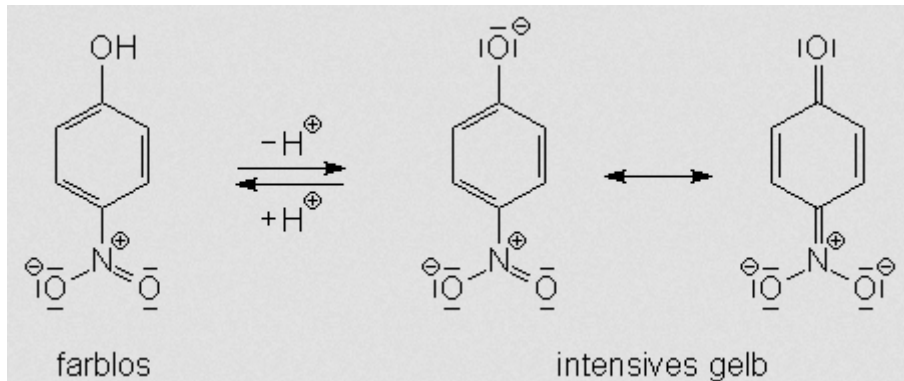


Abbildung 1: Dissoziation und Lichtabsorption von p-Nitrophenol in wässriger Lösung¹

Eintreffende Strahlung kann von der dissoziierten Form im Gegensatz zu der undissoziierten Form durch Umklappen des freien Elektronenpaares absorbiert werden; somit ist die Abschwächung der Lichtintensität der dissoziierten Form größer.

2 Experimentelles

2.1 Photometrie

Die Verminderung der Lichtintensität dI der Lösung im Vergleich zu der Lichtintensität von Wasser I_0 , ist ein Maß für die Konzentration der absorbierenden Substanz. Sie wird über den Weg x gemessen, hier gleichzusetzen mit der Küvettenschichtdicke d . Sie wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben ergibt die Extinktion E :

$$E = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (6)$$

ϵ_{λ} beschreibt die Extinktionskonstante.

Der Dissoziationsgrad α ist das Verhältnis aus der Konzentration von dissoziierten Teilchen im Vergleich zu der Einwaagekonzentration und damit auch das Verhältnis der gemessenen Extinktion E_c zu der Extinktion bei vollständiger Dissoziation E_{∞}

¹<http://www.axel-schunk.de/experiment/edm0011n.gif>

$$\alpha = \frac{c(\text{R}^-)}{c_1} = \frac{E_c}{E_\infty} \quad (7)$$

Durch Einsetzen in das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz und Umformung ergibt sich die Säurekonstante:

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot E_c}{c^0 \cdot (E_\infty - E_c)} \quad (8)$$

Zusätzlich kann K_S auch grafisch aus folgendem Zusammenhang bestimmt werden:

$$c(\text{H}^+) = (\alpha^{-1} \cdot K_S - K_S) \cdot c^0 \quad (9)$$

Bei einer Auftragung von $c(\text{H}^+)$ gegen α^{-1} ergibt sich K_S als Steigung:

$$\frac{d c(\text{H}^+)}{d \alpha^{-1}} = K_S \quad (10)$$

2.2 Versuchsaufbau

Folgende Grafik verdeutlicht die Funktionsweise des Photometers:

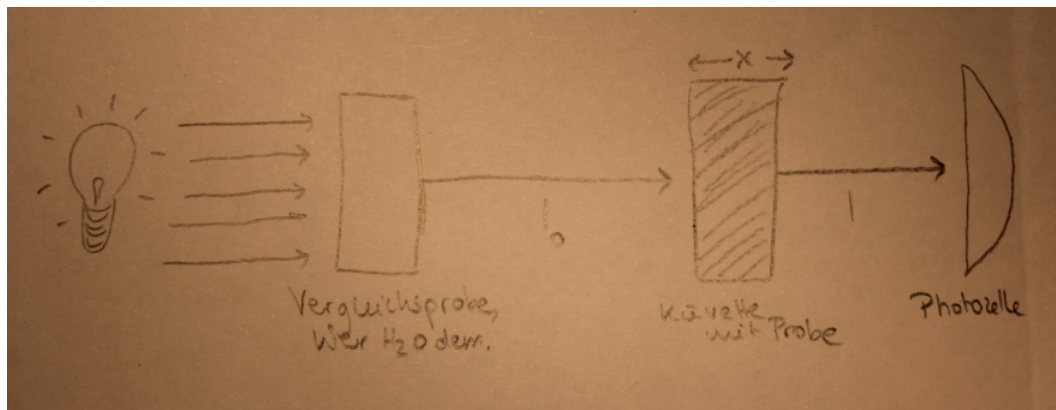


Abbildung 2: Funktionsweise eines Photometers

2.3 Durchführung

Die Extinktion wird bei 8 pH- Werten im Bereich von 6,2 bis 7,6 bei einer Wellenlänge von 420nm jeweils 6 mal im Verhältnis zu destilliertem Wasser gemessen. Die Phosphat-Pufferlösungen für den jeweiligen pH-Wert werden aus einer $\frac{1}{15} \text{ mol l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ - Lösung (Lösung A) und einer $\frac{1}{15} \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung (Lösung B) hergestellt. Dafür wird je ein vorgegebenes Volumen an Lösung B in einem Vollzylinder mit Lösung A auf 50 mL aufgefüllt. Anschließend werden 5 mL einer $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Nitophenol-Lösung mit der hergestellten Pufferlösung in einem neuen Vollzylinder auf 50 mL aufgefüllt.

Außerdem werden 5 mL p-Nitrophenol mit 0,1 M NaOH auf 50 mL aufgefüllt, um die Extinktion bei vollständiger Dissoziation zu bestimmen.

Anschließend werden die Mittelwerte der Messungen gebildet und $c(\text{H}^+)$ gegen α^{-1} aufgetragen.

Zusätzlich wird die Dissoziationskonstante errechnet.

Die Messung wird auf zwei Gruppen aufgeteilt, sodass jede Gruppe die Extinktion bei 4 pH-Werten misst.

3 Auswertung

Im Versuch wird die Messung der Extinktion für jeden pH, sowie für E_∞ , sechsmal durchgeführt. Anschließend wird daraus für jeden pH der Mittelwert der Extinktion gebildet. Es ergeben sich folgende Mittelwerte:

pH	\bar{E}	E_∞
6,2	0,182	0,988
6,4	0,255	0,988
6,6	0,347	0,988
6,8	0,463	0,988
7,0	0,659	1,378
7,2	0,827	1,378
7,4	0,948	1,378
7,6	1,044	1,378

Nun lässt sich K_s folgendermaßen bestimmen:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot E_\infty}{c^\circ \cdot (E_\infty - E_c)} = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot E_\infty}{c^\circ \cdot (E_\infty - E_c)} \quad (11)$$

Ebenfalls kann nun α bestimmt werden durch:

$$\alpha = \frac{E_c}{E_\infty} \quad (12)$$

Somit ergibt sich:

pH	K_s	α
6,2	$K_s = \frac{10^{-6,2} \cdot 0,988}{c^\circ \cdot (0,988 - 0,182)} = 14,25 \cdot 10^{-8}$	$\alpha = \frac{0,182}{0,988} = 0,184$
6,4	$13,85 \cdot 10^{-8}$	0,258
6,6	$13,60 \cdot 10^{-8}$	0,351
6,8	$13,98 \cdot 10^{-8}$	0,468
7,0	$9,015 \cdot 10^{-8}$	0,478
7,2	$9,453 \cdot 10^{-8}$	0,600
7,4	$8,539 \cdot 10^{-8}$	0,788
7,6	$7,579 \cdot 10^{-8}$	0,757

Des weiteren lässt sich K_s aus einer Auftragung bestimmen. Es gilt folgender Zusammenhang, aus welchem sich K_s als Steigung ergibt:

$$c(H^+) = (\alpha^{-1} \cdot K_s - K_s) \cdot c^\circ \quad (13)$$

Es muss also $c(H^+)$ gegen α^{-1} aufgetragen werden. Somit ergeben sich für die Auftragung folgende Werte:

$c(H^+)$ in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	α^{-1}
$c(H^+) = 10^{-pH} = 10^{-6,2} = 63 \cdot 10^{-8}$	$\alpha^{-1} = \frac{E_c}{E_\infty} = \frac{0,182}{0,988} = 5,43$
$40 \cdot 10^{-8}$	3,88
$25 \cdot 10^{-8}$	2,85
$16 \cdot 10^{-8}$	2,13
$10 \cdot 10^{-8}$	2,09
$6,3 \cdot 10^{-8}$	1,67
$3,4 \cdot 10^{-8}$	1,45
$2,5 \cdot 10^{-8}$	1,32

Nun lässt sich K_s folgendermaßen bestimmen:

$$K_s = \frac{\Delta c(H^+)}{\Delta \alpha^{-1} \cdot c^\circ} = \frac{(65 - 5) \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{(5,5 - 1,5) \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 15 \cdot 10^{-8} \quad (14)$$

4 Fehlerrechnung

4.1 Fehlerfortpflanzung

Für die Fehlerfortpflanzung ergibt sich für den pH einen Fehler von $\Delta\text{pH} = 0,1$. Daraus ergibt sich auch der Fehler für $c(H^+)$. Der Fehler für die Extinktion muss als Standardabweichung aus den ermittelten Werten errechnet werden. Die Standardabweichung des Mittelwerts ergibt sich allgemein aus:

$$\overline{S_N} = \sqrt{\frac{1}{N \cdot (N - 1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (15)$$

Da nur wenige Messungen gemacht werden muss weiterhin der Studentsche Faktor t_N mit einberechnet werden. Für sechs Messungen und ein 95,5% Konfidenzintervall liegt dieser bei 2,6. Es ergibt sich somit für jeden pH-Wert folgende Standardabweichung:

pH	$\overline{S_N}$	$\overline{S_N} \cdot t_N = \Delta E_c$	E_∞	$\overline{S_N}$	$\overline{S_N} \cdot t_N = \Delta E_\infty$
6,2	0,00138	0,000433	$E_{\infty \text{ pH } 6,2-6,8}$	0,000817	0,00212
6,4	0,000167	0,00145			
6,6	0,000558	0,00240			
6,8	0,000922	0,00120			
7,0	0,0109	0,0282	$E_{\infty \text{ pH } 7,0-7,4}$	0,00138	0,00359
7,2	0,00567	0,0147			
7,4	0,00665	0,0173			
7,6	0,00138	0,0137			

So lässt sich nun mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung für die Dissoziationskonstante zu jedem pH-Wert der absolute Fehler berechnen:

$$\Delta K_s = \frac{10^{-\text{pH}}}{c^\circ(E_\infty - E_c)} \cdot \sqrt{(\ln(10) \cdot E_c \cdot \Delta\text{pH})^2 + \left(\frac{E_\infty \cdot \Delta E_c}{E_\infty - E_c}\right)^2 + \left(\frac{E_c \cdot \Delta E_\infty}{E_\infty - E_c}\right)^2} \quad (16)$$

Beispielsweise für den $\text{pH} = 6,2$ ergibt sich:

$$\Delta K_s = \frac{10^{-6,2}}{0,988 - 0,182} \cdot \sqrt{(\ln(10) \cdot 0,182 \cdot 0,1)^2 + \left(\frac{0,988 \cdot 0,000433}{0,988 - 0,182}\right)^2 + \left(\frac{0,182 \cdot 0,00212}{0,988 - 0,182}\right)^2}$$

Folgende Fehler für jeden pH werden errechnet:

pH	ΔK_s
6,2	$5 \cdot 10^{-8}$
6,4	$5 \cdot 10^{-8}$
6,6	$5 \cdot 10^{-8}$
6,8	$5 \cdot 10^{-8}$
7,0	$5 \cdot 10^{-8}$
7,2	$4 \cdot 10^{-8}$
7,4	$5 \cdot 10^{-8}$
7,6	$4 \cdot 10^{-8}$

4.2 Fehler für die Dissoziationskonstante aus der Auftragung

Durch das Einzeichnen von Grenzgeraden können aus der Auftragung kann die maximale und minimale Steigung bestimmt werden und damit auch der absolute Fehler für K_s :

$$K_{s \text{ min}} = \frac{\Delta c(H^+)}{\Delta \alpha^{-1} \cdot c^o} = \frac{(50 - 20) \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{(6,5 - 1,25) \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \quad (17)$$

$$K_{s \text{ max}} = \frac{\Delta c(H^+)}{\Delta \alpha^{-1} \cdot c^o} = \frac{(60 - 5) \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{(4,5 - 1,5) \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 18 \cdot 10^{-8} \quad (18)$$

$$\Delta K_s = \frac{K_{s \text{ max}} - K_{s \text{ min}}}{2} = \frac{(18 - 8,9) \cdot 10^{-8}}{2} = 5 \cdot 10^{-8} \quad (19)$$

4.3 Diskussion Systematischer Fehler

Zusätzlich zu den Fehlern aus der Fehlerfortpflanzung gibt es noch weitere systematische Fehler, welche sich quantitativ nicht erfassen lassen.

Die Berechnung von K_s erfolgt über die Konzentration an H_3O^+ -Ionen sowie durch die Bestimmung der Extinktion. Beide Messgrößen können durch systematische Fehler verfälscht werden.

Die Extinktion wird durch ein Spektralphotometer bestimmt, dabei werden die angesetzten Lösungen verschiedener pH im Wechsel mit reinem Wasser photometriert. Dabei könnte das reine Wasser verunreinigt, oder die Küvette beschmutzt sein. Dies würde im Endeffekt zur Bestimmung einer kleineren Dissoziationskonstante führen. Das verunreinigte Wasser würde das Licht mehr Abschwächen als es sollte, dadurch wäre die Abschwächung der Lichtintensität durch die Lösung im Vergleich dazu nicht so stark sein, was eine schwächere Dissoziation bedeuten würde.

Außerdem ist Abschwächung der Lichtintensität der Pufferlösung nicht bekannt bzw. es wurde davon ausgegangen, dass diese nicht anders als die Abschwächung der Lichtintensität von Wasser ist, da im Bezug zu Wasser gemessen wurde. Für genauere Ergebnisse sollte geprüft werden, ob die Pufferlösung eine andere Abschwächung der Lichtintensität bewirkt bzw. die Messungen im Bezug auf die Pufferlösung durchgeführt werden.

Des weiteren ist es möglich, dass bei der Messung mit dem Photometer dieses nicht vollständig geschlossen wurde und ein wenig zusätzliches Licht einfällt. Passiert dies auf der Seite des reinen Wassers würde sich analog zu obiger Überlegung eine größere Dissoziationskonstante ergeben. Geschieht es auf der Seite der Lösung würde der zusätzliche Lichteinfall zur Bestimmung einer kleineren Extinktion und damit auch kleineren Dissoziationskonstante.

Dabei ist weiterhin der Fall zu beachten, in dem die Extinktion für E_∞ verfälscht wird. Hier würde ein zu großer Wert für die Extinktion einen zu kleinen Wert der Dissoziationskonstante bewirken.

Des weiteren wird mit der Konzentration an H_3O^+ -Ionen gerechnet. Zur Bestimmung dieser werden Pufferlösungen angesetzt. Bei der Herstellung dieser kann es durch ungenaues Arbeiten zu Fehlern kommen.

Des weiteren ist p-Nitrophenol eine schwache Säure und eine Veränderung der Konzentration an H_3O^+ -Ionen. Diese ist zwar durch den Puffer sehr gering, wird aber dennoch näherungsweise außer Acht gelassen.

Insgesamt kann man sagen, dass bei einer eigentlich höheren Konzentration an H_3O^+ -Ionen die bestimmte Dissoziationskonstante zu klein ist und andersherum.

5 Diskussion

5.1 Vergleich mit dem Literaturwerten

Mit den absoluten Fehlern ergeben sich folgende Werte für K_s :

pH	K_s
6,2	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,4	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,6	$(13 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
6,8	$(14 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,0	$(9 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,2	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-8}$
7,4	$(9 \pm 5) \cdot 10^{-8}$
7,6	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-8}$

Sowie für die Auftragung: $K_s = (15 \pm 5) \cdot 10^{-8}$

Der Literaturwert liegt bei $pK_s = 7,16$ bei 22 °C ² woraus sich der $K_s = 6,92 \cdot 10^{-8}$ ergibt.

5.2 Diskussion

Zunächst muss im Vergleich mit dem Literaturwert beachtet werden, dass K_s temperaturabhängig ist. Der Literaturwert gilt bei 22 °C . Leider wurde am Versuchstag nicht die Zimmertemperatur gemessen, aber dennoch lassen sich die Abweichungen vom Literaturwert auch durch die Bestimmung der Konstante bei einer anderen Temperatur erklären.

Im Vergleich mit den Literaturwerten ist auffällig, dass alle Werte eher nach oben abweichen. Die Werte von $\text{pH} = 7,0 - 7,6$ sind näher am Literaturwert und schließen diesen mit ihrem Fehlerintervall ein, während die Werte von $\text{pH} = 6,2 - 6,8$ noch mit dem Fehlerintervall zu groß sind. Der Wert aus der Auftragung weicht am stärksten vom Literaturwert ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass beim Zeichnen vor allem die eher fehlerhaften Werte von $\text{pH} = 6,2 - 6,8$ beachtet werden, da die anderen Werte sehr dicht aneinander liegen. Daher wurden bei der Bestimmung der minimalen Steigung vor allem die ersten vier Werte beachtet.

Die zusätzlichen Abweichungen lassen sich durch systematische Fehler erklären. Da die Werte von unterschiedlichen Photometern gemessen wurden, ist möglicherweise das eine Photometer fehlerhaft. Dies rechtfertigt auch das außer Acht lassen der Werte in

²<https://en.wikipedia.org/wiki/4-Nitrophenol>, abgerufen am 24.01.2016

der Bestimmung des minimalen Wertes für K_s . Des weiteren kann wie bereits erläutert eine Abweichung der Werte nach oben durch Lichteinfall auf der Seite des reinen Wassers, Lichteinfall beim Messen von E_∞ , oder Ungenauigkeiten beim Herstellen der Pufferlösungen, sowie die dabei durchgeführten Näherungen entstehen.

Zur Verbesserung des Versuchs könnten zunächst letztere Ungenauigkeiten durch den Gebrauch von größeren Pipetten vermieden werden. Da nämlich die benutzten Pipetten lediglich 10 ml umfassten musste die Lösung in mehreren Teilschritten angesetzt werden, was relativ fehleranfällig ist. Des weiteren müssten die Messungen häufiger durchgeführt werden, außerdem auch mit jeweils einem neuen Teil der Lösungen.

5.3 Literaturverzeichnis

1 <https://en.wikipedia.org/wiki/4-Nitrophenol>, abgerufen am **24.01.2016**

2 Götz, Eckold: *Skriptum zur Einführung in die physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.

3 *Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.