

pH-Experimente [1]

Autor: Florian KLUIBENSCHEDL

Bericht verfasst am: 3. März 2019

Versuchsdurchführung am: 04. März 2019

Gruppe, Matrikelnummer: 3, 11805747

Lehrveranstaltung: PR Allgemeine Chemie A

Institut: Allgemeine, Anorganische
und Theoretische Chemie

Assistent: Fuhrmann Gerda

Zusammenfassung

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Motivation

Säuren und Basen spielen bei der Betrachtung vieler chemischer Prozesse eine bedeutende Rolle. Wesentliche Begriffe sind dabei die Säure- bzw. Basenstärke (ausgedrückt durch pK_s und pK_b) und der pH- bzw. pOH-Wert. Um die Wirkungsweise von Säuren und Basen besser zu verstehen, ist eine Kenntniss dieser Größen unumgänglich.

1.2 Ziel des Experiments

Auf Basis der obigen Überlegungen ist das Ziel, die Eigenschaften dreier Säure-Base Systeme näher zu untersuchen. Dazu soll zunächst der pK_s von Essigsäure bestimmt werden. Mit diesem Ergebnis wird der pH-Wert einer Natriumacetat Lösung bestimmt und abschließend wird ein Essigsäure-Natriumacetat Puffer näher untersucht.

2 Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Materialien

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Geräte und Chemikalien

Geräte	Hersteller	Chemikalie	Hersteller
pH Meter		Technischer Puffer - pH = 7	
pH Messkette		Technischer Puffer - pH = 4.01	
(25.000 ± 0.045) ml Vollpipette		0.1 M Essigsäure	
(10.0 ± 0.1) ml Bürette		0.1 M Natriumacetat	
50 ml Bechergläser		0.1 M NaOH	
Magnetrührer		0.1 M HCl	
Rührfische		deionisiertes Wasser	

2.2 Kalibrierung des pH-Messgerätes

Die beiden Pufferlösungen wurden in je ein 50 ml Becherglas gefüllt. Ein Rührfischchen wurde hinzugegeben und das Becherglas auf einen Magnetrührer gestellt. Während den Messungen wurde langsam gerührt, um eine möglichst homogene Verteilung der Ionen zu ermöglichen. Das pH-Meter wurde mit den Pufferlösungen bei pH = 7 und pH = 4.01 kalibriert¹. Dabei wurde die Spannung bei den beiden bekannten pH-Werten gemessen. Bei pH = 7 wurde eine Spannung von 2 mV und bei pH = 4 von 2 mV notiert. Daraus errechnet sich für die Steigung der Kalibriergeraden $k = 2 \text{ mV/pH}$ und den Ordinatenabschnitt $d = 2 \text{ mV}$. Man erhält folgende Kalibriergerade:

$$y = k * x + d = \quad (1)$$

¹die Handhabung des pH-Meter erfolgte dabei wie in der Versuchsvorschrift beschrieben und wird deswegen nicht extra angeführt

2.3 Beschreibung der Versuchsdurchführungen

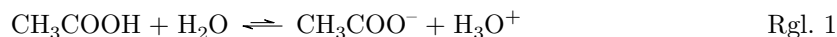
Die jeweilige Probelösung wurde in einem 50 ml Becherglas vorgelegt, ein Rührfisch hinzugegeben und das Becherglas auf einen Magnetrührer gestellt. Während den Messungen wurde langsam gerührt, wie in 2.2 beschrieben. Der pH-Wert wurde bei jedem Versuch 3 mal gemessen. Zwischen den Messungen wurde die Messkette mit deionisiertem Wasser gespült, um unerwünschten Konzentrationsveränderungen durch Fremdionen vorzubeugen. Für die pH-Messung wurde zuerst die pH-Messkette .

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Probelösungen für die pH Messungen

Experiment	Zusammensetzung der Probelösungen inkl. Mengenangabe
siehe 2.4	ca. 40 mL 0.1 M Essigsäure
siehe 2.5	ca. 40 mL 0.1 M Natriumacetat ca. 40 mL Leitungswasser aus dem Hahn ca. 40 mL deionisiertes Wasser
siehe 2.6	(I): ca. 40 mL einer Lösung von je 25.0 mL (Vollpipette) 0.1 M Essigsäure und 0.1 M Natriumacetat (II): zu (I) wurde 1 mL 0.1 M HCl zugegeben (aus einer Bürette, der Flüssigkeitsstand im Becherglas vor und nach der Zugabe wurde notiert) - pH und Temperaturmessung erfolgten erst nach starkem Rühren (für 1 min) (III): zu (II) wurden 2 mL 0.1 M NaOH zugegeben (aus einer Bürette, der Flüssigkeitsstand im Becherglas vor und nach der Zugabe wurde notiert) - pH und Temperaturmessung erfolgten erst nach starkem Rühren (für 1 min) (IV): zu ca. 40 mL deionisiertem Wasser wurde 1 mL 0.1 M HCl zugegeben (aus einer Bürette, der Flüssigkeitsstand im Becherglas vor und nach der Zugabe wurde notiert) - pH und Temperaturmessung erfolgten erst nach starkem Rühren (für 1 min) (V): zu (IV) wurden 2 mL 0.1 M NaOH zugegeben (aus einer Bürette, der Flüssigkeitsstand im Becherglas vor und nach der Zugabe wurde notiert) - pH und Temperaturmessung erfolgten erst nach starkem Rühren (für 1 min)

2.4 Bestimmung des pK_s von Essigsäure

In 1 ist die Protolysereaktion der Essigsäure dargestellt. Wie man sieht, erhöht sie die Konzentration der Hydronium-Ionen, weswegen ein pH-Wert im sauren Bereich erwartet wird. Die Messung des pH-Wertes erfolgte wie in 2.3 beschrieben.



Die Säurekonstante K_s berechnet sich wie in (2) beschrieben. c_0 ist dabei die Anfangskonzentration der Essigsäure, x die Konzentration von H_3O^+ und CH_3COO^- .

$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}}^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}}} = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad (2)$$

Wird angenommen, dass Essigsäure eine schwache Säure ist, kann x gegenüber c_0 ($c_0 \gg x$) vernachlässigt werden und es ergibt sich (3).

$$K_s \approx \frac{x^2}{c_0} \quad (3)$$

Der Protolysegrad kann mit (4) berechnet werden.

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq.}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} = \frac{x}{c_0} \quad (4)$$

2.4.1 Messergebnisse und Literaturwerte

Tabelle 3: Messdaten und daraus abgeleitete Größen

T in °C	gemessener pH-Wert	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ in M	K_s	$K_{s,\text{circa}}$	α

2.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Aus den oben angegebenen Daten errechnen sich folgende Werte: $K_s = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$), $pK_s = 3.75 \pm 0.30$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$), $\alpha = (3.75 \pm 0.30) \times 10^{-5} \%$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$), $K_{s,\text{circa}} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$), $pK_{s,\text{circa}} = 3.75 \pm 0.30$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$).

Um 500 mL einer 0.1 M Essigsäure-Lösung herzustellen werden 4.72 mL einer 60 %-igen Essigsäure ($\rho = 1.06 \text{ g mL}^{-1}$, $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60.05 \text{ g mol}^{-1}$) benötigt. Die Berechnung erfolgte dabei wie (5) und (6) in beschrieben.

$$c_{60\%} = 0.6 * \frac{\rho}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (5)$$

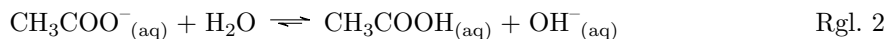
$$V_{60\%} = V_{0.1M} * \frac{c_{0.1M}}{c_{60\%}} = \frac{5}{3} * V_{0.1M} * \frac{c_{0.1M} * M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\rho} \quad (6)$$

Zur Herstellung der Lösung eignet sich z. B. eine geeichte Messpipette, mit der 4.72 mL der 60 %-igen Essigsäure entnommen und quantitativ in einen 500 mL Messkolben² transferiert werden.

²der auf dieses Volumen geeicht ist

2.5 Hydrolyse von Natriumacetat

Natriumacetat ist die konjugierte Base von Essigsäure und reagiert mit H_2O wie in 2 beschrieben. Die Messung des pH-Wertes erfolgte wie in 2.3 beschrieben.



Die entsprechende Basenkonstante K_b berechnet sich wie in 7 beschrieben ($c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$). Der Wert von K_s wurde in 2.4.1 berechnet. Durch Auflösen der quadratischen Gleichung nach x kann $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]$ berechnet werden. Daraus errechnet sich $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ und der gesuchte theoretische pH-Wert.

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]_{eq.} \cdot [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{eq.}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]_{eq.}} = \frac{x^2}{c_0 - x} = \frac{10^{-14}}{K_s} \quad (7)$$

Wird die pH-Wert Berechnung nur näherungsweise durchgeführt, wird 8 verwendet.

$$K_b \approx \frac{x^2}{c_0} \quad (8)$$

Man erhält demnach folgende theoretische Werte für den pH: $\text{pH}_{theor.} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$), $\text{pH}_{circa} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$).

Der pH-Wert von Leitungswasser wurde 20s und 2min nach Probenahme bestimmt. Bei den erneuten Messungen wurden immer neue Proben genommen. Die Messung des pH-Wertes erfolgte wie in 2.3 beschrieben.

Der pH-Wert von deionisiertem Wasser wurde 20s und 2min nach Probenahme bestimmt. Bei den erneuten Messungen wurden immer neue Proben genommen. Die Messung des pH-Wertes erfolgte wie in 2.3 beschrieben.

2.5.1 Messergebnisse und Literaturwerte

Tabelle 4: Messdaten der $\text{NaCH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}$ -Lösung

T in °C	gemessener pH-Wert	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ in M

Tabelle 5: Messdaten von Leitungswasser

$t = 20\text{ s}$	T in °C	gemessener pH-Wert	$t = 2\text{ min}$	T in °C	gemessener pH-Wert

Tabelle 6: Messdaten von deionisiertem Wasser

$t = 20\text{ s}$	T in °C	gemessener pH-Wert	$t = 2\text{ min}$	T in °C	gemessener pH-Wert

2.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Der gemessene pH-Wert der NaCH_3COO Lösung besitzt folgenden Wert: $\text{pH}_{exp.} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$). Um bessere Ergebnisse zu bekommen, ist evtl. eine exaktere Kalibrierung des pH-Meters im basischen durchzuführen.

Der gemessene pH-Wert des Leitungswassers besitzt folgenden Wert: $\text{pH} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$) nach 20 s und $\text{pH} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$) nach 2 min. Damit liegt der pH-Wert etwas im alkalischen Bereich, jedoch immer noch in dem für Trinkwasser zu empfehlenden Bereich [2]. Die Basizität könnte durch erhöhten Carbonat-Gehalt erklärt werden. CO_3^{2-} reagiert bekanntlich in wässriger Lösung als Base.

Der gemessene pH-Wert des deionisierten Wasser besitzt folgenden Wert: $\text{pH} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$) nach 20 s und $\text{pH} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =, \alpha = 0.95, N = 3$) nach 2 min. Deionisiertes Wasser besitzt keine gelösten Salz-Ionen. Die einzigen Ionen, die einen Stromfluss ermöglichen können, sind die durch Autoprotolyse entstehenden Hydronium- und Oxonium-Ionen, wobei deren Konzentration relativ gering ist (jeweils 10^{-7} M). Deionisiertes Wasser ist demnach praktisch ein Nichtleiter, was die pH-Messung mit einer pH-Messkette, bei der Strom fließt, erschwert.

Um 250 mL einer 0.1 M NaCH_3COO ³ Lösung herzustellen, werden 3.4 g benötigt. Dazu wird die entsprechende Menge auf einem Wägebepapier abgewogen und quantitativ in einen 250 mL Maßkolben transferiert. Dieser wird unter homogenisieren bis zur Marke aufgefüllt.

³ $M_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = 136.08\text{ g mol}^{-1}$

2.6 Säure/Base Puffer

Puffersysteme besitzen die Eigenschaft, den pH-Wert in einem gewissen Bereich konstant zu halten. Das bedeutet, dass sich der pH-Wert nach Zugabe einer starken Säure bzw. Base nicht erwartungsgemäß stark ändert. Puffersysteme bestehen aus einem konjugierten Säure/Base System einer schwachen Säure mit der konjugierten, starken Base bzw. einer starken Säure mit der konjugierten, schwachen Base. Wie in 2.4 bestimmt, handelt es sich bei der Essigsäure um eine schwache Säure, mit der zugehörigen starken Base CH_3COO^- . Sie kann somit ein Puffersystem bilden. Im Folgenden soll der pH-Wert eines $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ Puffers im Verhältnis 1:1 und die pH-Änderung nach Zugabe von HCl bzw. NaOH bestimmt werden. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:



Zur Berechnung des pH-Werts einer Pufferlösung vor und nach der Zugabe der Säure bzw. Base verwendet man die Henderson-Hasselbach Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]} \quad (9)$$

Es wird erwartet, dass der pH-Wert des $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (1:1) Puffers dem $\text{p}K_s$ Wert der Essigsäure entspricht (in 2.4 bestimmt). Setzt man in (9) die beiden Konzentrationen ein, ergibt sich aufgrund dem 1:1 Verhältnis der Konzentrationen $\log_{10} 1 = 0$ und damit $\text{pH} = \text{p}K_s$.

Wird 1 mL einer 0.1 M HCl hinzugegeben, errechnet sich der pH-Wert wie in (10) angegeben ($\text{p}K_s$ der Essigsäure in 2.4 bestimmt). Der Einfachheit wegen wurde mit Stoffmengen anstelle von Konzentrationen gerechnet, da sich die Volumina im Bruch sowieso kürzen.

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}} - 0.0001}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}} + 0.0001} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{0.0025 - 0.0001}{0.0025 + 0.0001} \quad (10)$$

Werden 2 mL einer 0.1 M NaOH hinzugegeben, errechnet sich der pH-Wert wie in (11) angegeben ($\text{p}K_s$ der Essigsäure in 2.4 bestimmt). Der Einfachheit wegen wurde mit Stoffmengen anstelle von Konzentrationen gerechnet, da sich die Volumina im Bruch sowieso kürzen.

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}} - 0.0001}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}} + 0.0001} = \text{p}K_s + \log_{10} \frac{0.0024 + 0.0002}{0.0026 - 0.0002} \quad (11)$$

Ist der pH-Wert eines $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ Puffers bekannt, kann mit Gleichung (12), die durch Umstellen von (9) erhalten wurde, dessen Zusammensetzung berechnet werden ($\text{p}K_s$ der Essigsäure in 2.4 bestimmt). Für $\text{pH} = 4.5$ ergibt sich $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]} =$.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \quad (12)$$

2.6.1 Messergebnisse

Tabelle 7: Messdaten des Puffersystems

T in °C	pH-Wert	T in °C	pH-Wert nach HCl Zugabe	T in °C	pH-Wert nach NaOH Zugabe

Tabelle 8: Messdaten des Wassersystems

T in °C	pH-Wert nach HCl Zugabe	T in °C	pH-Wert nach NaOH Zugabe

2.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Der pH-Wert des $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ Puffers beträgt somit: $\text{pH} = (2.90 \pm 1.00) \times 10^{-5}$ ($s =$, $\alpha = 0.95$, $N = 3$). Dieser ist nun aber gleich dem $\text{p}K_s$ der Essigsäure ($\text{p}K_s = \text{pH}$ bei 1:1 Puffer), wie bereits in 2.6 erklärt.

In Tabelle 9 werden die gemessenen pH-Werte, die in 2.6.1 präsentiert wurden mit den theoretisch berechneten Werten von 2.6 und 2.6.3 verglichen.

Tabelle 9: Vergleich der Messdaten mit den theoretischen Werten

	HCl zu Puffer	HCl und NaOH zu Puffer	HCl zu H_2O	NaOH zu H_2O
gemessen				
berechnet				

Wie zu erwarten konnte beobachtet werden, dass sich der pH-Wert vom $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ Puffer nach Zugabe von HCl bzw. NaOH nicht dramatisch ändert. Wird anstelle des Puffers H_2O verwendet und die gleiche Menge an HCl bzw. NaOH hinzugegeben, konnte eine dramatische pH-Änderung beobachtet werden. H_2O ist damit erwartungsgemäß kein Puffer.

2.6.3 Weitere pH-Wert Berechnungen

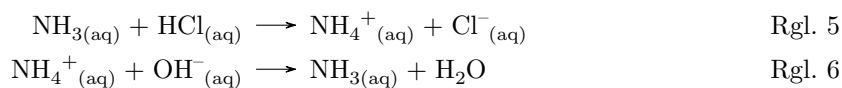
Werden zu 50 mL deionisiertem Wasser 1 mL einer 0.1 M HCl hinzugegeben, errechnet sich der pH-Wert wie in (13) angegeben.

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{0.001 * 0.1}{0.05 + 0.001} = 2.71 \quad (13)$$

Werden zu 50 mL deionisiertem Wasser 1 mL einer 0.1 M HCl und 2 mL einer 0.1 M NaOH hinzugegeben, errechnet sich der pH-Wert wie in (14) angegeben. Die Berechnung erfolgt analog dazu, wenn 1 mL einer 0.1 M NaOH hinzugegeben werden, da der Rest mit der HCl neutralisiert wird.

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} \frac{0.001 * 0.1}{0.05 + 0.001} = 11.29 \quad (14)$$

Die Reaktionsgleichungen eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Puffers⁴ mit HCl und NaOH lauten wie folgt:



⁴schwache Base mit starker konjugierter Säure

Reaktionsverzeichnis

Reaktion Rgl. 1	4
Reaktion Rgl. 2	6
Reaktion Rgl. 3	8
Reaktion Rgl. 4	8
Reaktion Rgl. 5	10
Reaktion Rgl. 6	10

Literaturverzeichnis

- [1] Wolfgang Viertl et al. *Versuchsvorschriften PR Allgemeine Chemie - Universität Innsbruck*. 2019 (siehe S. 1).
- [2] Carolin. *Der pH-Wert von Trinkwasser*. 2019. URL: <https://www.welltec-wasser.de/de/ratgeber/lesen/wie-ist-der-ph-wert-des-wassers.html> (siehe S. 7).

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1	Materialienliste, Quelle: Autor	2
2	Probelösungen für die pH Messungen, Quelle: Autor	3
3	Messdaten von 2.4 und daraus abgeleitete Größen, Quelle: Autor	4
4	Messdaten der $\text{NaCH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}$ -Lösung, Quelle: Autor	6
5	Messdaten von Leitungswasser, Quelle: Autor	7
6	Messdaten von deionisiertem Wasser, Quelle: Autor	7
7	Messdaten des Puffersystems, Quelle: Autor	9
8	Messdaten des Wassersystems, Quelle: Autor	9
9	Vergleich der Messdaten mit den theoretischen Werten, Quelle: Autor	9