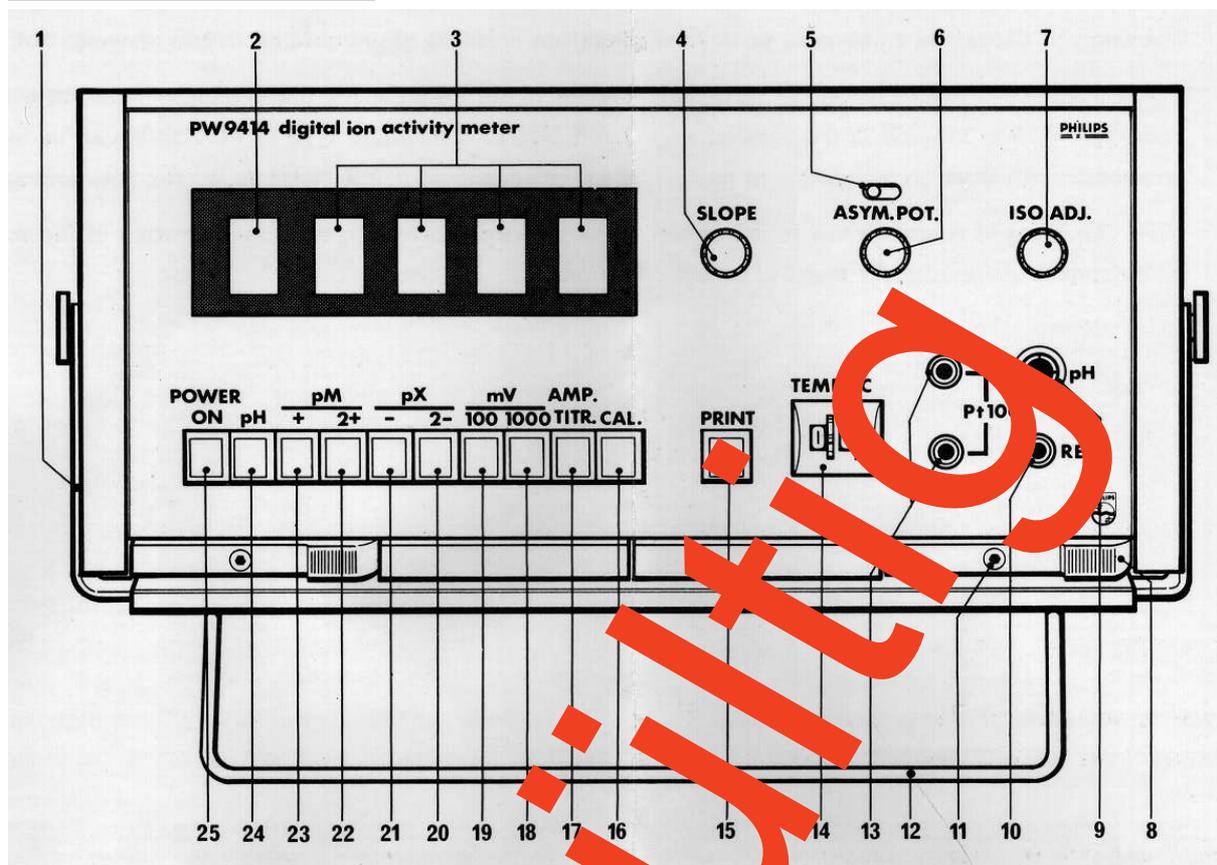


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 10																														
Thema:	pH-Gleichgewichte von Pufferlösungen																																
Aufgabenstellung:	Untersuchung der Puffereigenschaften von Essigsäure-(HAc)-Natriumacetat-(NaAc)-Gemischen																																
Material:	pH-Meter, Einstabmeßkette (Glaselektrode), Thermostat, 5 Pipetten (50, 20, 10, 1 und 0,5 ml), Messpipette (10 ml), 14 Erlenmeyerkolben (100 ml), Peleusball, Glasstab, Kleenex-Tücher																																
Substanzen:	Natriumacetat (0,1 mol/l), Essigsäure (0,1 mol/l), Salzsäure (0,1 mol/l), Pufferlösungen (pH = 3, 4, 5, 6, 7, 8), KCl-Lösung (zur Aufbewahrung der Elektrode), demin. Wasser																																
Ablauf:	<p>1: Herstellen der folgenden Lösungen:</p> <table border="1" data-bbox="954 560 2089 735"> <thead> <tr> <th>Lösung Nr.:</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> <th>7</th> <th>8</th> <th>9</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ml 0,1 m HAc</td> <td>99</td> <td>97</td> <td>91</td> <td>76</td> <td>50</td> <td>24</td> <td>9</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>ml 0,1 m NaAc</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>9</td> <td>24</td> <td>50</td> <td>76</td> <td>91</td> <td>97</td> <td>99</td> </tr> </tbody> </table> <p>2: Eichen des pH-Meters mit geeigneten Pufferlösungen (bei der Messtemperatur); dabei ist nach Möglichkeit der zu bestimmende pH-Wert durch die pH-Werte zweier Puffer einzuschließen (siehe Beiblatt)</p> <p>3: Bestimmung der pH-Werte der in 1 hergestellten Mischungen bei 25 °C mit dem so geeichten pH-Meter</p> <p>4: Zugabe von 1 ml 0,1 m HCl zu den unter 1 hergestellten Mischungen; Bestimmung der entsprechenden Änderung Δ pH</p> <p>5: nochmalige Zugabe von 1 ml 0,1 m HCl und Bestimmung der gesamten Änderung Δ pH (also nach Zugabe von 2 ml 0,1 m HCl)</p>	Lösung Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ml 0,1 m HAc	99	97	91	76	50	24	9	3	1	ml 0,1 m NaAc	1	3	9	24	50	76	91	97	99		
Lösung Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9																								
ml 0,1 m HAc	99	97	91	76	50	24	9	3	1																								
ml 0,1 m NaAc	1	3	9	24	50	76	91	97	99																								
<p>Lernziel:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eigenschaften und Funktion von Pufferlösungen - Aufbau und Funktion einer Glaselektrode 	<p>Diskussionspunkte:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vergleich des Effektes der Säurezugabe im Fall der HAc/NaAc-Gemische und im Fall von reinem Wasser - Interpretation des Verlaufs der theoretischen und der gemessenen Kurven. 	<p>Auswertung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Auftragen der pH-Werte gegen $\lg x$, wobei x das Verhältnis der Konzentrationen von Natriumacetat und Essigsäure bezeichnet - Ermittlung der Dissoziationskonstante der Essigsäure bei 25 °C aus diesem Diagramm - Auftragung der gemessenen Werte Δ pH gegen $\lg x$ - Ermittlung der theoretischen Werte für Δ pH und Vergleich mit den experimentellen - Auftragung der Differenz zwischen theoretischen und experimentellen Werten 																															

Beiblatt zu Versuch Nr. 10



Legende zur Abbildung

- | | |
|--|---|
| 1) Tragegriff | 12) Aufstell-Bügel |
| 2) "+", "-", "X"-Anzeige | 13) Anschlußbuchsen für Pt-100 |
| 3) Numerische Anzeige | 14) TEMP. °C Einstellung |
| 4) SLOPE-Einstellung | 15) PRINT - Schalter |
| 5) LOCK-Schalter | 16) CAL. - Schalter |
| 6) ASYM. POT. -Einstellung | 17) AMP. TITR. Schalter |
| 7) ISO. ADJ.-Einstellung | 18) Messbereich 1000 mV |
| 8) CHASSIS-Lock | 19) Messbereich 100 mV |
| 9) Anschlußbuchsen für Referenz-Elektrode | 20-23) Schalter für ionenselektive Elektroden |
| 10) Anschlußbuchsen für Referenz-Elektrode | 24) pH - Schalter |
| 11) Chassis-Lock-Schraube | 25) Netzschalter |

Bedienung des pH-Meters PW9414 (Philips)

- 1) Anschließen der Glaselektrode an die Buchsen "pH" und "REF"
- 2) Drücken der Tasten "pH" und "POWER ON". Alle anderen Tasten dürfen nicht gedrückt werden. Überprüfen, ob Temperaturwahlschalter auf 25 °C steht.
- 3) Eichung:
Der Knebel "ASYM.POT.LOCK" wird bis zum Anschlag nach links geschoben. Zum Eichen des entsprechenden pH-Bereiches werden drei Pufferlösungen benötigt. Der obere und untere pH-Wert werden am Gerät eingestellt, mit der mittleren Messung der Pufferlösung wird dann die Einstellung überprüft.
Beispiel: Soll im Bereich von pH 4 gemessen werden, benötigt man drei Pufferlösungen mit den pH-Werten 3, 4 und 5, die bei 25 °C thermostatisiert werden. Die Glaselektrode wird in die Pufferlösung pH 5 eingetaucht (nicht mit der Elektrode umrühren) und die Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes abgewartet (Digitalanzeige ändert sich nicht mehr). Durch Drehen des Knopfes "ASYM.POT." bringt man die Anzeige auf den Wert 5.00. Die Elektrode wird *vorsichtig* mit demineralisiertem Wasser abgespült und mit einem Kleenex-Tuch abgewischt und in Pufferlösung pH 3 getaucht. Durch Drehen des Knopfes "SLOPE" wird die Anzeige auf den Wert 3.00 gebracht. Die Elektrode wird wieder in die Pufferlösung pH 5 gebracht und durch Drehen am Knopf "ASYM.POT." eventuell nachgeregt, falls die Anzeige nicht auf der Stellung 5.00 zum Stillstand kommt. Beim Eintauchen in die Pufferlösung pH 3 wird gegebenenfalls ein Nachstellen am Knopf "SLOPE" erforderlich. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Anzeige die entsprechenden pH-Werte ohne Verstellen der Potentiometrie anzeigt. Der Hebel "LOCK" wird jetzt vorsichtig nach rechts geschoben. Das Gerät muß nach der angegebenen Eichprozedur über entsprechende Pufferlösungen die Werte 3.00, 4.00 und 5.00 anzeigen. Messgenauigkeit ± 0.01 .
- 4) Bedienung der Glaselektrode:
Die Glaselektrode wird immer in gesättigter KCl-Lösung aufbewahrt und ist vor dem Eintauchen in eine andere Lösung vorsichtig mit einem Kleenex-Tuch zu reinigen. Bei den Messungen ist die schwarze Gummischutzkappe am seitlichen oberen Ende zu entfernen, damit sich das Diffusionsgleichgewicht schneller einstellen kann. Es ist darauf zu achten, daß bei dieser Öffnung beim Messen keine KCl-Lösung austritt. Sollte sich das Gleichgewicht in den Pufferlösungen nicht innerhalb einer Minute einstellen, ist in den meisten Fällen die Membran am unteren seitlichen Ende verschmutzt oder verstopft. Wenn vorsichtiges Reiben oder Kratzen keine Abhilfe schafft, muß die Elektrode geleert und die Membran durch mehrstündiges Stehen in ca. 1 m HCl regeneriert werden. Sollte sich am unteren Ende der Elektrode eine KCl-Schicht abgeschieden haben, so kann sie vorsichtig abgerieben werden.

Theorie zu Versuch Nr.10:

pH-Gleichgewichte von Puffersystemen

Eine schwache Säure und ein Salz dieser Säure, die in Lösung nebeneinander vorliegen, bilden ein Puffersystem. (Auch Lösungen von schwachen Basen und deren Salzen sind Puffersysteme). Starke Säuren oder auch starke Basen, die man einem Puffersystem (in nicht zu großen Mengen) zusetzt, werden weitgehend abgefangen und verändern daher den pH-Wert der Lösung nur wenig. Zur quantitativen Beschreibung dieser Pufferwirkung geht man vom Dissoziationsgleichgewicht der schwachen Säure HS aus



In einer wäßrigen Lösung, die nur die schwache Säure enthält, ist deren Einwaagekonzentration

$$c_s = [\text{HS}] + [\text{S}^-] \quad (2)$$

praktisch identisch mit [HS]. Setzt man der Lösung eine starke Base in der Konzentration c_b zu, so ist wegen Elektroneutralität

$$[\text{H}^+] + c_b = [\text{S}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Wir betrachten hier nur den Fall, daß die Protonen- und die Hydroxylionen-Konzentration neben den Größen c und $[\text{S}^-]$ nicht ins Gewicht fallen. Dann ist $[\text{S}^-] \approx c_b$ und $[\text{HS}] \approx c_s - c_b$. Wenn Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten vom Zahlenwert 1 vernachlässigt werden können, läßt sich die Dissoziationskonstante durch

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^-]}{c^\ominus[\text{HS}]} = \frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus} \frac{c_b}{c_s - c_b}$$

ausdrücken, wobei $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ ist. Mißt man pH-Werte der Lösung in Abhängigkeit von c_b und trägt diese nach

$$\text{pH} = - \lg \frac{[\text{H}^+]}{c^\ominus} = \lg \left(\frac{c_b}{c_s - c_b} \right) - \lg K \quad (5)$$

gegen den Zehnerlogarithmus $\lg [c_b/(c_s - c_b)]$ auf, so erhält man einen Zahlenwert von $\lg K$ aus dem Ordinatenabschnitt, d.h für $c_b = c_s - c_b = c_s / 2$. Die durch den Basenzusatz bewirkte Änderung des pH-Wertes ergibt sich aus

$$\frac{d \text{pH}}{d c_b} = \frac{c_s}{\ln 10 c_b (c_s - c_b)} \quad (6)$$

Ihr Kehrwert, die "Pufferkapazität"

$$\frac{d c_b}{d \text{pH}} = \left(c_b - \frac{c_b^2}{c_s} \right) \ln 10 \quad (7)$$

ist ein Maß für die Stabilität des pH-Wertes der Lösung gegenüber der Zugabe von starken Basen (oder Säuren). Die Pufferkapazität hat einen Maximalwert für $c_b = c_s/2$. Alternativ kann man auch von dem in Gleichung (5) definierten Verhältnis der Konzentrationen von Salz und schwacher Säure

$$x = \frac{c_b}{c_s - c_b} \quad (8)$$

ausgehen. Umstellen von (8) ergibt

$$c_b = \frac{x}{1 + x} c_s \quad (9)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (6) ein, so erhält man die pH-Änderung bei Zusatz kleiner Säure- (oder Basen-) Mengen aus

$$d \text{pH} = \frac{(1 + x)^2}{x \ln 10} \frac{d c_b}{c_s} \quad (10)$$

Minimale pH-Änderungen ergeben sich für $x = 1$, d.h. für gleiche Konzentrationen an Salz und schwacher Säure. Zur Auswertung wird Gl. (5) wie folgt umgeschrieben: Die Konzentration c_b der Base entspricht in diesem Versuch c_{NaAc} , die Konzentrationsdifferenz $c_s - c_b$ entspricht der Konzentration der freien Säure c_{HAc} :

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c_{\text{NaAc}}}{c_{\text{HAc}}} = \text{pK} + \lg x \quad (11)$$