

Potentiometrie

Dieser Versuch wird aufgrund von Corona virtuell abgehalten,
daraus resultierende Änderungen sind rot markiert!

Bitte mindestens eine Woche vor dem Versuch den eigenen
Skype-Namen an stefan.kowarik@uni-graz.at mailen

Betreuer:

Stefan Kowarik

Raum 0010-03-0048 (3. OG)

Tel: 380 – 5464

e-mail: stefan.kowarik@uni-graz.at

Karl-Franzens-Universität Graz

WS 2020/21

Ziele des Versuchs

In diesem Versuch soll die Abhängigkeit des Dissoziationsverhaltens von Essigsäure bei zwei Temperaturen (25°C, 40°C) in Abhängigkeit von der vorgelegten Konzentration potentiometrisch untersucht werden. Das elektrochemische Potential und die Qualität der Wechselwirkungen in Essigsäurelösungen wird wesentlich von der Konzentration des dissoziierten Anteiles der Essigsäure bestimmt, eine Kenngröße, die gut über das Membranpotential einer Glaselektrode, die in solche Lösungen eingetaucht, gemessen und mit den Elektrodenkonstanten einfach in den pH Wert bzw. in die Aktivität der Protonen umgerechnet / abgelesen werden kann.

Ausgehend von konzentrationsabhängigen pH-Messdaten soll die Konzentrationsabhängigkeit der Essigsäure in Hinblick auf

- den mittleren Aktivitätskoeffizienten (γ_{\pm}),
- den Dissoziationsgrad (α)
- und die Reichweite der Coulombkräfte in Form des Debye-Radius' (R_D)

berechnet und tabellarisch sowie grafisch illustriert werden.

Insbesondere ist die Essigsäure dabei in Hinblick auf ihr Verhalten als starke bzw. schwache Säure zu klassifizieren und abzuschätzen, in welchem Konzentrationsbereich Essigsäure allenfalls als starke Säure vorliegt.

Ergänzend ist ein Vergleich von Ergebnissen bei 25°C und 40°C vorzunehmen.

Wesentliches Element des Versuches ist die Dokumentation der Genauigkeit der Messdaten und der daraus abgeleiteten Ergebnisse:

- eine Beschreibung der laborrelevanten Anteile (Strategie und Vorgangsweise bei der Herstellung der Essigsäurelösungen)
- und die Beschreibung der arithmetischen Anteile bei der Behandlung der verschiedenen x/y-Datensätze:
 - falls erforderlich, Linearisierung der x/y-Datensätze
 - Berechnung der Koeffizienten (Ordinatenabschnitt, Steigung) des vorliegenden / erstellten linearen Zusammenhanges nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate und daraus die Berechnung von Mittelwerten (\bar{y}) zu den ursprünglichen y-Werten
 - Berechnung der Standardabweichung für die Mittelwerte
 - falls erforderlich, Rückrechnung der Mittelwerte und der Standardabweichung in den Ausgangsraum
 - Darstellung der Ergebnisse als Funktion der ursprünglichen x/y-Werte, der durch lineare Regression erhaltenen x/\bar{y} -Werte und der zugehörigen Standardabweichungen

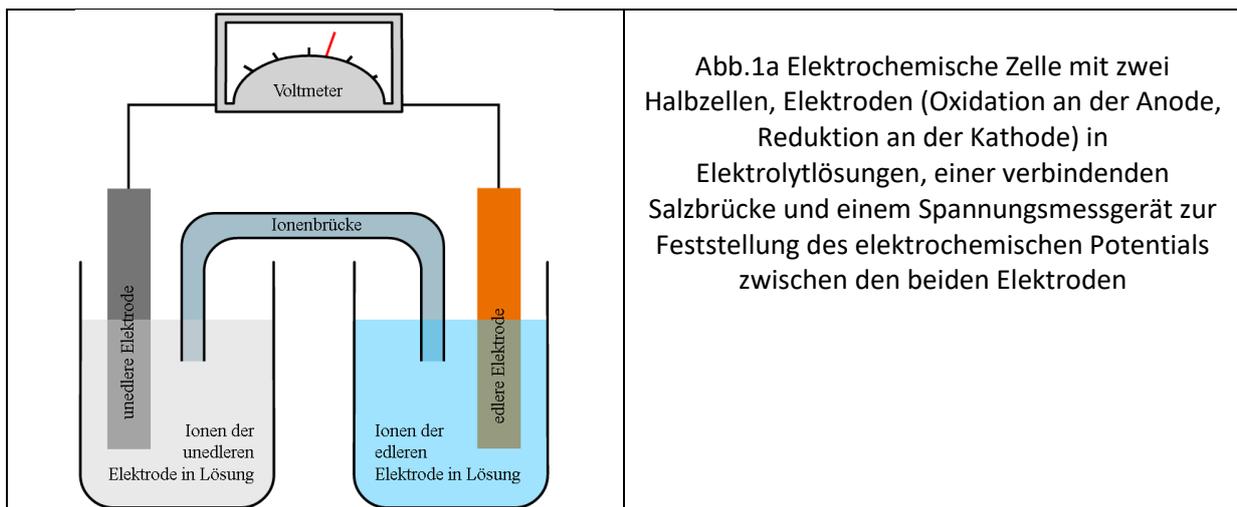
2. Grundlagen

Atkins & de Paula, Physikalische Chemie, Kapitel 11

Eine potentiometrische Messung ist eine leistungsfähige Methode, um kleine Stoffkonzentrationen in einem Lösungsmittel zu bestimmen. Dabei wird die elektromotorische Kraft (E) einer elektrochemischen Zelle (Gl.1a) bestimmt, wobei im besonderen Fall einer Glaselektrode keine RedOx-Reaktion in einer Halbzelle, sondern der Konzentrationsunterschied zwischen Membran-Innenschicht und -Außenschicht (Gl.1b) im Vergleich mit einer Referenzelektrode zum Aufbau des Potentials beiträgt.

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{Ox_A Red_K}{Red_A Ox_K} \right] \quad \text{Gl.1a}$$

$$E_{\text{Glaselektrode}} = E^* - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{H^+_{\text{Pufferlösung, innen}}}{H^+_{\text{Messlösung, aussen}}} \right] \quad \text{Gl.1b}$$



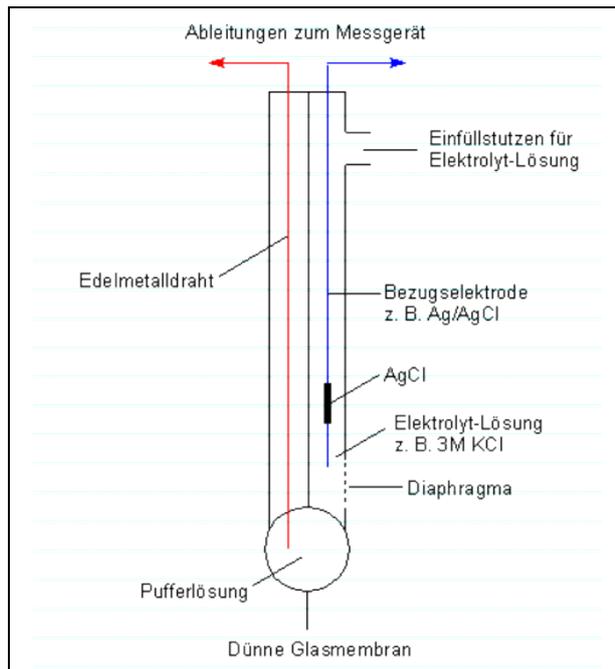


Abb.1b Schema einer Glaselektrode zur pH Messung in wässrigen Lösungen.

Die Membran einer Glaselektrode, polyanionisches Silikat, kann an der Grenzfläche zur Messlösung Kationen, z.B. Protonen H_3O^+ , adsorbieren. Durch diese Protonen wird die Ladungsdichte der anionischen Silikatgrenzschicht verringert und damit das der Messlösung zugewandte Membranpotential im Vergleich zum innenliegenden Membranpotential (in Kontakt mit einer Pufferlösung) verändert. Dieses $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -abhängige Potential (Halbzelle) wird von einer Messelektrode abgenommen und aus der Differenz mit dem Potential einer Referenzelektrode (einer möglichst stabilen Referenz(halb)zelle zur Potentialdifferenz dieser elektrochemischen Zelle zusammengefasst

Abhängig von den Rahmenbedingungen und der Konzentration dissoziiert wässrig gelöste Essigsäure zu Protonen und Acetat-Anionen (Abb.2). Diese dissoziierten Anteile sind dann als Elektrolyt wirksam.

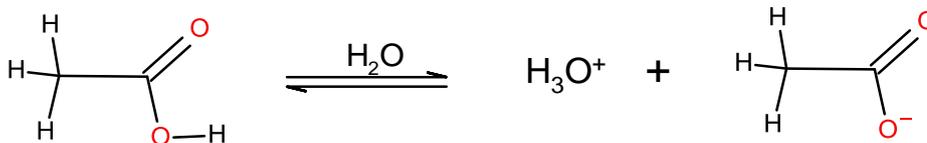


Abb.2 Dissoziation von Essigsäure

Die **Konzentration** (c) einer Elektrolytlösung bzw. deren **elektrochemisches Potential** (μ) hängt mit der **Aktivität** (a) über den **mittleren Aktivitätskoeffizienten** γ_{\pm} (oft auch einfach γ) nach Gl.2a zusammen, wobei μ^* den Bezug zum Standardzustand darstellt.

$$a_i = \gamma_i \frac{\mu_i}{\mu^*} \quad \square \quad a_i = \gamma_i c_i \quad \square \quad c_i = \frac{\mu_i}{\mu^*} \quad \text{Gl.2a}$$

Für die Untersuchung der Essigsäure kann nach Gl.2b γ_{\pm} und der **Dissoziationsgrad** α jeder Lösung aus der experimentell festgestellten Protonen-Aktivität a (gemessener pH Wert) und der vorgelegten **Konzentration** (c) der Essigsäure berechnet werden

$$\gamma_{\pm} = \frac{a}{c} \quad \rightarrow \quad \alpha [\%] = \frac{a}{c} \cdot 100 \quad \text{Gl.2b}$$

Bei Materialien wie der Essigsäure hängt die Reichweitigkeit von Coulombkräften wesentlich vom Dissoziationsgrad, und damit den elektrolytisch wirksamen Anteilen ab. Für die Bestimmung der jeweiligen Reichweitigkeit von Coulombkräften in den Essigsäurelösungen soll für die Elektrolytkonzentration (c) die jeweils vorliegende Aktivität (a) nach Gl.3 zur Berechnung der **Ionenstärke** (I) eingesetzt werden

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{Gl.3}$$

um damit und mit anderen Konstanten (Gl.4.b) den **Debye-Radius (r_D)**, die Entfernung vom Ion, bei der die ursprünglichen Coulombkräfte auf den 1/e-fachen (e=2.71828) Wert abgenommen haben, zu berechnen (Gl.4a).

$$r_D^2 = \frac{\epsilon_{LM} RT}{2\rho F^2 I} \quad \text{Gl.4a}$$

z: Anzahl der Ladungen

T: Temperatur in Kelvin: 25°C= 298.15 K, 40°C = 313.15 K

R: Gaskonstante: 8.3145 [J / (mol K)]

ρ_{LM} : Dichte des Lösungsmittels (H₂O → 0.997 g/mL bei 25°C, 0.992 g/mL bei 40°C)

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums = 8.854·10⁻¹² [A s V⁻¹ m⁻¹] Gl.4b

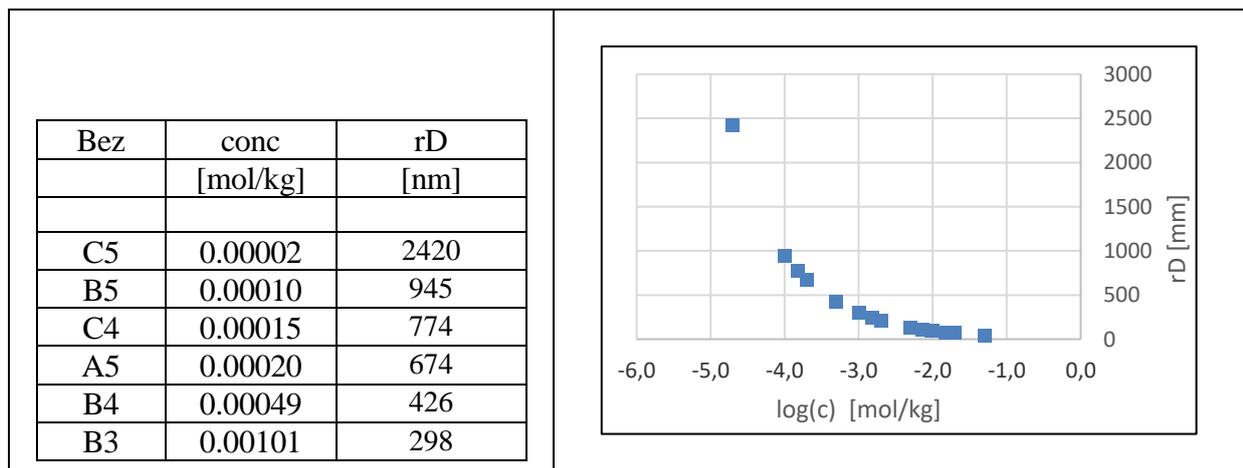
ϵ_{H_2O} : 78.5, ϵ_r : relative DK → $\epsilon_r = \frac{\epsilon_{LM}}{\epsilon_0}$

$$F = e N_A \quad [C \text{ mol}^{-1} \equiv A \text{ s mol}^{-1}]$$

$$96\,490 = 1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}$$

3a. Genauigkeit von Messdaten und Ergebnissen

Die Genauigkeit von Messdaten und Ergebnissen, die als x/y-Datensätze, beispielsweise Tab.1, Abb.3, kann mit dem Verfahren 'Lineare Regression mit Least Squares' erarbeitet werden. Voraussetzung dafür: ein linearer x/y-Datensatz.



C3	0.00151	243
A4	0.00200	211
B2	0.00500	134
C2	0.00718	112
A3	0.00964	96
B1	0.00999	95
C1	0.01489	77
A2	0.01993	67
A1	0.05001	42

Tab.1 Abhängigkeit des Debye Radius R_D von der Essigsäurekonzentration bei 40°C

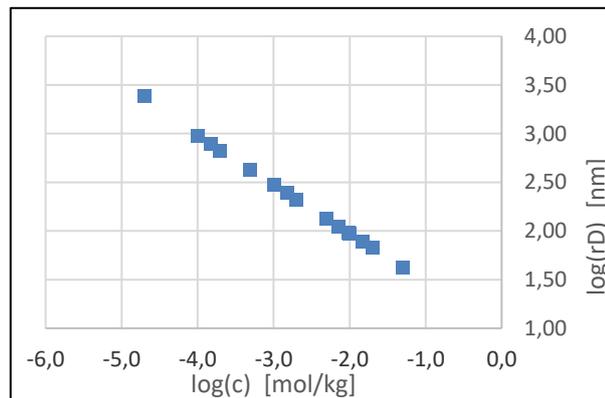


Abb.3 Einfache und doppelt logarithmische Darstellung der Daten aus Tab.1

Um dieses Verfahren berechtigterweise zum Einsatz zu bringen, muss im vorliegenden Beispiel der Datensatz (Tab.1) dazu zunächst linearisiert werden: hier beispielsweise durch Logarithmieren der x- und der y-Werte (Abb.3).

Damit können die Koeffizienten des linearisierten Zusammenhanges (Steigung und Ordinatenabschnitt) nach dem LSQ-Verfahren berechnet werden und mit diesen Mittelwerte für die ursprünglichen y-Werte berechnet werden (Atkins, de Paula, Physikalische Chemie, Kapitel 0; Excel Funktion RGP). Mit diesen Koeffizienten können nicht nur die Mittelwerte ($\lg(\bar{R}_D)$) zu den ursprünglichen $\lg(R_D)$ -Werten, sondern auch der Abstand $\lg(R_D) - \lg(\bar{R}_D)$ dieser Mittelwerte zu den ursprünglichen Werten, die Residuen, und in weiterer Folge, die Standardabweichung der Residuen als $\sqrt{\frac{(\lg(R_D) - \lg(\bar{R}_D))^2}{n-1}}$ (Excel Funktion: stabw.s) als Stichproben eines unvollständigen Datensatzes berechnet werden (Abb.4a. 4b, Tab.2).

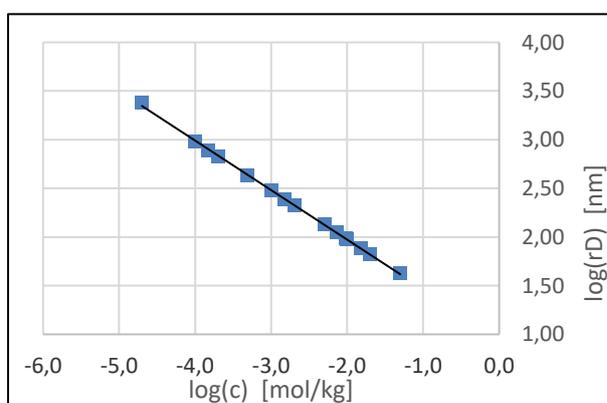
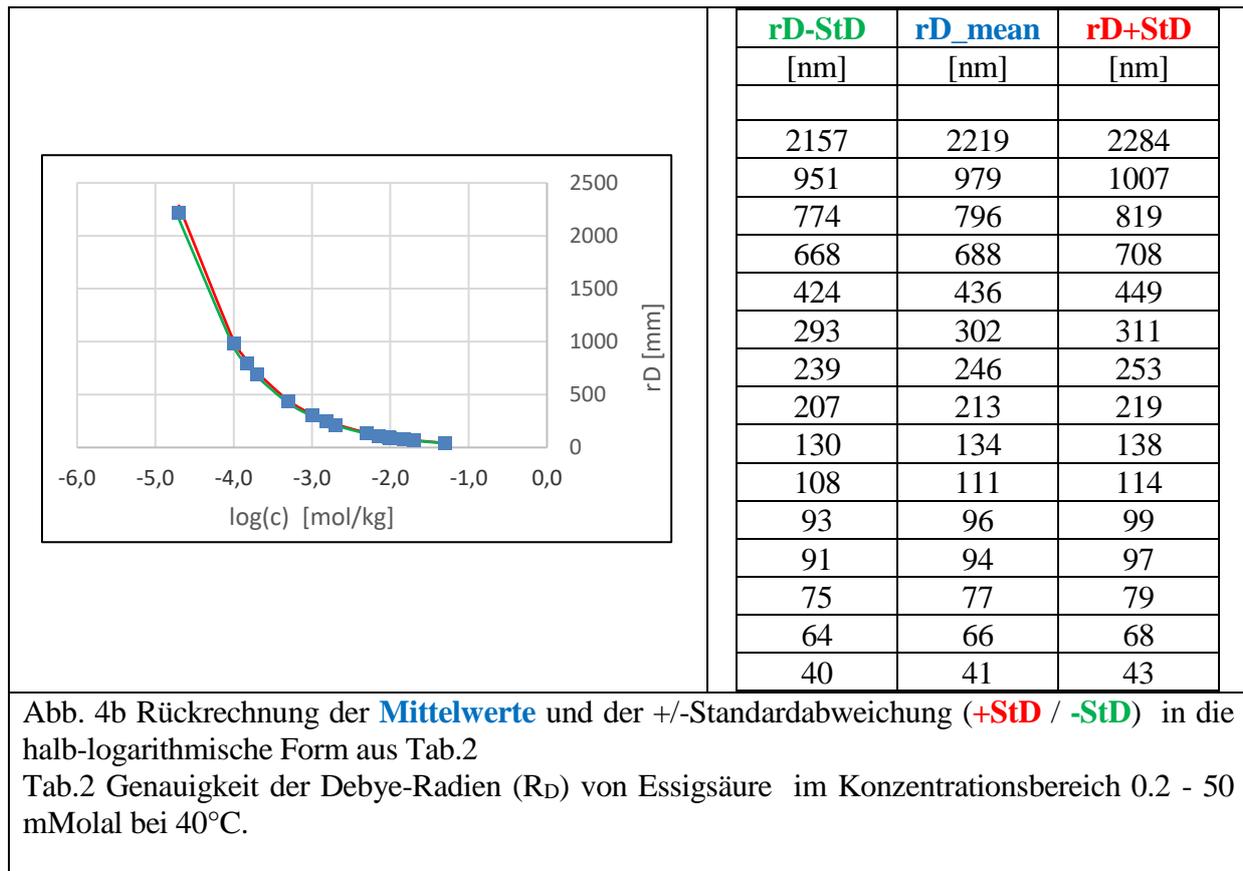


Abb.4a
LSQ-Verfahren zur Berechnung von
Steigung: $b = -0.50876$
Ordinatenabschnitt: $a = 0.95554$

Mittelwerte $\bar{y} = a + bx$
Residuen: $res = y - \bar{y}$
Standardabweichung des Mittelwertes

$$\sqrt{\frac{(y - \bar{y})^2}{n-1}} = 0.0124716$$



3b. Vergleich von Funktionen auf Basis 'x/y-Datensätze'

Funktionen mit dem gleichen x-Wertebereich können auf einfache Weise durch Quotientenbildung und Umrechnung dieser Quotienten in Prozente verglichen werden.

rD-StD	rD_mean 25°	rD+StD
[nm]	[nm]	[nm]
2148	2209	2272
952	979	1007
750	772	794
654	673	692
413	425	437
296	304	313
242	249	256
209	215	221
131	135	139
107	110	113
93	95	98
92	95	98
76	78	80
65	67	69
41	42	43

Tab.3a Konzentrationsabhängigkeit des Debye Radius R_D von Essigsäure bei 25°C

rD-StD	rD_mean 40°	rD+StD
[nm]	[nm]	[nm]
2144	2194	2245
952	974	996
751	768	786
654	670	685
414	424	433
296	303	310
243	248	254
210	215	220
132	135	138
107	110	113
93	95	97
93	95	97
76	78	80
65	67	68
41	42	43

Tab.3b Konzentrationsabhängigkeit des Debye Radius R_D von Essigsäure bei 40°C

lg(conc)	X = rD(40°/25°)	(X-1.0)*100
[mol/kg]	[]	[%]
-4.699	0.9931	-0.687
-4.000	0.9946	-0.540
-3.796	0.9950	-0.497
-3.678	0.9953	-0.472
-3.284	0.9961	-0.389
-2.996	0.9967	-0.328
-2.824	0.9971	-0.292
-2.699	0.9973	-0.266
-2.299	0.9982	-0.181
-2.124	0.9986	-0.144
-1.998	0.9988	-0.118
-1.997	0.9988	-0.117
-1.825	0.9992	-0.081
-1.696	0.9995	-0.054
-1.298	1.0003	0.031

Tab.3c Quotient $R_D(40^\circ) / R_D(25^\circ)$;
Unterschied $R_D(40^\circ)$ zu $R_D(25^\circ)$ in %

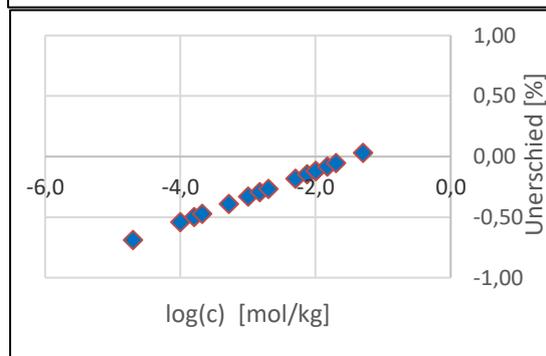
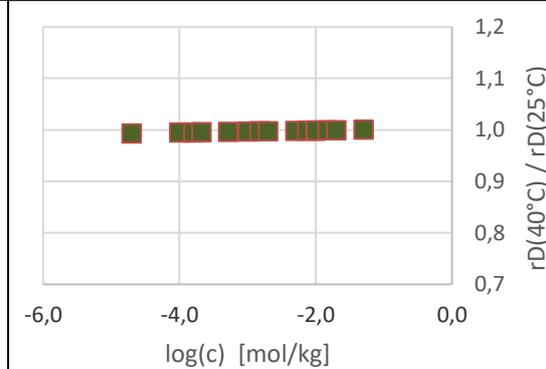


Abb.5a Quotient: $R_D(40^\circ) / R_D(25^\circ)$
Abb.5b Unterschied $R_D(40^\circ)$ zu $R_D(25^\circ)$ in %

4. Aufgabenstellung

Alle Tätigkeiten sind in einem **aufliegenden Laborbuch** zu dokumentieren.
Diese Eintragungen sind von einem Betreuer am Ende des Versuches abzunehmen.
Für die Erstellung des Arbeitsberichtes ist davon eine Kopie anzufertigen.

Für die Untersuchungen sind, ausgehend von einer bereitgestellten 0.5 molalen Stammlösung, **15 Lösungen** mit Konzentrationen zwischen 0.1–50 mMolal herzustellen. Die Lösungen sind dabei in drei 5er-Gruppen (A, B, C) herzustellen und die Daten der Herstellung für jede Lösung zu dokumentieren:

- A: im Bereich 50.0–1.0 mMolal
- B: im Bereich 10.0–0.2 mMolal
- C: im Bereich 1.0–0.1 mMolal

Die pH-Wert-Bestimmung der Lösungen ist bei **25°C** und bei **40°C** durchzuführen

Der Versuch wird besprochen und Messdaten werden zur Verfügung gestellt.

Für die Erarbeitung der eingangs angeführten Ziele des Experimentes ist von jeder Arbeitsgruppe ein **Arbeitsbericht** mit folgender Struktur zu verfassen:

1. **Titel / Header des Arbeitsberichtes + Bearbeiter mit Kontaktdaten**
2. **Abstract** → Frontseite: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zu den Punkten des Arbeitsauftrages in einem Absatz.
3. (punktuelle) **Formulierung des Arbeitsauftrages**
4. **Allgemeiner Hintergrund zum Arbeitsauftrag und der Methodik zur Bearbeitung des Auftrages** → belegt mit nummerierten Literaturhinweisen (Liste am Ende des Arbeitsberichtes: 8. Literatur)
5. **Dokumentation von**
 - a. **Material: Spezifikationen der Essigsäure, Beschreibung der bereiteten Probenlösungen**
 - b. **Instrumenten, Geräten für die Durchführung der Messungen**
 - c. **Methoden:** z.B., die Vorgangsweise, wie die Genauigkeit der Daten ausgewiesen wird
6. **Beschreibung der Messdaten und davon abgeleiteter Ergebnisse mit Text, Tabellen und (repräsentativen) grafischen Darstellungen** (dazu sind sowohl Formeln, Abbildungen als auch Tabellen zu nummerieren)
 - a. **Genauigkeit:** ursprünglicher Wert (z.B. Messwert), Mittelwert (aufgrund eines Verfahrens), Standardabweichung des Mittelwertes
 - b. **Vergleich ausgewählter Ergebnisse bei den zwei untersuchten Temperaturen**
7. **Zusammenfassung: ein Absatz zu jedem Punkt des Arbeitsauftrages + allfällige Perspektiven**
8. **Literatur**

Der Arbeitsbericht ist als pdf file zusammen mit den Berechnungs (Excel / Python)-Unterlagen an stefan.kowarik@uni-graz.at zu senden.