

8 Zuren en basen

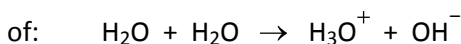
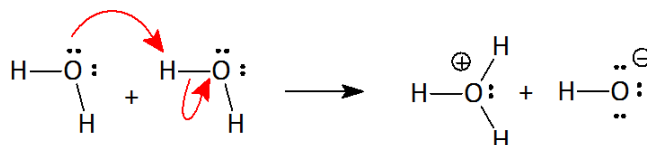


#1

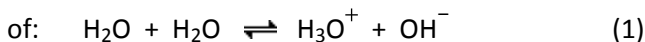
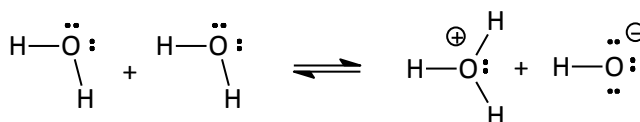
We onderzoeken het geleidingsvermogen van zuiver water met de testlamp. We meten de geleiding opnieuw, maar dit keer met een zeer gevoelige geleidingssensor.

1 Waterconstante

Zuiver water geleidt de elektrische stroom in zeer kleine mate. Er zijn dus ionen aanwezig, maar in zeer kleine concentraties. Die kunnen enkel ontstaan zijn door een reactie tussen de watermoleculen onderling.



Vermits de concentratie van de ionen zeer klein is (zeer kleine geleiding) hebben we duidelijk te maken met een evenwichtsreactie, waarbij het evenwicht zeer ver naar links ligt.



In dit evenwicht is H_2O tegelijkertijd reagens en oplosmiddel. In dat geval is de relatieve activiteit ervan gelijk aan 1 en wordt de evenwichtsconstante van bovenstaand evenwicht dus als volgt geschreven:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ev}} \times [\text{OH}^-]_{\text{ev}} \quad (2)$$

K_w noemen we de **waterconstante**.

Evenwicht (1) kunnen we eenvoudiger als volgt schrijven:



Uitdrukking (2) wordt dan ook eenvoudiger:

$$K_w = [\text{H}^+]_{\text{ev}} \times [\text{OH}^-]_{\text{ev}} \quad (4)$$

Er is trouwens geen enkel waardeverschil tussen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $[\text{H}^+]$, zodat we vanaf nu steeds $[\text{H}^+]$ zullen gebruiken.

Deze evenwichtsconstante is dus zeer klein. Nauwkeurige metingen leveren voor K_w een waarde van 10^{-14} op (bij 25°C).

$$K_w = 10^{-14}$$

Vermits in reactie (3) beide ionen in gelijke mate ontstaan, geldt in zuiver water: $[H^+]_{ev} = [OH^-]_{ev}$ en, vermits het product van beide concentraties gelijk is aan 10^{-14} :

$$[H^+]_{ev} = [OH^-]_{ev} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5)$$

In waterige oplossingen zal dus steeds voldaan zijn aan volgende voorwaarde: $[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$ (bij 25°C).

2 pH en pOH

Door Sørensen werd het begrip zuurheidsgraad of pH ingevoerd:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+] \quad (6)$$

en, naar analogie hiermee, werd later ook pOH ingevoerd:

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] \quad (7)$$

Dit betekent dus dat in zuiver water geldt:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Elke oplossing waarin $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L noemen we een **neutrale oplossing**. De pH ervan is 7.

Is om één of andere reden $[H^+] > [OH^-]$, dan noemen we de oplossing een **zure oplossing**. De pH is dan kleiner dan 7.

In het andere geval waarin $[H^+] < [OH^-]$ spreken we van een **basische of alkalische oplossing**. De pH ervan is groter dan 7.

Uit de betrekking $K_w = [H^+]_{ev} \times [OH^-]_{ev} = 10^{-14}$ volgt:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (8)$$

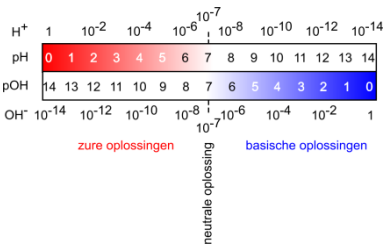


1 Vul in.

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
		2,4	
			3,8
$1,8 \cdot 10^{-9}$ mol/L			
	$8,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L		

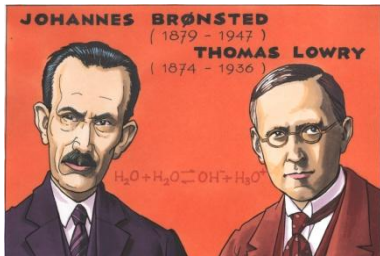


Afb. 1 – Søren Sørensen



Afb. 2

Een H-atoom bevat één proton in de kern en één elektron in de mantel. Nemen we het elektron weg dan krijgen we een H^+ -ion: dit is dus een **proton**.



Afb. 3 – Johannes Brønsted en Thomas Lowry publiceerden ongeveer gelijktijdig een nieuwe visie op zuren en basen

3 Brønstedzuur – Brønstedbase

Een brønstedzuur bestaat uit deeltjes die een proton kunnen afgeven. Een zuur is dus een protodonator.
Een brønstedbase bestaat uit deeltjes die een proton kunnen opnemen. Een base is dus een protonacceptor.

Voorbeelden

Zuur		Base	
HCl	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	NaOH	$\text{NaOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
HSO_4^-	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	Cl^-	$\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCl}$

Met elk zuur A correspondeert een base B: de geconjugeerde base.

$$\text{B} = \text{A} - \text{H}^+$$

Met elke base B correspondeert een zuur A: het geconjugeerde zuur.

$$\text{A} = \text{B} + \text{H}^+$$

Voorbeelden

Zuur A	Geconjugeerde base B	Base B	Geconjugeerd zuur A
HCl	Cl^-	NH_3	NH_4^+
H_2SO_4	HSO_4^-	NaOH	$\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$
HSO_4^-	SO_4^{2-}	Cl^-	HCl



2 Vul in:

Zuur	Geconjugeerde base	Base	Geconjugeerd zuur
HNO_3		K^+	
NH_4^+		H_2O	
H_2O		CO_3^{2-}	
H_2S		HCO_3^-	
HClO_4		S^{2-}	

4 Protolyse



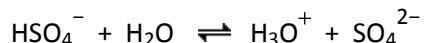
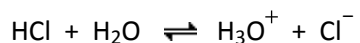
#2

We onderzoeken zuiver water en zuiver azijnzuur (ijsazijn) met de testlamp. We voegen beide vloeistoffen samen en onderzoeken het mengsel opnieuw met de testlamp.

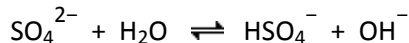
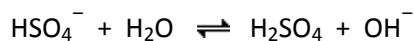
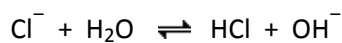
Een zuur kan slechts een proton afgeven als er een ander deeltje aanwezig is dat dit proton wil opnemen.
 Een base kan slechts een proton opnemen als er een ander deeltje aanwezig is dat dit proton wil afgeven.
 In de meeste gevallen vervult water deze rol.

Voorbeelden

Zuren

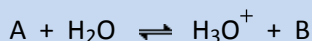


Basen

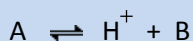


De reactie tussen een zuur/base en water, waarbij een proton wordt uitgewisseld, noemt men de protolysereactie van het zuur/de base.

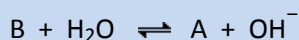
Protolysereactie van een zuur A



Bovenstaand reactie-evenwicht kan ook eenvoudiger geschreven worden:



Protolysereactie van een base B



Afb. 4



3 Schrijf de protolysereactie van volgende zuren:



4 Schrijf de protolysereactie van volgende basen:



5 Zuurconstante – Baseconstante



#3

We vergelijken de geleidbaarheid van:

HCl 0,1 mol/L

HAc 0,1 mol/L

NaOH 0,1 mol/L

NH₃ 0,1 mol/L

Bij een sterk zuur geven praktisch alle moleculen een proton af.

Bij een zwak zuur geven slechts een klein aantal moleculen een proton

af.

Bij een sterke base nemen praktisch alle moleculen een proton op.

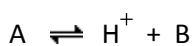
Bij een zwakke base nemen slechts een klein aantal moleculen een proton op.

Niet alle zuren vertonen dus dezelfde neiging om protonen af te geven en niet alle basen vertonen dezelfde neiging om protonen op te nemen. Het verschil kunnen we verklaren door een verschil in de ligging van het protolyse-evenwicht, door een verschil in waarde van de bijhorende evenwichtsconstante. Deze evenwichtsconstante noemen we de **zuurconstante K_z / baseconstante K_b** .

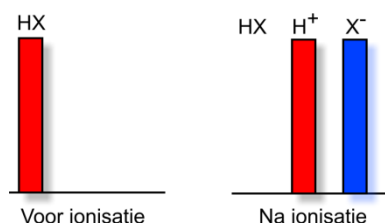
Protolyse reactie van een zuur A



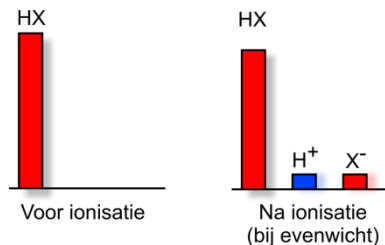
$$K_z = \frac{[H_3O^+]_{ev} \times B_{ev}}{A_{ev}}$$



$$K_z = \frac{[H^+]_{ev} \times B_{ev}}{A_{ev}} \quad (9)$$



Ionisatie van een sterk zuur
Afb. 5



Ionisatie van een zwak zuur
Afb. 6

Sterk zuur (Afb. 5)

Evenwicht ligt rechts.

Praktisch alle moleculen geven H^+ af.

$$K_z \gg 1 \text{ of } K_z > 10^3$$

Zwak zuur (Afb. 6)

Evenwicht ligt links.

Slechts weinig moleculen geven H^+ af.

$$K_z \ll 1 \text{ of } K_z < 10^{-3}$$

Protolyse reactie van een base B



$$K_b = \frac{A_{ev} \times [OH^-]_{ev}}{B_{ev}} \quad (10)$$

Sterke base

Evenwicht ligt rechts.

Praktisch alle moleculen nemen H^+ op.

$$K_b \gg 1 \text{ of } K_b > 10^3$$

Zwakke base

Evenwicht ligt links.

Slechts weinig moleculen nemen H^+ op.

$$K_b \ll 1 \text{ of } K_b < 10^{-3}$$

Bij deze omschrijving van zuren en basen als zijnde sterk of zwak, valt het misschien op dat er een aantal zuren/basen uit de boot vallen, n.l. die zuren/basen waarvoor $10^{-3} < K_z/K_b < 10^3$. In verband hiermee kan echter opgemerkt worden dat:

- het gaat om een zeer beperkt aantal minder voorkomende zuren/basen,

- de fout die we maken door ze te beschouwen als sterk/zwak zeer klein is (zie later).

6 pK_z - pK_b

Naar analogie met pH en pOH werd ook pK ingevoerd.

$$pK_z = -\log K_z \quad (11)$$

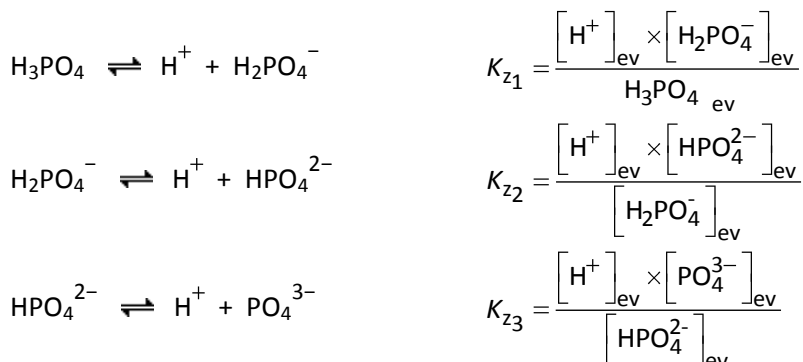
$$pK_b = -\log K_b \quad (12)$$

$$pK_w = -\log K_w = 14 \quad (13)$$

	pK_z	K_z	Zuur	Base	K_b	pK_b	
sterke zuren	< -3	> 10^3	HI	I^-	< 10^{-14}	> 14	basen zwakker dan water
			HClO ₄	ClO_4^-			
			HBr	Br^-			
			HCl	Cl^-			
			H ₂ SO ₄	HSO_4^-			
			HNO ₃	NO_3^-			
zwakke zuren	1,3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	(HCOO) ₂	$HC_2O_4^-$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7	zwakke basen
	1,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$	H ₂ SO ₃	HSO_3^-	$6,6 \cdot 10^{-13}$	12,2	
	1,9	$1,25 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$8,0 \cdot 10^{-13}$	12,1	
	2,1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	H ₃ PO ₄	$H_2PO_4^-$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,9	
	3,35	$4,6 \cdot 10^{-4}$	HNO ₂	NO_2^-	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,65	
	3,45	$3,5 \cdot 10^{-4}$	HF	F^-	$2,8 \cdot 10^{-11}$	10,55	
	3,75	$1,8 \cdot 10^{-4}$	HCOOH	$HCOO^-$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25	
	4,2	$6,3 \cdot 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COOH	$C_6H_5COO^-$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8	
	4,3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7	
	4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COOH	CH_3COO^-	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25	
	4,85	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$Al^{3+}(H_2O)_6$	$Al^{3+}(H_2O)_5OH^-$	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15	
	6,35	$4,3 \cdot 10^{-7}$	H ₂ CO ₃	HCO_3^-	$2,3 \cdot 10^{-8}$	7,65	
	7,05	$9,1 \cdot 10^{-8}$	H ₂ S	HS^-	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,95	
	7,20	$6,3 \cdot 10^{-8}$	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80	
	7,21	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79	
	7,5	$3,2 \cdot 10^{-8}$	HClO	ClO^-	$3,1 \cdot 10^{-7}$	6,5	
	9,25	$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ ⁺	NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75	
	9,3	$4,9 \cdot 10^{-10}$	HCN	CN^-	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	
	10,25	$5,6 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	
	12,60	$2,5 \cdot 10^{-13}$	Ca ²⁺ .aq	Ca(OH) ⁺ .aq	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40	
	12,65	$2,2 \cdot 10^{-13}$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$4,5 \cdot 10^{-2}$	1,35	
	12,95	$1,1 \cdot 10^{-13}$	HS ⁻	S ²⁻	$9,1 \cdot 10^{-2}$	1,05	
	13,40	$4,0 \cdot 10^{-14}$	Ba ²⁺ .aq	Ba(OH) ⁺ .aq	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60	
zuren zwakker dan water	> 14	< 10^{-14}	Na ⁺ .aq	NaOH	> 10^3	< -3	sterke basen
			K ⁺ .aq	KOH			
			Ca(OH) ⁺ .aq	Ca(OH) ₂			
			Ba(OH) ⁺ .aq	Ba(OH) ₂			
			OH ⁻	O ²⁻			

7 Meerbasische zuren

Meerbasische zuren kunnen meer dan één proton afsplitsen. Dit gebeurt in stappen. De ligging van het evenwicht verschilt voor elke stap: bij de eerste stap ligt het evenwicht het meest rechts, bij de laatste stap ligt het evenwicht het minst rechts. Bij elke stap hoort met andere woorden een zuurconstante.



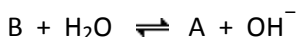
8 Water als amfolyt

Bij oplossen van een zuur in water gebeurt volgende protolysereactie:



Het zuur A geeft protonen af en het water neemt die protonen op. Het **water** gedraagt zich hier als een **base**.

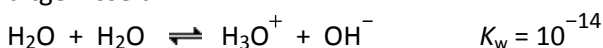
Bij oplossen van een base in water gebeurt volgende protolysereactie:



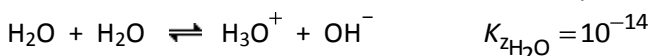
De base B neemt protonen op en het water geeft die protonen af. Het **water** gedraagt zich hier als een **zuur**.

Een amfolyt is een deeltje dat zowel protonen kan opnemen als afgeven, afhankelijk van de omstandigheden.
Water is een amfolyt.

Dit betekent ook dat in water **autoprotolyse** plaatsvindt: twee watermoleculen reageren met elkaar (zie §1) en daarbij wordt een proton uitgewisseld:



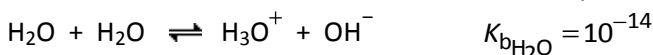
Deze reactie kan ook beschouwd worden als de protolyse van het zuur H_2O :



Protolyse van water als zuur

Water is een zeer zwak zuur.

Deze reactie kan ook beschouwd worden als de protolyse van de base H_2O :

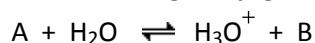


Protolyse van water als base

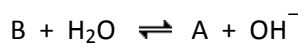
Water is een zeer zwakke base.

9 Verband tussen K_z van een zuur en K_b van de geconjugeerde base

Stel dat B de geconjugeerde base is van het zuur A.



$$K_{zA} = \frac{[H_3O^+]_{ev} \times [B]_{ev}}{[A]_{ev}}$$



$$K_{bB} = \frac{[A]_{ev} \times [OH^-]_{ev}}{[B]_{ev}}$$

Het verband K_z en K_b kunnen we als volgt afleiden:

$$K_{zA} \times K_{bB} = \frac{[H_3O^+]_{ev} \times [B]_{ev}}{[A]_{ev}} \cdot \frac{[A]_{ev} \times [OH^-]_{ev}}{[B]_{ev}} = [H_3O^+]_{ev} \times [OH^-]_{ev} = K_w = 10^{-14}$$

We kunnen dus ook bewijzen dat:

$$pK_{zA} + pK_{bB} = pK_w = 14$$

$$K_{zA} \cdot K_{bB} = K_w = 10^{-14} \quad (14)$$

$$pK_{zA} + pK_{bB} = pK_w = 14 \quad (15)$$

Met een sterk zuur ($K_z > 10^3$) correspondeert een zwakke base, zwakker dan water ($K_b < 10^{-17}$).

Met een sterke base ($K_b > 10^3$) correspondeert een zwak zuur, zwakker dan water ($K_z < 10^{-17}$).

Met een zwak zuur, sterker dan water ($10^{-14} < K_z < 10^{-3}$) correspondeert een zwakke base, sterker dan water ($10^{-11} < K_b < 1$).

Met een zwakke base, sterker dan water ($10^{-14} < K_b < 10^{-3}$) correspondeert een zwak zuur, sterker dan water ($10^{-11} < K_z < 1$).



5 Vul in.

Geconj. zuur	K_z	pK_z	pK_b	K_b	Geconj. base
H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$				
HPO_4^{2-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$				
HCl					
					NaOH
				$1,8 \cdot 10^{-5}$	NH ₃

10 pH van oplossingen van zuren en basen

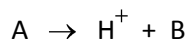
Belangrijke opmerking

Vanaf hier bedoelen we met [...] de concentratie bij evenwicht [...]ev.

De beginconcentratie wordt voorgesteld door c_o .

10.1 Sterk zuur

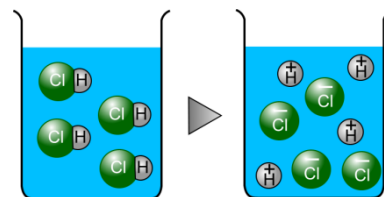
Veronderstel dat A een sterk zuur is:



Het evenwicht ligt volledig rechts. Het is dus een aflopende reactie.

Dit betekent dat:

$$[H^+] = c_{oA}$$



Afb. 7 – Bij oplossen van een sterk zuur in water splitsen alle moleculen een proton af

en dus dat

$$\text{pH}_{\text{sterk zuur}} = -\log c_{\text{sterk zuur}} \quad (16)$$

2 Zwak zuur

Veronderstel dat A een zwak zuur is:



Hier gebruiken we een evenwichtspijl: het is immers geen aflopende reactie, integendeel!

Telkens een zuurdeeltje een proton afsplitst ontstaat er ook een B-deeltje:

$$[H^+] = [B].$$

Bij een zwak zuur zijn er slechts weinig deeltjes die een proton afgeven; de meeste doen dat dus niet. Bijgevolg kunnen we stellen dat: $A \approx c_{oA}$

Dus:

$$K_{zA} = \frac{[H^+]^2}{c_{oA}}$$

$$[H^+]^2 = K_{zA} \cdot c_{oA}$$

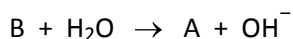
$$2 \log [H^+] = \log K_{zA} + \log c_{oA}$$

$$-\log [H^+] = -\frac{1}{2} \log K_{zA} - \frac{1}{2} \log c_{oA}$$

$$\text{pH}_{\text{zwak zuur}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{zA} - \frac{1}{2} \log c_{\text{zwak zuur}} \quad (17)$$

3 Sterke base

Veronderstel dat B een sterke base is:



Het evenwicht ligt volledig rechts. Dit is dus een aflopende reactie. Dit betekent dat:

$$[OH^-] = c_{oB}$$

en dus dat

$$\text{pOH}_{\text{sterke base}} = -\log c_{\text{sterke base}}$$

en, vermits $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH}_{\text{sterke base}} = 14 + \log c_{\text{sterke base}} \quad (18)$$

Voor sterke basen van het type $M(OH)_n$ wordt de formule:

$$\text{pH}_{\text{sterke base}} = 14 + \log n \cdot c_{\text{sterke base}} \quad (18')$$

4 Zwakke base

Veronderstel dat B een zwakke base is:



Hier gebruiken we een evenwichtspijl: het is immers geen aflopende reactie, integendeel!

Telkens een basedeeltje een proton opneemt ontstaat er ook een A-deeltje en een OH^- -ion: $[\text{OH}^-] = [\text{A}]$.

Bij een zwakke base zijn er slechts weinig deeltjes die een proton opnemen; de meeste doen dat dus niet. Bijgevolg kunnen we stellen dat: $B \approx c_{\text{OB}}$

Dus:

$$K_{\text{bB}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{OB}}}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{bB}} \times c_{\text{OB}}$$

$$2\log[\text{OH}^-] = \log K_{\text{bB}} + \log c_{\text{OB}}$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\frac{1}{2}\log K_{\text{bB}} - \frac{1}{2}\log c_{\text{OB}}$$

$$\text{pOH}_{\text{zwakke base}} = \frac{1}{2}pK_{\text{bB}} - \frac{1}{2}\log c_{\text{OB}}$$

en, vermits $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:

$$\text{pH}_{\text{zwakke base}} = 14 - \frac{1}{2}pK_{\text{bB}} + \frac{1}{2}\log c_{\text{Ozwakke base}} \quad (19)$$

5 Mengsels van zuren

● Mengsel van twee sterke zuren

Vermits beide zuren sterk zijn, splitsten bij beide zuren alle aanwezige zuurdeeltjes een proton af. Het aantal protonen dat ontstaat is dus gelijk aan het totaal aantal oorspronkelijk aanwezige zuurdeeltjes.

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = c_{\text{OA1}} + c_{\text{OA2}}$$

$$\text{pH}_{\text{mengsel van sterke zuren}} = -\log \sum c_{\text{Oj}} \quad (21)$$

● Mengsel van een sterk en een zwak zuur

In vergelijking met een sterk zuur, waarbij alle deeltjes een proton afgeven, splitsen bij een zwak zuur slechts enkele deeltjes een proton af, zodat dit aantal protonen te verwaarlozen is, op voorwaarde dat de concentraties van beide zuren niet te veel verschillen.

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{sterk zuur}} + [\text{H}^+]_{\text{zwak zuur}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{sterk zuur}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = c_{\text{Osterk zuur}}$$

$$\text{pH}_{\text{mengsel van sterk en zwak zuur}} = -\log c_{\text{Osterk zuur}} \quad (22)$$

● Mengsel van twee zwakke zuren

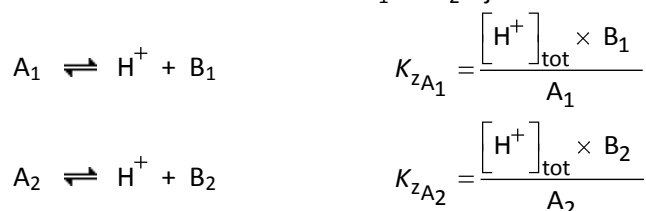
➤ Het zwakke zuur A_1 is veel sterker dan het tweede zwakke zuur A_2

Dit is het geval als K_{zA_1} minstens 1000 keer groter is dan K_{zA_2} . In dit geval moeten we geen rekening houden met het tweede (zwakste) zuur en

kunnen we voor de pH-berekening de formule voor een zwak zuur gebruiken.

$$\text{pH}_{\text{mengsel van zwakke zuren}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{zsterkste zuur}} - \frac{1}{2} \log c_{\text{osterkste zuur}} \quad (23)$$

➤ Beide zwakke zuren A_1 en A_2 zijn wat sterkte betreft te vergelijken



Merk op dat in beide uitdrukkingen voor K_z in de teller $[H^+]_{\text{tot}}$ voorkomt in plaats van $[H^+]_1$ en $[H^+]_2$. Beide evenwichten zijn namelijk samen aanwezig en beïnvloeden elkaar. Alle protonen, ongeacht de herkomst, zijn identiek en de twee zuren zijn niet in staat om protonen van verschillende herkomst (afgesplitst door A_1 en A_2) te onderscheiden.

De totale protonenconcentratie en de pH van het mengsel kunnen we als volgt berekenen.

$$\begin{aligned} [H^+]_{\text{tot}} &= [H^+]_1 + [H^+]_2 \\ [H^+]_{\text{tot}} &= B_1 + B_2 \\ [H^+]_{\text{tot}} &= \frac{K_{zA_1} \times A_1}{[H^+]_{\text{tot}}} + \frac{K_{zA_2} \times A_2}{[H^+]_{\text{tot}}} \\ [H^+]_{\text{tot}}^2 &= K_{zA_1} \times A_1 + K_{zA_2} \times A_2 \end{aligned}$$

Vermits beide zuren zwak zijn en dus slechts zeer weinig protonen afsplitsen, kunnen we schrijven:

$$[H^+]_{\text{tot}}^2 = K_{zA_1} \times c_{oA_1} + K_{zA_2} \times c_{oA_2}$$

$$\text{pH}_{\text{mengsel van zwakke zuren}} = -\frac{1}{2} \log K_{zA_1} \times c_{oA_1} + K_{zA_2} \times c_{oA_2} \quad (24)$$

6 Mengsels van basen

Op analoge wijze als in §5 kunnen we ook hier formules afleiden.

- Mengsel van twee sterke basen

$$\text{pH}_{\text{mengsel van sterke basen}} = 14 + \log \sum c_{oi} \quad (25)$$

- Mengsel van een sterke en een zwakke base

$$\text{pH}_{\text{mengsel van sterke en zwakke base}} = 14 + \log c_{\text{osterke base}} \quad (26)$$

- Mengsel van twee zwakke basen

➤ De zwakke base B_1 is veel sterker dan de tweede zwakke base B_2

$$\text{pH}_{\text{mengsel van zwakke basen}} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{bsterkste base}} + \frac{1}{2} \log c_{\text{osterkste base}} \quad (27)$$

➤ Beide zwakke basen B_1 en B_2 zijn wat sterkte betreft te vergelijken

$$pH_{\text{mengsel van zwakke basen}} = 14 + \frac{1}{2} \log K_{bB_1} \cdot c_{0B_1} + K_{bB_2} \cdot c_{0B_2} \quad (28)$$

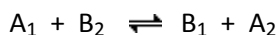


- 5 Bereken de pH van volgende oplossingen.
- HCl 0,004 mol/L
 - NH_3 0,010 mol/L
 - H_2S 0,1 mol/L
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,001 mol/L
 - HAc 0,10 mol/L
 - HNO_3 0,10 mol/L + HF 0,20 mol/L
 - 1 L oplossing die 10,00 g KOH en 10,00 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bevat
 - NH_3 0,12 mol/L + NaOH 0,24 mol/L
 - H_2SO_4 0,010 mol/L + HCl 0,010 mol/L
 - HNO_2 0,020 mol/L + HCN 0,040 mol/L
 - HCOOH 0,15 mol/L + CH_3COOH 0,25 mol/L

7 Mengsels van een zuur en een base

Bij het samenvoegen van een zuur en een base is de kans zeer groot dat beide stoffen met elkaar reageren. Tenslotte is een zuur een protonendonator en een base een protonenacceptor. Om te onderzoeken of het zuur inderdaad met de base zal reageren kunnen we als volgt tewerkgaan.

De reactie



is het resultaat van volgende deelreacties:

$$\begin{array}{rcl} (A_1 \rightleftharpoons H^+ + B_1) & K_{zA_1} = \frac{[H^+] \times B_1}{A_1} & \\ -(A_2 \rightleftharpoons H^+ + B_2) & K_{zA_2} = \frac{[H^+] \times B_2}{A_2} & \\ \hline A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 & K = \frac{B_1 \times A_2}{A_1 \times B_2} = \frac{K_{zA_1}}{K_{zA_2}} & \end{array}$$

In de meeste gevallen is deze K groot. Het bovenstaande evenwicht ligt dan rechts: de reactie tussen het zuur en de base gaat dan door.

Af en toe is deze K klein. Het bovenstaande evenwicht ligt dan links: de reactie tussen het zuur en de base gaat dan niet door.

● Grensgevallen

In §5 vermeldde we al dat enkele zuren/basen een zuur-/baseconstante hebben die zodanig is dat ze niet echt als zwak of niet echt als sterk kunnen beschouwd worden. Dit betekent dat we een fout maken als we voor de pH-berekening van oplossingen van die zuren/basen gebruik maken van de bovenstaande formules.

Twee vragen dringen zich in dit geval op:

Is de gemaakte fout groot?

Zo ja, hoe kunnen we dan nauwkeuriger de pH berekenen?

De antwoorden geven we met een voorbeeld.

We berekenen de pH van een oplossing van HClO_2 0,1 mol/L.

$$K_{\text{zHClO}_2} = 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{p}K_{\text{zHClO}_2} = 2,0$$

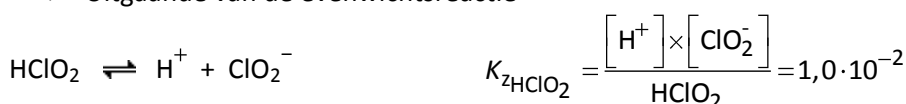
Dit is geen echt zwak zuur ($K_z > 10^{-3}$), maar zeker ook geen sterk zuur ($K_z < 10^{-3}$).

We berekenen de pH op twee manieren:

➤ Met de benaderingsformule voor een zwak zuur

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{zA}} - \frac{1}{2} \log c_{\text{OA}} = \frac{1}{2} \times 2,0 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 1,0 + 0,5 = \mathbf{1,50}$$

➤ Uitgaande van de evenwichtsreactie



mol/L	HClO_2	H^+	ClO_2^-
Begin	0,1	-	-
Verdwijnt	x	-	-
Ontstaat	-	x	x
Evenwicht	$0,1 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,0 \cdot 10^{-2}$$

$$x^2 + 10^{-2}x - 10^{-3} = 0$$

$$x = 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = \mathbf{1,57}$$

Deze laatste waarde is uiteraard de exacte pH, omdat er geen gebruik gemaakt werd van de benaderingsformule. De fout die we maken door toch de benaderingsformule te gebruiken (1,50 i.p.v. 1,57) is dus opvallend klein (<5%). Willen we de exacte berekening uitvoeren dan kunnen we, zoals hierboven getoond, steunen op de evenwichtstheorie.

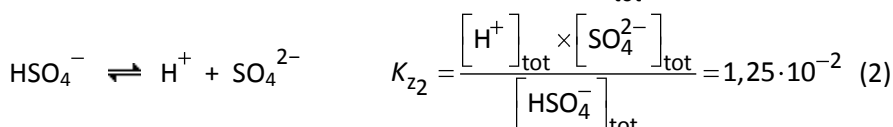
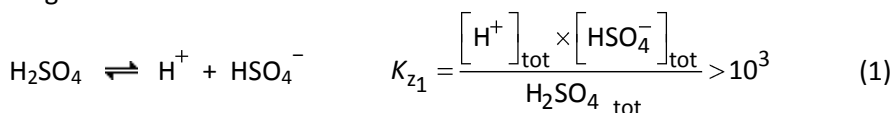
● Het geval zwavelzuur

Hoe groot is de pH van H_2SO_4 0,1 mol/L?

➤ Om deze pH-berekening te vereenvoudigen, beschouwt men H_2SO_4 meestal als een sterk zuur, waarbij elke molecule 2 protonen afsplitst.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \mathbf{0,2} = \mathbf{0,70}$$

Dit is echter niet correct. Zwavelzuur is n.l. een tweebasisch zuur met volgende zuurconstanten:



Het eerste evenwicht ligt rechts (aflopende reactie): alle zwavelzuurmoleculen geven een proton af. Gezien de waarde van K_{z2} ($= 1,25 \cdot 10^{-2}$) ligt het tweede evenwicht links, maar in feite niet voldoende om de tweede protolysestap te verwaarlozen.

➤ H₂SO₄ als tweebasisch zuur

Na de volledige 1^{ste} ionisatiestap, is de beginsituatie de volgende:

mol/L	HSO ₄ ⁻	H ⁺	SO ₄ ²⁻
Begin	0,1	0,1	-
Verdwijnt	x	-	-
Ontstaat	-	x	x
Evenwicht	0,1 - x	0,1 + x	x

$$K_{z2} = \frac{[H^+]_{\text{tot}} \times [SO_4^{2-}]_{\text{tot}}}{[HSO_4^-]_{\text{tot}}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{0,1 + x \times x}{0,1 - x} = 1,25 \cdot 10^{-2}$$

$$x^2 + 0,1125x - 1,25 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = 0,0102$$

$$[H^+]_{\text{tot}} = 0,1 + x = 0,1102 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = \mathbf{0,96}$$

Dit is de exacte pH.

➤ H₂SO₄ als éénbasisch sterk zuur

$$\text{pH}_{\text{sterk zuur}} = -\log c_{\text{O}_A} = -\log c_{\text{O}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = -\log 0,1 = \mathbf{1,00}$$

De fout die we maken als we zwavelzuur beschouwen als een sterk éénbasisch zuur (0,04) is kleiner dan de fout die we maken als we zwavelzuur beschouwen als een sterk tweebasisch zuur (0,26).

● Ca(OH)₂ en Ba(OH)₂

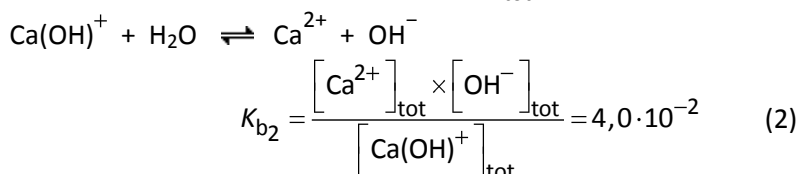
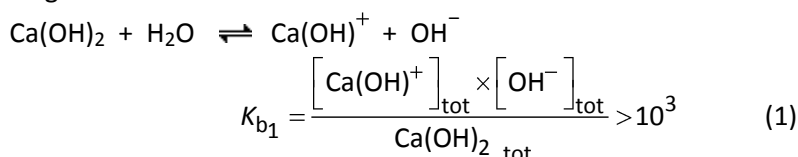
Voor deze twee basen kunnen we een analoge redenering maken.

Hoe groot is de pH van Ca(OH)₂ 0,1 mol/L?

➤ Om deze pH-berekening te vereenvoudigen, beschouwt men Ca(OH)₂ meestal als een sterke base die 2 hydroxide-ionen afsplitst.

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] = -\log 0,2 = 0,70 \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{13,30}$$

Ook dit is echter niet correct. Ca(OH)₂ is n.l. een tweezurige base met volgende baseconstanten:



Het eerste evenwicht ligt rechts (aflopende reactie): alle Ca(OH)₂-deeltjes leveren een hydroxide-ion af. Gezien de waarde van K_{b2} (= 4,0 · 10⁻²) ligt het tweede evenwicht links, maar in feite niet voldoende om de tweede protolysestap te verwaarlozen.

➤ Ca(OH)_2 als tweezurige base

Na de volledig aflopende 1^{ste} stap, is de beginsituatie de volgende:

mol/L	Ca(OH)^+	OH^-	Ca^{2+}
Begin	0,1	0,1	-
Verdwijnt	x	-	-
Ontstaat	-	x	x
Evenwicht	$0,1 - x$	$0,1 + x$	x

$$K_{b2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{tot}} \times [\text{OH}^-]_{\text{tot}}}{[\text{Ca(OH)}^+]_{\text{tot}}} = 4,0 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{x \times 0,1 + x}{0,1 - x} = 4,0 \cdot 10^{-2}$$

$$x^2 + 0,14x - 4,0 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = 0,024$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,1 + x = 0,124 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pOH} = 0,91 \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{13,09}$$

Dit is de exacte pH.

➤ Ca(OH)_2 als éénzurige sterke base

$$\text{pH}_{\text{sterke base}} = 14 + \log c_{\text{sterke base}} = 14 + \log 0,1 = \mathbf{13,00}$$

De fout die we maken als we Ca(OH)_2 beschouwen als een sterke éénzurige base (0,09) is kleiner dan de fout die we maken als we Ca(OH)_2 beschouwen als een sterke tweezurige base (0,21).

● **Uiterst zwakke zuren/basen**

Indien een zuur/base uiterst zwak is moeten we, om geen onmogelijke resultaten te bekomen, wel degelijk rekening houden met het water zelf, dat ook een (uiterst) zwak zuur/base is. Bij bovenstaande benaderingsformules wordt met dat aspect geen rekening gehouden, omdat het aantal protonen dat door het water afgesplitst/opgenomen verwaarloosd wordt naast het aantal dat afgesplitst/opgenomen wordt door het zuur/de base.

We illustreren dit met een (theoretisch) voorbeeld:

$$\text{pH van HX } 0,01 \text{ mol/L} \quad K_{\text{zHX}} = 1,0 \cdot 10^{-13} \quad \text{p}K_{\text{zHX}} = 13$$

Dit zuur is wel degelijk een zwak zuur. Het is zelfs zo zwak dat het te vergelijken is met water als zuur $K_{\text{zH}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ - $\text{p}K_{\text{zH}_2\text{O}} = 14$.

We berekenen de pH op twee manieren.

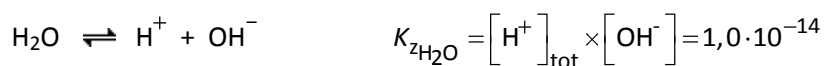
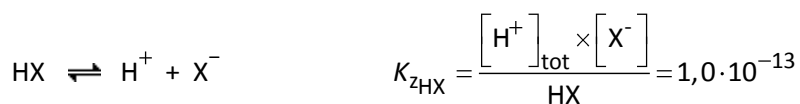
➤ Met de benaderingsformule voor een zwak zuur

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{zA}} - \frac{1}{2} \log c_{\text{OA}} = \frac{1}{2} \times 13,0 - \frac{1}{2} \log 0,01 = 6,5 + 1 = \mathbf{7,50}$$

Dit resultaat is niet mis, want het ligt dicht bij pH = 7 (bijna neutraal dus). Ware het niet dat deze waarde in het basische gebied ligt en dat is onmogelijk als je een zuur, zelfs een uiterst zwak zuur, in water oplost.

➤ Rekening houdend met de aanwezigheid van water (zuur)

Niet enkel het zwakke zuur HX geeft protonen af, ook het water doet dit.



De totale protonenconcentratie wordt dus:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{HX}} + [\text{H}^+]_{\text{w}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = \frac{K_{\text{zHX}} \times [\text{HX}]}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}}$$

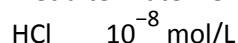
$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 = K_{\text{zHX}} \times c_{\text{O}_{\text{HX}}} + K_{\text{w}}$$

$$\text{pH} = 6,98$$

Deze waarde, bijna 7, is uiteraard de exacte waarde. Er is slechts een minieme bijdrage van het zuur HX tot de totale protonenconcentratie.

● Uiterst kleine concentraties

De formules die we gebruiken zijn enkel bruikbaar indien de concentraties niet uitermate klein zijn. Volgend voorbeeld verduidelijkt dit.

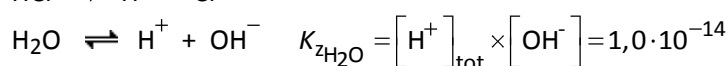
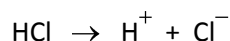


➤ Met de formule voor een sterk zuur

$$\text{pH} = -\log c_{\text{O}_A} = -\log 10^{-8} = 8$$

Dit is natuurlijk een onmogelijke pH-waarde voor een zuur (basisch gebied). Dit komt doordat we de protonen afkomstig van het water verwaarloosd hebben, terwijl ze wat hun aantal betreft belangrijker zijn dan de protonen afgesplitst door deze uiterst kleine hoeveelheid zuur.

➤ Rekening houdend met water als zuur



De totale protonenconcentratie wordt dus:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{w}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = 10^{-8} + \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 - 10^{-8} \times [\text{H}^+]_{\text{tot}} - K_{\text{w}} = 0$$

$$\text{pH} = 6,98$$

Deze waarde is wel plausibel.

11 pH-meting

11.1 Exacte meting

De pH van een oplossing kan nauwkeurig gemeten worden op een elektrische manier. De potentiaal die sommige elektrodes aannemen is namelijk functie van de pH van de oplossing waarin ze gedompeld worden. De meest gebruikte pH-elektrode is de **glaselektrode** (Afb. 8).

Andere elektrodes nemen een constante potentiaal aan, ongeacht de oplossing waarin ze gedompeld worden: **referentie-elektrode**. Een veel gebruikte referentie-elektrode is de **zilver-zilverchloride-elektrode** (Afb. 9). Zij bestaat uit een zilverdraadje, bedekt met zilverchloride, dat gedompeld is in een zoutoplossing.

Door beide elektrodes te dompelen in de te meten oplossing (Afb. 10) ontstaat er een potentiaalverschil of spanning tussen de twee. Deze spanning hangt af van de pH van de oplossing en dat laat ons toe om deze pH te meten.

De **combinatie-glaselektrode** (Afb. 11) is eenvoudiger in gebruik, omdat beide bovenstaande elektrodes in één elektrode gecombineerd zijn, waardoor de meetopstelling fel vereenvoudigd wordt.

Voor nauwkeurige metingen moeten deze elektrodes geregeld geijkt worden, omdat de potentiaal van de glaselektrode verandert met de tijd.

11.2 Benaderende meting

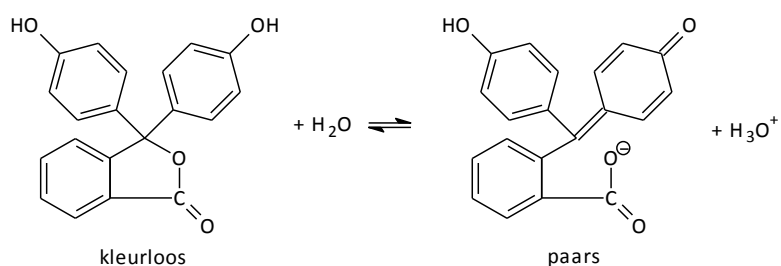
De pH kan veel vlugger gemeten worden door gebruik te maken van universeelindicator. De nauwkeurigheid van de meting is echter veel kleiner.

12 Zuur-base-indicatoren

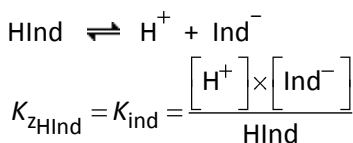
Heel wat organische verbindingen zijn zwakke zuren. Vele hebben bovendien de eigenschap dat de molecule een andere kleur heeft dan het ion dat bij afsplitsen van een proton ontstaat. Deze verbindingen kunnen we gebruiken als zuur-base-indicator.

Voorbeeld

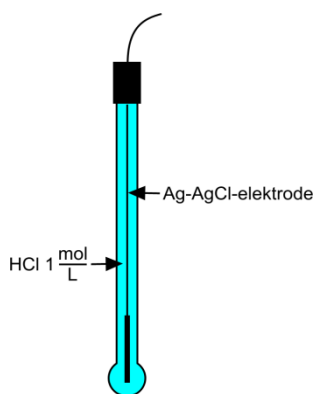
Fenolftaleïne



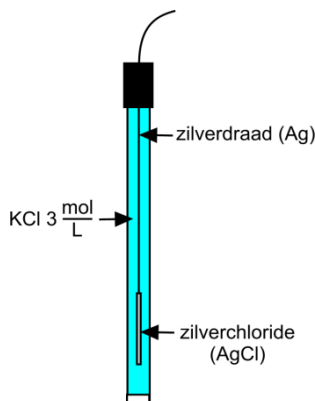
Laten we zo'n molecule en het afsplitsen van een proton als volgt voorstellen:



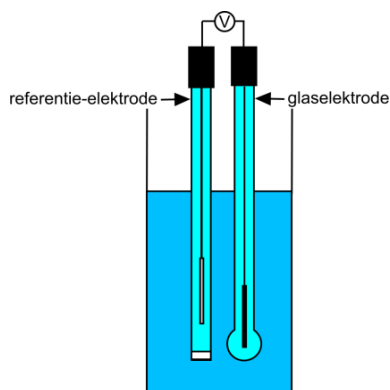
Stel dat de **HInd**-molecule kleur **A** heeft, terwijl het **Ind⁻**-ion kleur **B** vertoont. De kleur die we waarnemen hangt dan af van de samenstelling van het mengsel, van de ligging van het evenwicht dus. En die samenstelling



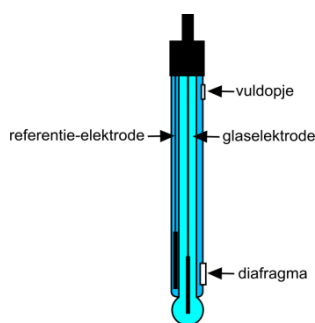
Afb. 8 – Glaselektrode



Afb. 9 – Zilver-zilverchloride-elektrode



Afb. 10



Afb. 11

hangt af van $[H^+]$ en dus van de pH, zoals blijkt uit onderstaande betrekking:

$$\frac{H_{Ind}}{[Ind^-]} = \frac{\text{kleur A}}{\text{kleur B}} = \frac{[H^+]}{K_{ind}}$$

We nemen kleur **A** waar als $\frac{\text{kleur A}}{\text{kleur B}} > 10$, d.w.z. dat er minstens 10 keer

meer deeltjes met kleur **A** dan deeltjes met kleur **B** aanwezig zijn.

(Afhankelijk van het gewicht van beide kleuren kan de verhouding anders zijn, maar ze ligt alleszins tussen 5 en 20.)

$$\frac{\text{kleur A}}{\text{kleur B}} > 10$$

$$\Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{ind}} > 10$$

$$\Rightarrow pH < -1 - \log K_{ind}$$

$$\Rightarrow pH < pK_{ind} - 1$$

We nemen kleur **B** waar als $\frac{\text{kleur A}}{\text{kleur B}} < \frac{1}{10}$, d.w.z. dat er minstens 10 keer

meer deeltjes met kleur **B** dan deeltjes met kleur **A** aanwezig zijn.

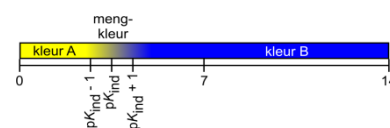
$$\frac{\text{kleur A}}{\text{kleur B}} < \frac{1}{10}$$

$$\Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{ind}} < \frac{1}{10}$$

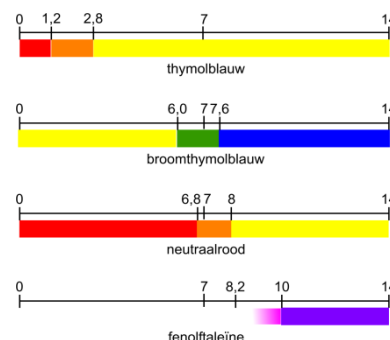
$$\Rightarrow pH > 1 - \log K_{ind}$$

$$\Rightarrow pH > pK_{ind} + 1$$

Bij $pH < pK_{ind} - 1$ nemen we kleur A waar; bij $pH > pK_{ind} + 1$ zien we kleur B. Bij $pK_{ind} - 1 < pH < pK_{ind} + 1$ vertoont de indicator een mengkleur. ($pK_{ind} - 1 \rightarrow pK_{ind} + 1$) noemen we het omslaggebied van de indicator (gewoonlijk 2 pH-eenheden); pK_{ind} noemen we het omslagpunt van de indicator.



Afb. 12



Afb. 13 – Omslaggebied van enkele indicatoren

13 pH van zouten

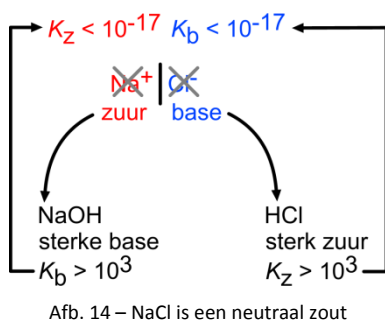


#4

We vergelijken de pH van gedemineraliseerd water met die van oplossingen van natriumchloride, ammoniumchloride en natriumacetaat.

We stellen vast dat sommige zouten geen invloed hebben op de pH, andere wel. Sommige gedragen zich als een zuur, andere als een base.

Een zout is opgebouwd uit positieve en negatieve ionen die samen een ionrooster vormen. Het positieve ion is een zuur, het negatieve ion is een base (of een amfolyt, zie later). Bij oplossen van een zout komen die ionen uit het rooster vrij. Ze kunnen een invloed hebben op de pH van de oplossing. Alles hangt af van de sterkte van het positieve ion als zuur en van de sterkte van het negatieve ion als base (of ook als zuur als het een amfolyt is), zeker in vergelijking met water, en dit moet onderzocht worden.



13.1 Zouten ontstaan door een reactie tussen een sterk zuur en een sterke base

NaCl, ontstaan door een reactie tussen NaOH (sterke base) en HCl (sterk zuur)



Het **positieve ion** Na^+ is een **zuur**.

Het is het geconjugeerde zuur van de sterke base NaOH.

$$K_{b\text{NaOH}} > 10^3 \Rightarrow K_{z\text{Na}^+} < 10^{-17}$$

Daaruit volgt dus dat de zuurconstante ervan kleiner is dan de zuurconstante van water en het dus **als zuur te verwaarlozen** is.

Het **negatieve ion** Cl^- is een **base**.

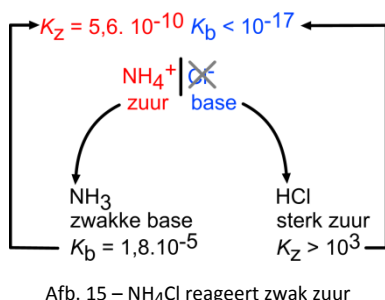
Het is het geconjugeerde base van het sterke zuur HCl.

$$K_{z\text{HCl}} > 10^3 \Rightarrow K_{b\text{Cl}^-} < 10^{-17}$$

Daaruit volgt dus dat de baseconstante ervan kleiner is dan de baseconstante van water en het dus **als base te verwaarlozen** is.

Beide ionen zijn, als zuur/base, te verwaarlozen naast water. Ze hebben dus geen invloed op de pH. De oplossing is **neutraal**.

Zouten ontstaan door een reactie tussen een sterk zuur en een sterke base zijn neutraal. Ze hebben geen invloed op de pH.



13.2 Zouten ontstaan door een reactie tussen een sterk zuur en een zwakke base

NH4Cl, ontstaan door een reactie tussen NH3 (zwakke base) en HCl (sterk zuur)



Het **positieve ion** NH_4^+ is een **zuur**.

Het is het geconjugeerde zuur van de zwakke base NH3.

$$K_{b\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_{z\text{NH}_4^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Daaruit volgt dus dat de zuurconstante ervan groter is dan de zuurconstante van water en het dus **als zuur niet te verwaarlozen** is: het is een **zwak zuur**.

Het **negatieve ion** Cl^- is een **base**.

Het is het geconjugeerde base van het sterke zuur HCl.

$$K_{z\text{HCl}} > 10^3 \Rightarrow K_{b\text{Cl}^-} < 10^{-17}$$

Daaruit volgt dus dat de baseconstante ervan kleiner is dan de baseconstante van water en het dus **als base te verwaarlozen** is.

Het positieve ion zal dus invloed hebben op de pH. De oplossing is **zwak zuur** en de pH kan berekend worden met de formule voor een zwak zuur (17).

Zouten ontstaan door een reactie tussen een sterk zuur en een zwakke base zijn zwak zuur.

$$\text{pH}_{\text{zout} \leftarrow \text{sterk zuur en zwakke base}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{z+} - \frac{1}{2} \log c_{o+} \quad (29)$$

($\text{p}K_{z+} = \text{p}K_z$ van het positieve ion / $c_{o+} = c_o$ van het positieve ion)

13.3 Zouten ontstaan door een reactie tussen een zwak zuur en een sterke base

NaAc, ontstaan door een reactie tussen NaOH (sterke base) en HAc (zwak zuur)



Het **positieve ion** $\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ is een **zuur**.

Het is het geconjugeerde zuur van de sterke base NaOH.

$$K_{b\text{NaOH}} > 10^3 \Rightarrow K_{z\text{Na}^+} < 10^{-17}$$

Daaruit volgt dus dat de zuurconstante ervan kleiner is dan de zuurconstante van water en het dus **als zuur te verwaarlozen** is.

Het **negatieve ion** Ac^- is een **base**.

Het is het geconjugeerde base van het zwakke zuur HAc.

$$K_{z\text{HAc}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_{b\text{Ac}^-} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Daaruit volgt dus dat de baseconstante ervan groter is dan de baseconstante van water en het dus als base niet te verwaarlozen is: het is een **zwakke base**.

Het negatieve ion zal dus invloed hebben op de pH. De oplossing is **zwak basisch** en de pH kan berekend worden met de formule voor een zwakke base (19).

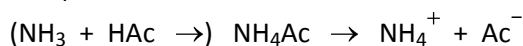
Zouten ontstaan door een reactie tussen een zwak zuur en een sterke base zijn zwak basisch.

$$\text{pH}_{\text{zout} \leftarrow \text{zwak zuur en sterke base}} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b-} + \frac{1}{2} \log c_{0-} \quad (30)$$

($\text{p}K_{b-} = \text{p}K_b$ van het negatieve ion / $c_{0-} = c_0$ van het negatieve ion)

13.4 Zouten ontstaan door een reactie tussen een zwak zuur en een zwakke base

NH_4Ac , ontstaan door een reactie tussen NH_3 (zwakke base) en HAc (zwak zuur)



Het **positieve ion** NH_4^+ is een **zuur**.

Het is het geconjugeerde zuur van de zwakke base NH_3 .

$$K_{b\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_{z\text{NH}_4^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Daaruit volgt dus dat de zuurconstante ervan groter is dan de zuurconstante van water en het dus als zuur niet te verwaarlozen is: het is een **zwak zuur**.

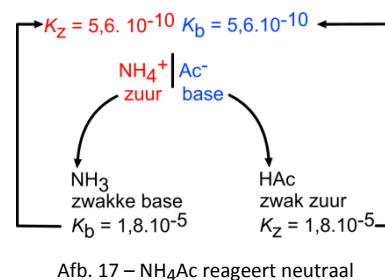
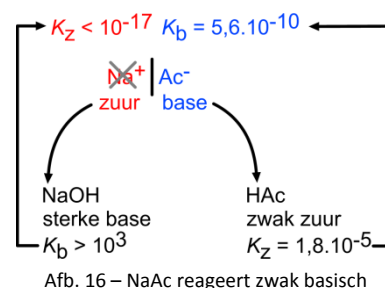
Het **negatieve ion** Ac^- is een **base**.

Het is het geconjugeerde base van het zwakke zuur HAc.

$$K_{z\text{HAc}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_{b\text{Ac}^-} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Daaruit volgt dus dat de baseconstante ervan groter is dan de baseconstante van water en het dus als base niet te verwaarlozen is: het is een **zwakke base**.

Beide ionen zullen dus invloed hebben op de pH. Een oplossing van dit zout is neutraal omdat het positieve ion (als zuur) en het negatieve ion (als base) even zwak zijn (zelfde K-waarde).



Zouten ontstaan door een reactie tussen een zwak zuur en een zwakke base zijn zwak zuur, zwak basisch of neutraal.

$$\text{pH}_{\text{zout} \leftarrow \text{zwak zuur en zwakke base}} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{z}+} - \text{p}K_{\text{b}-}) \quad (31)$$

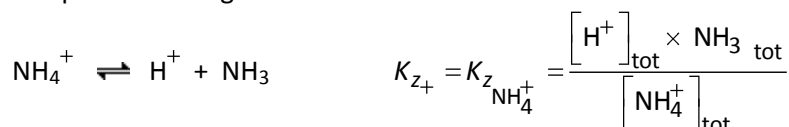
($\text{p}K_{\text{z}+} = \text{p}K_{\text{z}}$ van het positieve ion / $\text{p}K_{\text{b}-} = \text{p}K_{\text{b}}$ van het negatieve ion)

De pH kan als volgt berekend worden.

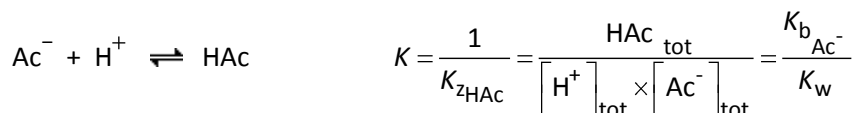
Voor de volledigheid houden we ook rekening met het waterevenwicht:



Het positieve ion geeft H^+ af:



Het negatieve ion neemt H^+ op:



Het totale aantal protonen is gelijk aan het aantal protonen afgesplitst door H_2O en door NH_4^+ , verminderd met het aantal protonen opgenomen door Ac^- :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{tot}} &= [\text{H}^+]_{\text{w}} + [\text{H}^+]_{+} - [\text{H}^+]_{-} \\ [\text{H}^+]_{\text{tot}} &= [\text{OH}^-]_{\text{tot}} + \text{NH}_3_{\text{tot}} - \text{HAc}_{\text{tot}} \\ [\text{H}^+]_{\text{tot}} &= \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}} + \frac{K_{\text{z}+} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{tot}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{tot}} \times [\text{Ac}^-]_{\text{tot}} \times K_{\text{b}-}}{K_{\text{w}}} \end{aligned}$$

Vermits het zout volledig splitst in ionen en dus $[\text{NH}_4^+] = [\text{Ac}^-] = c_{\text{zout}}$ en deze ionen bijna niet reageren (zwak zuur, zwakke base) kunnen we schrijven:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}} = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}} + \frac{K_{\text{z}+} \times c_{\text{zout}}}{[\text{H}^+]_{\text{tot}}} - \frac{[\text{H}^+]_{\text{tot}} \times c_{\text{zout}} \times K_{\text{b}-}}{K_{\text{w}}}$$

Hierna volgt, na enkele omzettingen:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 = \frac{K_{\text{w}} (K_{\text{w}} + K_{\text{z}+} \times c_{\text{zout}})}{K_{\text{w}} + K_{\text{b}-} \times c_{\text{zout}}}$$

Hieruit kan de pH berekend worden.

Doorgaans echter is in de noemer $K_{\text{w}} \ll K_{\text{z}+} \times c_{\text{zout}}$ en $K_{\text{w}} \ll K_{\text{b}-} \times c_{\text{zout}}$ zodat bovenstaande betrekking wordt:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 = \frac{K_{\text{z}+} \times K_{\text{w}} \times c_{\text{zout}}}{K_{\text{b}-} \times c_{\text{zout}}}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 = \frac{K_{\text{z}+} \times K_{\text{w}}}{K_{\text{b}-}}$$

en daaruit volgt:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{z+} - \text{p}K_{b-})$$

Bovenstaande bewijsvoering kan ook gebruikt worden voor amfolyten (Bijv. H_2PO_4^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , ...). De formule wordt dan:

$$[\text{H}^+]_{\text{tot}}^2 = \frac{K_z \times K_w \times c_{\text{amfolyt}}}{K_w + K_b \times c_{\text{amfolyt}}}$$

en is meestal te herleiden tot:

$$\text{pH}_{\text{amfolyt}} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_z - \text{p}K_b) \quad (32)$$

In bovenstaande vereenvoudigde formules die we in deze gevallen zullen gebruiken zien we dat de pH onafhankelijk is van de concentratie(s).



6 Bereken de pH van volgende oplossingen.

- NH_4Cl 0,025 mol/L
- K_2CO_3 1,500 g / 100 mL
- NH_4Ac 0,100 mol/L
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 0,080 mol/L
- NaHCO_3 0,010 mol/L
- NH_4F 0,100 mol/L

14 Buffers



#5

In een beker doen we water en we meten de pH.
We voegen HAc (azijnzuur) toe en meten opnieuw de pH.
We voegen NaAc (natriumacetaat) toe en meten opnieuw de pH.
We verdelen het mengsel over drie bekertjes.
In de eerste beker voegen we wat NaOH toe en we meten de pH.
In de tweede beker voegen we wat HCl toe en we meten de pH.
In de derde beker voegen we water toe en we meten de pH.

We stellen vast dat we bij het mengsel van HAc en NaAc een beperkte hoeveelheid sterke base, sterk zuur of water kunnen toevoegen zonder dat de pH noemenswaardig verandert. Dergelijke mengsels noemen we **buffers**.

Verklaring

Als we bij zuiver water HAc voegen, dan daalt de pH. Dit is logisch, want HAc is tenslotte een zwak zuur. Onderstaand evenwicht ligt dus links.

(Er is in Afb. 18 maar één H^+ -ion aanwezig.)

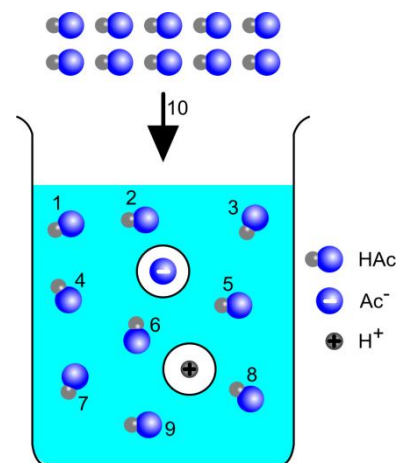


Het toevoegen van NaAc doet de pH lichtjes stijgen.

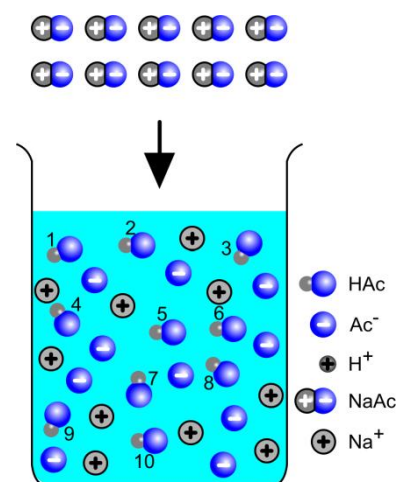
Het toegevoegde zout splitst namelijk volledig in ionen:



Door toevoegen van Ac^- -ionen schuift het bovenstaande evenwicht nog meer naar links, waardoor de concentratie van H^+ daalt en de pH stijgt.



Afb. 18



Afb. 19

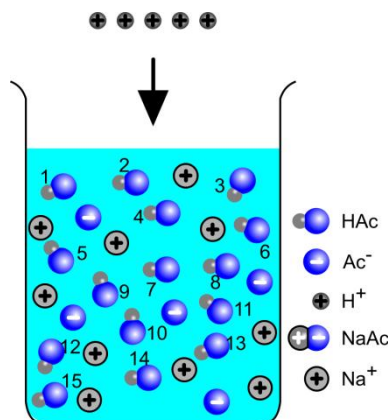
(Er is in Afb. 19 geen enkel H^+ -ion aanwezig.)

Het mengsel bevat nu, naast water, volgende deeltjes:

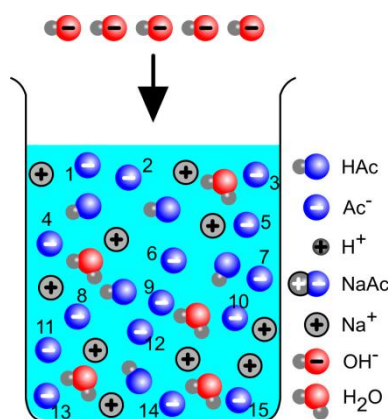
veel HAc, praktisch evenveel als we hebben toegevoegd
en

veel Ac^- , praktisch evenveel als we hebben toegevoegd
en

veel Na^+ , evenveel als we hebben toegevoegd, maar die ionen spelen verder geen rol.



Afb. 20



Afb. 21

Toevoegen van een sterk zuur (H^+) doet de pH nauwelijks veranderen, omdat praktisch alle toegevoegde protonen met de aanwezig Ac^- -ionen combineren tot HAc.

Toevoegen van een sterke base (OH^-) doet de pH nauwelijks veranderen, omdat praktisch alle toegevoegde hydroxide-ionen met aanwezige HAc-moleculen reageren ($OH^- + HAc \rightarrow H_2O + Ac^-$).

Er zijn natuurlijk grenzen: elke buffer heeft een beperkte buffercapaciteit. Die wordt bepaald door de hoeveelheid zuur HAc en zout NaAc dat aanwezig is.

Een buffer is een mengsel van een zwak zuur en zijn geconjugeerde base of van een zwakke base en zijn geconjugeerde zuur.
Binnen bepaalde grenzen verandert de pH van een buffer niet noemenswaardig, zelfs niet bij toevoegen van een sterk zuur of een sterke base.

15 pH van buffers

Beschouw volgende buffer, bestaande uit een mengsel van een zwak zuur HX en zijn geconjugeerde base X^- , aanwezig onder de vorm van een zout:



Vermits HX een zwak zuur is kunnen we schrijven, zeker in aanwezigheid van X^- :

$$[HX] = c_{\text{zuur}}$$

Vermits NaX volledig in ionen splitst kunnen we schrijven:

$$[X^-] = c_{\text{zout}} = c_{\text{base}}$$

$$\Rightarrow K_{zHX} = \frac{[H^+] \times [X^-]}{[HX]} = \frac{[H^+] \times c_{\text{ob}}}{c_{\text{oz}}}$$

$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_z \cdot c_{\text{oz}}}{c_{\text{ob}}}$$

Dus:

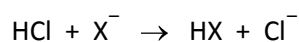
$$\text{pH}_{\text{buffer}} = \text{p}K_z - \log \frac{c_{\text{oz}}}{c_{\text{ob}}} = \text{p}K_z + \log \frac{c_{\text{ob}}}{c_{\text{oz}}} \quad (33)$$

Daar in deze formule een verhouding van concentraties voorkomt, speelt het volume dus geen enkele rol. Ook bij verdunnen met water verandert de pH van een buffer niet. We kunnen bovenstaande formule dus ook als volgt schrijven:

$$\text{pH}_{\text{buffer}} = \text{p}K_z - \log \frac{n_{\text{oz}}}{n_{\text{ob}}} = \text{p}K_z + \log \frac{n_{\text{ob}}}{n_{\text{oz}}} \quad (34)$$

n_o = oorspronkelijk aantal mol

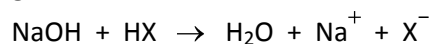
Voegen we aan een buffer een sterk zuur toe (HCl bijv.), dan reageert dit zuur met de bufferbase (X^-). Bij die reactie wordt bufferzuur (HX) gevormd:



Nadien kunnen we de pH berekenen met de formule:

$$\text{pH}_{\text{buffer+sterkzuur}} = \text{p}K_z - \log \frac{n_{\text{oz}} + n_{\text{sterkzuur}}}{n_{\text{ob}} - n_{\text{sterkzuur}}} = \text{p}K_z + \log \frac{n_{\text{ob}} - n_{\text{sterkzuur}}}{n_{\text{oz}} + n_{\text{sterkzuur}}} \quad (35)$$

Voegen we aan een buffer een sterke base toe (NaOH bijv.), dan reageert die base met het bufferzuur (HX). Bij die reactie wordt bufferbase (X^-) gevormd:



Nadien kunnen we de pH berekenen met de formule:

$$\text{pH}_{\text{buffer+sterkebase}} = \text{p}K_z - \log \frac{n_{\text{oz}} - n_{\text{sterkebase}}}{n_{\text{ob}} + n_{\text{sterkebase}}} = \text{p}K_z + \log \frac{n_{\text{ob}} + n_{\text{sterkebase}}}{n_{\text{oz}} - n_{\text{sterkebase}}} \quad (36)$$

Voorbeeld

In een maatkolf van 500 mL doen we 2,456 g NaAc. Hierbij voegen we 25 mL HAC 1,00 mol/L. We lengen aan tot de ijkstreep met water. Bereken de pH.

$$2,456 \text{ g NaAc} = 0,030 \text{ mol NaAc}$$

$$25 \text{ mL HAC } 1,00 \text{ mol/L bevat } 0,025 \text{ mol HAC.}$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{buffer}} &= \text{p}K_z - \log \frac{c_{\text{oz}}}{c_{\text{ob}}} = \text{p}K_z - \log \frac{n_{\text{oz}}}{n_{\text{ob}}} \\ &= 4,75 - \log \frac{0,025 \text{ mol}}{0,030 \text{ mol}} = 4,75 - \log \frac{0,025}{0,030} = \mathbf{4,83} \end{aligned}$$

We nemen 100 mL buffer en we voegen hieraan 10 mL HCl 0,1 mol/L (= niet weinig) toe.

Bereken de pH.

$$100 \text{ mL buffer bevat } 0,006 \text{ mol NaAc en } 0,005 \text{ mol HAC.}$$

$$10 \text{ mL HCl } 0,1 \text{ mol/L bevat } 0,001 \text{ mol HCl.}$$

$$\text{pH} = 4,75 - \log \frac{0,005 + 0,001}{0,006 - 0,001} = 4,75 - \log \frac{0,006}{0,005} = \mathbf{4,67}$$

We nemen 300 mL buffer en we voegen hieraan 100 mg NaOH toe.
Bereken de pH.

300 mL buffer bevat 0,018 mol NaAc en 0,015 mol HAc.

100 mg NaOH = 0,0025 mol NaOH.

$$\text{pH} = 4,75 - \log \frac{0,015 - 0,0025}{0,018 + 0,0025} = 4,75 - \log \frac{0,0125}{0,0205} = \mathbf{4,96}$$



7 Bereken de pH van volgende buffers:

- 24,560 g HCN en 32,816 g KCN in 500 mL oplossing
- 0,125 mol NaH_2PO_4 en 0,210 mol K_2HPO_4 in 1 L oplossing
- mengsel van 250 mL NH_3 2,12 mol/L en 500 mL NH_4Cl 1,78 mol/L

8 Hoeveel gram ammoniumchloride moet je bij een halve liter NH_3 0,1 mol/L voegen om een buffer met pH 9,00 te bekommen?

9 Je wenst 2 L $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ -buffermengsel te maken met pH = 4. Je beschikt over 30,000 g HCOONa . Hoeveel mL HCOOH -oplossing 2 mol/L heb je nodig?

10 Bereken de pH als je aan de buffer uit oefening 8 toevoegt:

- 25 druppels HNO_3 0,5 mol/L (1 druppel = 0,05 mL)
- een korreltje KOH met massa 0,612 g

11. Bereken de pH als je aan de buffer uit oefening 9 toevoegt:

- 12 mL H_2SO_4 0,20 mol/L
- 1 g NaOH
- 10,000 g HCOONa

16 Belang van buffers

Buffers worden op grote schaal gebruikt in laboratoria en in de industrie bij processen waar men een milieu met constante pH nodig heeft: analytische chemie, biochemie, bacteriologie, syntheseprocessen, meten van reactiesnelheden, onderzoek van reactie-evenwichten en reactiemechanismen, ...

Ook biologisch zijn buffers heel belangrijk. In het menselijk bloed zorgt de aanwezigheid van koolstofdioxide ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$) en waterstofcarbonaten (HCO_3^-) voor een bufferwerking, zodat de pH van bloed steeds schommelt rond 7,3. Waarden boven 7,8 of onder 7 kunnen dodelijk zijn. Ook zeewater, rivierwater, ... zijn door de aanwezigheid van opgeloste zouten vaak gebufferd. Ook enzymatische processen zijn vaak gebonden aan strikte pH-grenzen.

17 Zuur-basetitraties

Met behulp van een titratie kan de ongekende concentratie van een oplossing gemeten worden. Door te bepalen hoeveel titreervloeistof met gekende concentratie moet toegevoegd worden om al het aanwezige product te laten reageren (equivalentiepunt EP) kan de concentratie ervan berekend worden.

Het grote probleem bij een titratie is het vaststellen van het equivalentiepunt. Enkele voorbeelden illustreren de manier waarop dit kan opgelost worden.

Titratie van HCl (0,1 mol/L) met NaOH (0,1 mol/L)

In een erlenmeyer (of beker) gieten we 25 mL HCl 0,1 mol/L. Uit een buret druppelen we NaOH 0,1 mol/L toe (Afb. 22). Telkens een druppel wordt toegevoegd meten we de pH in de erlenmeyer. We zetten die waarden uit in een grafiek.

We stellen vast dat de pH bij het equivalentiepunt een grote sprong maakt. Dit laat ons uiteraard toe om dit equivalentiepunt grafisch te bepalen. Indien in de erlenmeyer een zuur-base-indicator aanwezig is die van kleur verandert bij die pH-sprong, dan kunnen we het equivalentiepunt ook visueel vaststellen.

De tabel hieronder (Afb. 23) illustreert hoe deze grafiek tot stand gekomen is.

Vóór het EP wordt voor de pH-berekening de formule voor een sterk zuur gebruikt, want dan is er, naast NaCl, enkel HCl aanwezig.

Bij het EP is de pH uiteraard gelijk aan 7, want dan is er enkel NaCl aanwezig.

Nà het EP wordt de formule voor een sterke base gebruikt, want dan is er, naast NaCl, een overmaat aan NaOH aanwezig.

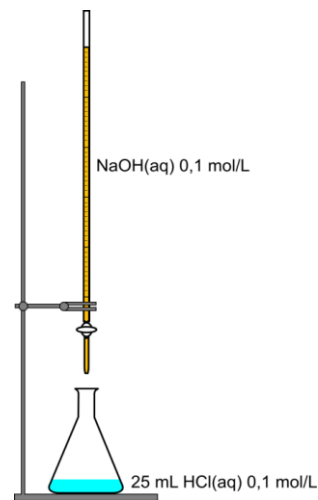
ml NaOH toegevoegd	Totaal volume	Hoeveelh. HCl	Hoeveelh. NaOH	Hoeveelh. NaCl	Conc. HCl	Conc. NaOH	pH
0	25	0,00250	0,00000	0,00000	0,10000	0,00000	1,00
1	26	0,00240	0,00000	0,00010	0,09231	0,00000	1,03
5	30	0,00200	0,00000	0,00050	0,06667	0,00000	1,18
10	35	0,00150	0,00000	0,00100	0,04286	0,00000	1,37
15	40	0,00100	0,00000	0,00150	0,02500	0,00000	1,60
20	45	0,00050	0,00000	0,00200	0,01111	0,00000	1,95
24	49	0,00010	0,00000	0,00240	0,00204	0,00000	2,69
24,2	49,2	0,00008	0,00000	0,00242	0,00163	0,00000	2,79
24,4	49,4	0,00006	0,00000	0,00244	0,00121	0,00000	2,92
24,6	49,6	0,00004	0,00000	0,00246	0,00081	0,00000	3,09
24,8	49,8	0,00002	0,00000	0,00248	0,00040	0,00000	3,40
25	50	0,00000	0,00000	0,00250	0,00000	0,00000	7,00
25,2	50,2	0,00000	0,00002	0,00250	0,00000	0,00040	10,60
25,4	50,4	0,00000	0,00004	0,00250	0,00000	0,00079	10,90
25,6	50,6	0,00000	0,00006	0,00250	0,00000	0,00119	11,07
25,8	50,8	0,00000	0,00008	0,00250	0,00000	0,00157	11,20
26	51	0,00000	0,00010	0,00250	0,00000	0,00196	11,29
30	55	0,00000	0,00050	0,00250	0,00000	0,00909	11,96
35	60	0,00000	0,00100	0,00250	0,00000	0,01667	12,22
40	65	0,00000	0,00150	0,00250	0,00000	0,02308	12,36

Afb. 23

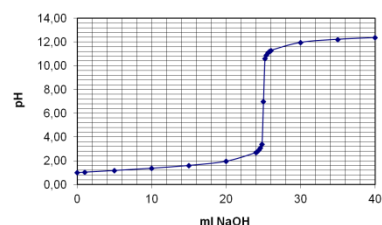
Titratie van HAc (0,1 mol/L) met NaOH (0,1 mol/L)

In een erlenmeyer (of beker) gieten we 25 mL HAc 0,1 mol/L. Uit een buret druppelen we NaOH 0,1 mol/L toe. Telkens een druppel wordt toegevoegd meten we de pH in de erlenmeyer. We zetten die waarden uit in een grafiek.

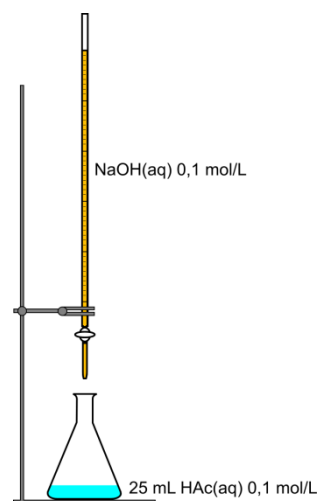
We stellen vast dat ook hier de pH bij het equivalentiepunt een sprong maakt. Dit laat ons uiteraard toe om dit equivalentiepunt grafisch te bepalen. Indien in de erlenmeyer een zuur-base-indicator aanwezig is die van kleur verandert bij die pH-sprong, dan kunnen we het equivalentiepunt ook visueel vaststellen.



Afb. 22 – Titratie van HCl met NaOH



Afb. 24 – Titratie van een sterk zuur met een sterke base



Afb. 25 – Titratie van een zwak zuur met een sterke base

De tabel hieronder (Afb. 26) illustreert hoe deze grafiek tot stand gekomen is.

In het begin wordt voor de pH-berekening de formule voor een zwak zuur gebruikt, want dan is er enkel HAc aanwezig.

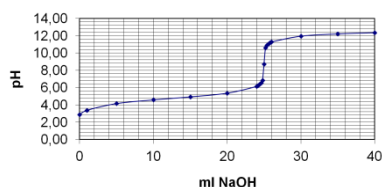
Vóór het EP wordt de formule voor een buffer gebruikt, want dan is er, naast HAc ook Ac^- aanwezig.

Bij het EP wordt de pH berekend met de formule van een zwakke base, want dan is er enkel Ac^- aanwezig..

Nà het EP wordt de formule voor een sterke base gebruikt, want dan is er, naast Ac^- , een overmaat aan NaOH aanwezig.

ml NaOH toegevoegd	Totaal volume	Hoeveelh. HAc	Hoeveelh. NaOH	Hoeveelh. NaAc	Conc. HAc	Conc. NaOH	Conc. NaAc	pH
0	25	0,00250	0,00000	0,00000	0,10000	0,00000	0,00000	2,88
1	26	0,00240	0,00000	0,00010	0,09231	0,00000	0,00385	3,37
5	30	0,00200	0,00000	0,00050	0,06667	0,00000	0,01667	4,15
10	35	0,00150	0,00000	0,00100	0,04286	0,00000	0,02857	4,57
15	40	0,00100	0,00000	0,00150	0,02500	0,00000	0,03750	4,93
20	45	0,00050	0,00000	0,00200	0,01111	0,00000	0,04444	5,35
24	49	0,00010	0,00000	0,00240	0,00204	0,00000	0,04898	6,13
24,2	49,2	0,00008	0,00000	0,00242	0,00163	0,00000	0,04919	6,23
24,4	49,4	0,00006	0,00000	0,00244	0,00121	0,00000	0,04939	6,36
24,6	49,6	0,00004	0,00000	0,00246	0,00081	0,00000	0,04960	6,54
24,8	49,8	0,00002	0,00000	0,00248	0,00040	0,00000	0,04980	6,84
25	50	0,00000	0,00000	0,00250	0,00000	0,00000	0,05000	8,72
25,2	50,2	0,00000	0,00002	0,00250	0,00000	0,00040	0,04980	10,60
25,4	50,4	0,00000	0,00004	0,00250	0,00000	0,00079	0,04960	10,90
25,6	50,6	0,00000	0,00006	0,00250	0,00000	0,00119	0,04941	11,07
25,8	50,8	0,00000	0,00008	0,00250	0,00000	0,00157	0,04921	11,20
26	51	0,00000	0,00010	0,00250	0,00000	0,00196	0,04902	11,29
30	55	0,00000	0,00050	0,00250	0,00000	0,00909	0,04545	11,96
35	60	0,00000	0,00100	0,00250	0,00000	0,01667	0,04167	12,22
40	65	0,00000	0,00150	0,00250	0,00000	0,02308	0,03846	12,36

Afb. 26



Afb. 27 – Titratie van een zwak zuur met een sterke base

Algemene formule

Bij het equivalentiepunt werd uit de buret een hoeveelheid zuur(base) toegevoegd die equivalent is aan de hoeveelheid base(zuur) in de erlenmeyer.

Stel dat er bij het EP V_1 mL zuur(base)-oplossing met concentratie c_1 uit de buret werd toegevoegd. Deze hoeveelheid bevat $\frac{V_1}{1000}(\text{L}) \cdot c_1 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ mol zuur(base).

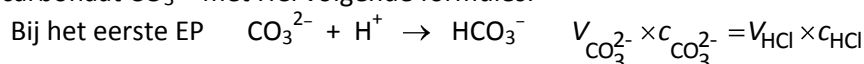
Stel dat er in de erlenmeyer V_2 mL base(zuur)-oplossing met concentratie c_2 aanwezig was. Deze hoeveelheid bevat $\frac{V_2}{1000}(\text{L}) \cdot c_2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ mol base(zuur).

Vermits bij het equivalentiepunt equivalente hoeveelheden samengevoegd zijn kunnen we stellen dat deze hoeveelheden gelijk zijn.

$$V_1 \times c_1 = V_2 \times c_2$$

Deze gelijkheid is enkel geldig bij de titratie van een éénbasisch zuur of een éénzurige base met een éénzurige base of een éénbasisch zuur. Meerbasische zuren en meerzurige basen worden trouwens nooit als titreeroplossing gebruikt.

Bij de titratie van een meerbasisch zuur of een meerzurige base is deze gelijkheid enkel geldig bij het éérste E.P. Zo gelden bij de titratie van carbonaat CO_3^{2-} met HCl volgende formules:



Bij het tweede EP $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $V_{\text{CO}_3^{2-}} \times c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{V_{\text{HCl}} \times c_{\text{HCl}}}{2}$



- 12 Bij de titratie van 25 mL HAC-oplossing wordt het equivalentiepunt bereikt na toevoegen van 30 mL NaOH-oplossing 0,110 mol/L.
 - a. Bereken de concentratie van de azijnzuuroplossing.
 - b. Hoe groot is de pH tijdens de titratie na toevoegen van 15 mL NaOH 0,110 mol/L?
 - c. Hoe groot is de pH als we 50 mL NaOH 0,110 mol/L hebben toegevoegd?
- 13 In een erlenmeyer bevindt zich 25,0 mL HAC 0,1 mol/L. Uit een buret voegen we NaOH 0,1 mol/L toe.
 - a. Bereken de pH na toevoegen van 10 mL uit de buret.
 - b. Bereken de pH na toevoegen van 25 mL uit de buret.
 - c. Bereken de pH na toevoegen van 30 mL uit de buret.
- 14 20 mL KOH 0,02 mol/L wordt getitreerd met 28,2 mL HNO₃. Bereken de concentratie van deze oplossing.
- 15 Men lengt 10 mL geconcentreerd H₂SO₄ aan tot 1 L. 20 mL van deze oplossing wordt getitreerd met NaOH 0,2 mol/L. Het equivalentiepunt wordt bereikt na toevoegen van 36,2 mL. Bereken de concentratie van het geconcentreerde H₂SO₄.

18 Verdunningswet van Ostwald



#6

In een beker doen we 10 mL ijsazijn. Hierin plaatsen we de geleidingsmeter en we voegen (zo weinig mogelijk) water toe tot de elektrodes contact geven met de vloeistof.

We volgen de geleiding terwijl we water uit een buret laten toedruppelen.

De geleidbaarheid van azijnzuur neemt toe naarmate de concentratie ervan kleiner wordt, dus naarmate de verdunning groter wordt.

We kunnen dit fenomeen als volgt verklaren.



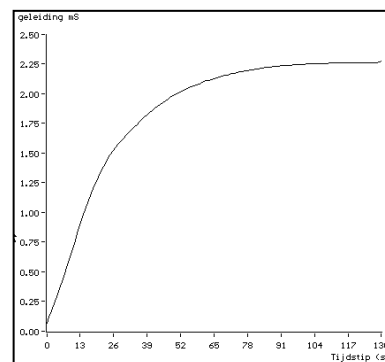
$$K_{\text{zHAc}} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Azijnzuur is een zwak zuur. Dit betekent dat slechts een klein aantal van het oorspronkelijk aantal aanwezige moleculen een proton afgeeft. Deze verhouding wordt weergegeven door de **ionisatiegraad** α :

$$\alpha = \frac{\text{aantal geïoniseerde moleculen}}{\text{aantal oorspronkelijk aanwezige moleculen}}$$

We kunnen berekenen dat in een oplossing HAC 0,1 mol/L de concentratie van H^+ (en ook de concentratie van Ac^-) gelijk is aan $1,33 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

De ionisatiegraad α van azijnzuur in deze oplossing is dus:

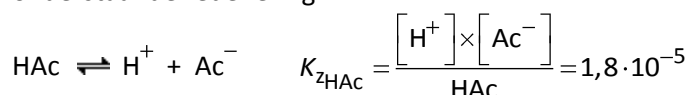


Afb. 28

$$\alpha = \frac{1,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 0,0133$$

Dit betekent dat er slechts 133 moleculen op 10 000 moleculen een proton afsplitsten. Nog anders gezegd: 1,33 moleculen op 100 of **1,33 %**. Dit is dus zeer weinig en bij nog zwakkere zuren is dit nog minder.

Bij toevoegen van water neemt de geleiding toe. Dit betekent dat dus het aantal ionen toeneemt. Dit kan enkel verklaard worden door aan te nemen dat bij verdunning de ionisatiegraad toeneemt, hetgeen ook volgt uit onderstaande redenering.



Concentratie	HAc	H ⁺	Ac ⁻
Begin	c ₀	0	0
Verdwijnt	α × c ₀	0	0
Ontstaat	0	α × c ₀	α × c ₀
Evenwicht	c ₀ - α × c ₀ = (1 - α) × c ₀	α × c ₀	α × c ₀

$$K_{\text{zHAc}} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha^2 \times c_0^2}{1 - \alpha \times c_0} = \frac{\alpha^2 \times c_0}{1 - \alpha}$$

Vermits K_z een constante is, blijkt duidelijk dat als c_0 vermindert (verdunning) de rest van de breuk, $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$, moet toenemen. En vermits een breuk toeneemt als de teller (α^2) toeneemt en/of als de noemer ($1 - \alpha$) afneemt, bewijst dit dat de dissociatiegraad α stijgt als de verdunning toeneemt.

Dit is de **verdunningswet van Ostwald**:

$$\frac{\alpha^2 \times c_0}{1 - \alpha} = \text{Constante} \quad (\text{enkel geldig voor zwakke elektrolyten})$$



- 16 Een zwak zuur HZ heeft een molecuulmassa van 72,3 u. We brengen 5,0 g HZ in een maatkolf van 1 L en we lengen aan met water tot aan de ijkstreep. Het zuur is dan voor 0,15% geïoniseerd.
- Bereken de zuurconstante van het zuur.
 - Bereken de pH van de oplossing.
 - Hoeveel L water moet bijgevoegd worden opdat 10% van het zuur zou splitsen?

