

Ik loop tegen het volgend probleem aan bij de opstelling van de titratiecurve van fosforzuur (0.1 M) met NaOH (0,1 M): de pH van de buffer komt via de Hasselbach-formule lager uit dan de pH van het zuur bijv. 0,1 M H₃PO₄.

Hoe los je een dergelijk probleem op? Van mijn collega's krijg ik hier niet meteen een bruikbaar antwoord op.

Antwoord

Dit "probleem" is het gevolg van het feit dat pH's in het S.O. meestal (altijd?) berekend worden door gebruik te maken van formules (bijv. voor een zwak zuur: $pH = \frac{1}{2} pK_z - \frac{1}{2} \log C_{\text{zuur}}$). Deze formules

zijn echter enkel geldig in bepaalde omstandigheden:

- concentraties niet TE groot
- concentraties niet TE klein
- zuur/base is ècht zwak/sterk

Er zijn echter zuren/basen die niet ècht zwak zijn en H₃PO₄ is nu net zo'n geval. Vandaar de afwijking waarvan jij spreekt.

Om één en ander duidelijk te maken bespreken we enkele voorbeelden.

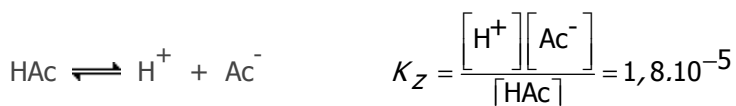
0,1 mol/L azijnzuur HAc - $K_z = 1,8 \cdot 10^{-5}$ - $pK_z = 4,74$

HAc is dus een zwak zuur ($K_z < 10^{-3}$).

We berekenen de pH met de klassieke formule voor een zwak zuur:

$$pH = \frac{1}{2} pK_z - \frac{1}{2} \log C_{\text{zuur}} = \frac{1}{2} 4,74 - \frac{1}{2} \log 0,1 = \mathbf{2,87}$$

We berekenen nu de pH uitgaande van het chemisch evenwicht:



mol/L	HAc	H ⁺	Ac ⁻
Formeel	0,1	0	0
Δ	-x	+x	+x
Evenwicht	0,1-x	x	x
	9,87 · 10⁻²	1,33 · 10⁻³	1,33 · 10⁻³

Door substitutie van de evenwichtsconcentraties in de evenwichtsconstante kunnen we x en dus de evenwichtsconcentraties en de pH berekenen:

$$K_z = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1-x}$$

$$\Rightarrow x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}x - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\Rightarrow x = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \mathbf{pH = 2,88}$$

We stellen vast dat de pH berekend met de formule (2,87) niet noemenswaardig afwijkt van deze meer exacte pH (2,88). Dit is altijd het geval als het zuur een echt zwak zuur is. In dit voorbeeld is

slechts $1,33 \cdot 10^{-3}$ mol/L van de oorspronkelijke $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L zwak zuur geïoniseerd. Dit is slechts 1,33 % of de vorderingsgraad van het ionisatie-evenwicht is slechts $\lambda = 0,0133$.

0,1 mol/L fosforzuur H_3PO_4 - $K_{z1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ - $pK_{z1} = 2,12$

H_3PO_4 is dus niet ècht een zwak zuur ($K_z > 10^{-3}$).

We berekenen de pH met de klassieke formule voor een zwak zuur:

$$pH = \frac{1}{2} pK_z - \frac{1}{2} \log C_{\text{zuur}} = \frac{1}{2} 2,12 - \frac{1}{2} \log 0,1 = \mathbf{1,56} \quad (1)$$

We berekenen nu de pH uitgaande van het chemisch evenwicht:



mol/L	H_3PO_4	H^+	$H_2PO_4^-$
Formeel	0,1	0	0
Δ	-x	+x	+x
Evenwicht	0,1-x	x	x
	$7,61 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$

Door substitutie van de evenwichtsconcentraties in de evenwichtsconstante kunnen we x en dus de evenwichtsconcentraties en de pH berekenen:

$$K_z = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0,1-x} \quad (2)$$

$$\Rightarrow x^2 + 7,5 \cdot 10^{-3}x - 7,5 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$\Rightarrow x = 2,39 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \mathbf{pH = 1,62}$$

We stellen vast dat de pH berekend met de formule (1,56) méér afwijkt van deze meer exacte pH (1,62). In dit voorbeeld is echter $2,39 \cdot 10^{-2}$ mol/L van de oorspronkelijke $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L (zwak) zuur geïoniseerd. Dit is 23,9 % of de vorderingsgraad van het ionisatie-evenwicht is $\lambda = 0,239$.

Opmerking

In feite hebben we in dit geval (door de vrij grote vorderingsgraad van het ionisatie-evenwicht) al te maken met een (soort) buffer: H_3PO_4 (tamelijk zwak zuur) en $H_2PO_4^-$ (geconjugeerde base). De pH kan dus ook met de Hasselbach-formule berekend worden:

$$pH = pK_z + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{zuur}}} = 2,12 + \log \frac{2,39 \cdot 10^{-2}}{7,61 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{1,62} \quad (3)$$

Titratie van 10 mL H₃PO₄ 0,1 mol/L met NaOH 0,1 mol/L

Klassieke berekening (die jou inderdaad tegen een probleem doet aanlopen)

pH bij het begin van de titratie: **pH = 1,56** (1)

Na toevoegen van (bijv.) 1 mL NaOH 0,1 mol/L (bevat $1 \cdot 10^{-4}$ mol NaOH) is er aanwezig:

$$(1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{PO}_4^-$$

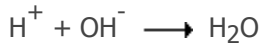
Dit is een buffer met **pH = 1,17**. En dit is nu net het probleem waar je tegenaan loopt: deze pH is kleiner dan de begin-pH, niettegenstaande het toevoegen van een sterke base.

Exacte berekening

pH bij het begin van de titratie: **pH = 1,62** (2) of (3)

mol	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻
Formeel	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
Evenwicht	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$

Door toevoegen van NaOH zal volgende aflopende reactie optreden:



Toevoegen van (bijv.) 1 mL NaOH 0,1 mol/L (bevat $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol OH⁻) geeft:

mol	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻
Formeel	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
Evenwicht	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
Toevoegen NaOH	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$

Daardoor is het evenwicht verbroken en zal er een verschuiving naar rechts optreden:

mol	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻
Formeel	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	0
Evenwicht	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
Toevoegen NaOH	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
Δ	-x	+x	+x
Nieuwe evenwicht	$7,61 \cdot 10^{-4} - x$	$1,39 \cdot 10^{-4} + x$	$2,39 \cdot 10^{-4} + x$
	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$

$$K_z = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3} = \frac{\left(\frac{1,39 \cdot 10^{-4} + x}{0,011}\right) \cdot \left(\frac{2,39 \cdot 10^{-4} + x}{0,011}\right)}{\left(\frac{7,61 \cdot 10^{-4} - x}{0,011}\right)}$$

$$\Rightarrow x^2 + 4,61 \cdot 10^{-4}x - 2,96 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$\Rightarrow x = 5,71 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{De pH is dan: } \text{pH} = -\log \frac{0,000196 \text{ mol}}{0,011 \text{ L}} = \mathbf{1,75}$$

Via deze exacte berekening vind je dus een pH die groter is dan de begin-pH, wat normaal is na toevoegen van een sterke base.

Probleem opgelost dus. Meteen ontstaat echter een nieuw probleem: hoe leg je dat uit aan de leerlingen? Je kan, **indien absoluut nodig**, dit proberen met de bovenstaande methode: het is tenslotte een mooie toepassing van chemisch evenwicht en het verschuiven ervan. Lukt dit niet, dan kan het volstaan met te wijzen op het feit dat fosforzuur niet ècht een zwak zuur is en dat de klassieke methode in dit geval foutieve resultaten geeft.

Terloops gezegd, hetzelfde probleem stelt zich bij de titratie van bijv. 10 mL HAC 0,1 M met NaOH 0,1 M.

De begin-pH is daar 2,87.

Na toevoegen van 1 mL NaOH 0,1 M is de pH 3,79. Niets aan de hand dus.

Maar na toevoegen van **0,1 mL** NaOH 0,1 M is de pH 2,74. Ook hier is die kleiner dan de begin-pH.