

Bufferoplossingen en pH titratie

Experimentele basistechnieken: Practicum 10

Mathias Meersschaut,
Michail Ognyanov

Professor
Joris Van de Vondel,
Riccardo Raabe

Voorbereiding 9.25/10 -> 4.5/5

Activiteit en activiteitscoëfficiënt 0.75/1
Afleiding stellingen bufferend vermogen 3/3
Motivatie keuze buffer + berekening 2/2
Verklaring sprong in pH 1.5/2
Uitleg pH meter 2/2

Deel 1: bereiden van buffers 6/6

Kritische reflectie bereidingsmethodes: vermelding gebruikt glaswerk en fouten 1/1
Berekening totale nauwkeurigheid op de bereide pH en concentraties 1.5/1.5
Vergelijking met gemeten pH + verklaring eventuele afwijkingen 1.5/1.5
Bepaling **buffercapaciteit** adhv twee teststalen met resp. 2 mL NaOH en HCl. 2/2

Deel 2: pH titratie 11.5/12 = 9/9

Plotten titratiecurve in correcte figuur (conform stijl, eenheden etc.) 2/2
Bepalen equivalentiepunt en fout 1/2
Vergelijking **indicatoren**: methyloranje vs. fenolftaleïne (is normaal de beste) 1/1
Concentraties azijnzuuroplossing in maatkolf en commerciële oplossing + fout 2/2
Massaprocent azijnzuuroplossing (#g azijnzuur per 100g oplossing) + fout 2/2
Verklaring plateau in begin omslaggebied met reactievgl 1.5/2
Bepalen van pKa uit de titratiecurve 1/1

TOTAAL 19.5/20

1 INLEIDING

Dit practicum onderzoekt bufferoplossingen en hun bufferend vermogen, evenals het principe van pH-titratie. Bufferoplossingen spelen een essentiële rol in chemische en biologische systemen door de pH relatief constant te houden bij de toevoeging van een zuur of base. Tijdens het experiment wordt een bufferoplossing met pH 4.4 bereid en wordt de invloed van zuur- of basetoevoeging (HCl en NaOH) op de pH geanalyseerd. Daarnaast wordt een pH-titratie uitgevoerd om een titratiecurve op te stellen, het equivalentiepunt van een zuur-basereactie te bepalen evenals de ionisatieconstante (pKa) en het massaprocent van azijnzuur af te leiden.

2 MATERIAAL

In dit hoofdstuk worden de gebruikte materialen en de bijhorende systematische onzekerheden die hiermee gepaard gaan besproken.

Het glaswerk bestond uit een maatbeker van 100 mL, gebruikt voor het mengen, titreren en opslaan van de eindoplossingen. Voor precieze volumemetingen werd een volumetrische pipet gebruikt met capaciteit van 10 mL en een systematische fout van 0.02 mL. Oplossingen werden bereid in maatkolven van 100 mL, met een fout van 0.1 mL, terwijl kleinere volumes werden afgemeten met een geïndividueerde pipet (1 tot 10 mL, fout 0.05 mL). Voor heel kleine volumes (0.100 tot 1.000 mL) werd er gebruik gemaakt van een micropipet, met een fout van 0.005 mL. Daarnaast werd een buret van 50 mL gebruikt, die een nauwkeurigheid van 0.05 mL bood. Het hierboven vernoemd maatwerk is te zien op Figuur 1.



Figuur 1: Op deze figuur is het gebruikte maatglas, met uitzondering van de maatbeker en micropipet, te zien [1].

Voor het afmeten van vaste stoffen werd een balans gebruikt met als systematische fout van 0.01 g.

De chemische stoffen die tijdens dit experiment zijn gebruikt, omvatten natriumacetaat met een massa van 82.9 g/mol, opgelost in gedestilleerd water, en azijnzuur met een concentratie van 0.100 mol/L. Daarnaast werd natriumhydroxide met een concentratie van 0.100 mol/L gebruikt. Voor de titratie werd ook een commerciële azijnzuuroplossing gebruikt met onbekende concentratie.

3 METHODEN EN RESULTATEN

Dit hoofdstuk omvat voor elke proef wat de methode was, en welke de bijhorende resultaten zijn.

3.1 Bufferoplossing

De gewenste pH waarde voor de bufferoplossing is 4.4. Hierdoor werd gekozen voor een bufferoplossing van azijnzuur (CH_3COOH) en CH_3COONa . Het natriumacetaat werd in vaste vorm afgewogen op een digitale weegschaal, de gemeten massa is $m = (0.26 \pm 0.01)$ g. Deze werd vervolgens opgelost in water. Met

behulp van een micropipet werd $V = (0.390 \pm 0.005)$ mL azijnzuur afgemeten. Beide oplossingen werden dan samengevoegd in een maatkolf en aangelengd tot (100.0 ± 0.1) mL. De resulterende concentraties van respectievelijk azijnzuur en natriumacetaat zijn $c_{HA} = (0.0650 \pm 0.0008)$ mol/L en $c_{A^-} = (0.0314 \pm 0.0012)$ mol/L. Op basis van deze effectieve waarden zou de buffer een pH van 4.42 moeten hebben. De pH waarde van deze bufferoplossing werd gecontroleerd met de pH-meter, er werd $pH = 4.41 \pm 0.10$ vastgesteld. Vervolgens werd (2.00 ± 0.05) mL HCl toegevoegd aan de bufferoplossing en werd de pH opnieuw gemeten als $pH = 3.72 \pm 0.10$. Bij toevoeging van (2.00 ± 0.05) mL NaOH aan de originele oplossing werd een pH van 4.69 ± 0.10 gevonden. Voor beide van deze stoffen werd de buffercapaciteit bepaald:

$$\pi = \frac{\pm \Delta n}{\Delta pH \cdot V_{buff}} \quad \text{Bepaling buffercapaciteit} \quad (1)$$

De fout hierop is

$$\sigma_{\pi} = \frac{\pi}{\sqrt{12}} \sqrt{\frac{\sigma_n^2}{n^2} + \frac{\sigma_{pH}^2}{pH^2} + \frac{\sigma_V^2}{V^2}} \quad (2)$$

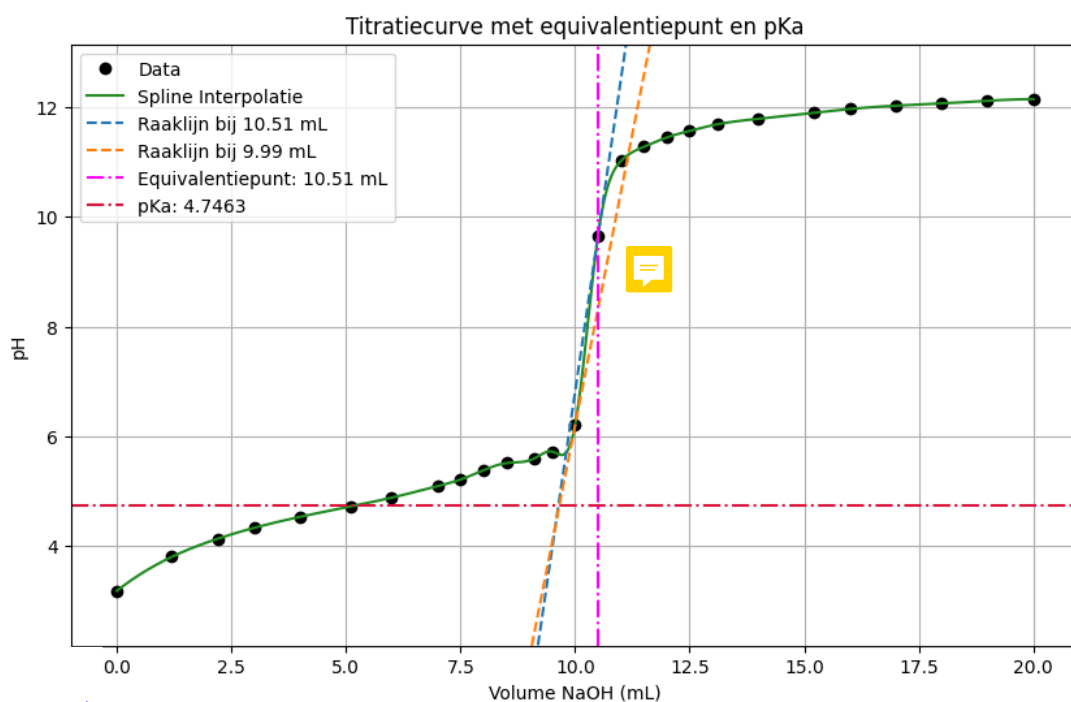
Voor HCl was deze $\pi_1 = (0.0029 \pm 0.0009)$ mol/L, voor NaOH $\pi_2 = (0.007 \pm 0.002)$ mol/L.

Bepaling onzekerheden op pH en concentraties 1.5/1.5

3.2 Titratie

Voor de titratie werd $V_1 = (10.00 \pm 0.05)$ mL van een commercieel verkrijgbare azijnzuuroplossing verdund in een maatkolf die tot 100 mL werd aangevuld. De titratie werd uitgevoerd met behulp van een pH-meter om de verandering in pH bij toevoeging van de base te volgen. De 0.100M natriumhydroxideoplossing werd in kleine stappen (initieel 1,00 mL, tussen pH 5,00 en 11,70 in stappen van 0,50 mL) toegevoegd. Na elke toevoeging werd de pH afgelezen zodra deze gestabiliseerd was. De titratie werd beëindigd na toevoeging van 20,00 mL NaOH-oplossing.

De gemeten pH-waarden werden uitgezet als functie van het toegevoegde volume natriumhydroxide. Hierop werd een fout van 0.01 afgeschat, waarna deze punten werden geïnterpoleerd, zoals te zien op Figuur 2.



Figuur 2/2

Bepaling
equivalentiepunt
grafisch+uitleg
1/2

Figuur 2: Titratiecurve

Uit de curve werd het equivalentiepunt bepaald op een volume van (10.5 ± 0.3) mL met behulp van de knikpunten. Dit werd zowel grafisch als met behulp van de tweede afgeleide methode geverifieerd. De fout hierop werd genomen als 0.25 mL aangezien de afstand tussen de datapunten 0.5 mL is.

Het half equivalentiepunt is halverwege tussen het begin van de titratie en het equivalentiepunt. Hier is voldoende base toegevoegd om half het azijnzuur te neutraliseren. Dan is $c_{HA} = c_{A^-}$, en $K = [H_3O^+][A^-]/[HA]$. Dus is $K = [H_3O^+]$, ofwel $pH = pKa$. Zo werd afgelezen dat $pKa = 4.75 \pm 0.08$. De onzekerheid hierop werd genomen als half de afstand tussen de pH-waarden van de punten rond $pH = 4.75$.

Bepaling pKa 1/1

De molariteit van de verdunde azijnzuuroplossing wordt bepaald met behulp van het equivalentievolume. Op het equivalentiepunt is $n_{NaOH} = n_a$, dus $c_a = c_{NaOH} V_{NaOH} / V_a = (0.105 \pm 0.003)$ mol/L. De oorspronkelijk oplossing werd met factor 10 verdund dus heeft een concentratie van $c_0 = (1.05 \pm 0.03)$ mol/L.

Het massaprocent werd bepaald via de formules $m = nM$ en $\rho_A = m/V$, waarbij het massaprocent werd berekend als $\eta = \rho_A / \rho = Mc$. Het massaprocent van azijnzuur in de commerciële oplossing werd bepaald als op $\eta = (6.2 \pm 0.2)\%$.

De titratiecurve toonde een traag stijgende pH in het begin, gevolgd door een scherpe sprong bij het equivalentiepunt. Fenolftaleïne bleek de meest geschikte indicator voor deze titratie, aangezien het omslaggebied (pH 8,3 - 10,0) zich dicht bij het equivalentiepunt bevond.

4 DISCUSSIE

4.1 Vergelijking tussen Theorie en Experiment

Vgl theoretische waarde 1.5/1.5

De berekende pH-waarde van de bufferoplossing op basis van de Henderson-Hasselbalch-vergelijking was 4.40, terwijl de gemeten pH 4.41 ± 0.10 bedroeg. Dit verschil van 0.01 pH-eenheden valt binnen de meetonzekerheid en toont aan dat de buffer correct was samengesteld. Bij toevoeging van 2 mL HCl daalde de pH naar 3.72 ± 0.10 , terwijl toevoeging van 2 mL NaOH de pH verhoogde tot 4.69 ± 0.10 . De theoretisch verwachte pH-verandering was respectievelijk 3.70 en 4.70, wat een goede overeenkomst vertoont met de experimentele waarden.

De buffercapaciteit werd experimenteel bepaald als $\pi_{HCl} = (0.0029 \pm 0.0009)$ mol/L en $\pi_{NaOH} = (0.007 \pm 0.002)$ mol/L. Theoretisch zou de buffercapaciteit afhankelijk zijn van de beginconcentraties en de gekozen pH, wat betekent dat kleine afwijkingen te verwachten zijn als gevolg van meeton nauwkeurigheden.

Voor de titratie werd het equivalentiepunt bepaald op (10.5 ± 0.3) mL, wat in overeenstemming is met de verwachte waarde. De pKa van azijnzuur werd experimenteel bepaald als 4.75 ± 0.08 , wat zeer dicht bij de literatuurwaarde van 4.74 ligt. Het massaprocent azijnzuur in de commerciële oplossing werd berekend als $(6.2 \pm 0.2)\%$, wat een redelijke schatting is gezien de gebruikelijke waarden voor azijn van 4 tot 8 procent.

4.2 Bronnen van Meetfouten

4.2.1 Systematische fouten

Systematische fouten kunnen voortkomen uit de kalibratie van de pH-meter, de nauwkeurigheid van de pipetten en de concentratie van de gebruikte oplossingen. Indien de pH-meter niet correct werd gekalibreerd, kan dit een constante fout in de metingen veroorzaken. Bovendien kunnen kleine afwijkingen in de gehaldebepaling van de azijnzuuroplossing resulteren in een fout in de berekening van het massaprocent.

4.2.2 Statistische fouten

Statistische fouten zijn voornamelijk te wijten aan meetonzekerheden en variabiliteit in het aflezen van de pH-waarden. De fout op de pH-metingen werd geschat op 0.01, wat een invloed heeft op de bepaling van

het equivalentiepunt en de pKa-waarde. Daarnaast kan de verdeling van de titratiepunten invloed hebben op de precisie van de afgeleide gegevens.

4.3 Beperkingen van het Experiment

Een beperking van dit experiment is het beperkte aantal meetpunten rond het equivalentiepunt. Hierdoor kunnen knikpunten minder nauwkeurig worden bepaald, wat de bepaling van het equivalentiepunt en de pKa beïnvloedt. Daarnaast werd slechts één concentratie azijnzuur geanalyseerd, wat de generaliseerbaarheid van de resultaten beperkt.

4.4 Interpretatie van de Resultaten

De resultaten tonen aan dat het experiment succesvol was in het bepalen van de bufferwerking en het uitvoeren van een zuur-basetitratie. De gevonden waarden voor pKa en bufferwerking komen goed overeen met de verwachte theoretische waarden, wat wijst op een correcte uitvoering van de metingen. De kleine afwijkingen kunnen worden toegeschreven aan de besproken meetfouten en beperkingen.

Het verschil tussen de waarden van de buffercapaciteit π_{HCl} en π_{NaOH} kan verklaard worden door de asymmetrische verdeling van zuur en base in de buffer. De buffer heeft een hogere capaciteit voor de toevoeging van NaOH omdat het evenwicht tussen azijnzuur en acetaat enigszins naar de basische kant verschoven is.

4.5 Voorstellen voor Verbeteringen

Om de nauwkeurigheid van het experiment te verbeteren, zouden er meer metingen rond het equivalentiepunt moeten worden uitgevoerd. Momenteel vallen de pieken van de tweede afgeleide methode samen met de meetpunten, wat betekent dat een fijnere verdeling van titratievolumes een nauwkeurigere bepaling mogelijk zou maken. Verder zou het kalibreren van de pH-meter voor en na de metingen helpen om systematische fouten te minimaliseren. Tot slot zou het analyseren van meerdere concentraties azijnzuur leiden tot een beter inzicht in de variabiliteit van de metingen.

5 REFERENTIES

- [1] KU Leuven, "Afmeten van volumes: 1. het maatglaswerk," 2024. Deel van het vak: Experimentele basistechnieken in de natuurkunde G00E1a (2024-2025).
- [2] Wikipedia-bijdragers, "Ph-meter — wikipedia, de vrije encyclopedie," 2024. [Online; accessed 9-maart-2025].

6 BIJLAGE 1: VOORBEREIDING

6.1 Deel 1

6.1.1 Activiteit

Activiteit is een maat voor de effectieve concentratie van een stof in een oplossing. Het chemisch potentiaal van een oplossing in functie van de activiteit is gelijk aan die van een ideale oplossing in functie van concentratie.

0.75/1

6.1.2 Maximaliseren van bufferend vermogen

3/3

De wet van Henderson-Hasselbach stelt dat:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[c_{A^-}]}{[c_{HA}]}\right). \quad (3)$$

Stel bovendien dat $c_{A^-} + c_{HA} = c_0$. Als nu een hoeveelheid x van een base wordt toegevoegd zal:

$$\Delta pH = \log\left(\frac{c_{A^-} + x}{c_{HA} - x}\right) - \log\left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}\right) = \log\left(\frac{c_{A^-} + x}{c_{A^-}}\right) - \log\left(\frac{c_{HA} - x}{c_{HA}}\right) \quad (4)$$

Voer nu in $c_{A^-} = \alpha c_0$ en $c_{HA} = (1 - \alpha)c_0$. Dan is de vorige uitdrukking:

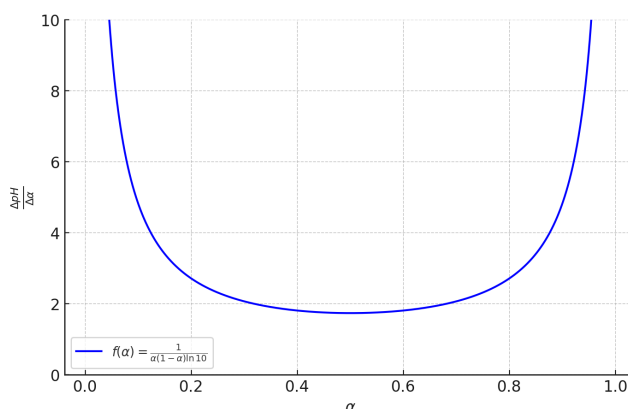
$$\log\left(1 + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right) - \log\left(1 - \frac{\Delta\alpha}{1 - \alpha}\right). \quad (5)$$

Uit de reeksontwikkeling $\log(1 + x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \dots$ volgt dat:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta\alpha} = \frac{1}{\alpha(1 - \alpha) \log(10)}. \quad (6)$$

Dit is maximaal als $\alpha = 1/2$, ofwel $c_{A^-} = c_{HA}$, zoals te zien is op figuur 3.

Beschouw nu:



Figuur 3: Plot van de laatste vergelijking.

$$\frac{\Delta pH}{\Delta c_{A^-}} = \frac{\Delta pH}{\Delta\alpha} \cdot \frac{\Delta\alpha}{\Delta c_{A^-}}. \quad (7)$$

Gebruik makende van het vorige resultaat is dit:

$$\frac{1}{\alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot \ln 10} \cdot \frac{\Delta\alpha}{c_0 \cdot \Delta\alpha}. \quad (8)$$

Ten slotte is de buffercapaciteit dan:

$$\frac{\Delta c_{A^-}}{\Delta pH} = c_0 \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot \ln 10. \quad (9)$$

Dit vertoont een lineaire relatie met c_0 .

6.1.3 Bepalen buffersysteem 2/2

1. Gevraagde pH = 4.4, dus wordt er voor zuur-basekoppel CH_3COOH , CH_3COONa gekozen met een pKa van 4.74.
2. bepalen verhouding zuur/base:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \left(\frac{[base]}{[zuur]} \right) \\ 4.4 &= 4.74 + \log \left(\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \right) \\ -0.34 &= \log \left(\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \right) \\ 10^{-0.34} &= \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \\ 0.46 &= \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \end{aligned}$$

3. Bepalen van de concentratie zuur en base:

$$\begin{aligned} [base] + [zuur] &= 0.1 \\ [zuur] + 0.46[zuur] &= 0.1 \\ [zuur] &= 0.0685 \\ [base] &= 0.0315 \end{aligned}$$

4. bepalen van de hoeveelheid zuur en base voor 100mL oplossing:

- $CH_3COOH \rightarrow 60.0g/mol, 1.049g/mL$
- $CH_3COONa \rightarrow 82.9g/mol$

Nodig CH_3COOH :

$$\begin{aligned} 0.0685M \cdot 0.100mL &= 0.00685mol \\ &= 0.411g \\ &= 0.392mL \end{aligned}$$

Nodig CH_3COONa :

$$\begin{aligned} 0.0315M \cdot 0.100mL &= 0.00315mol \\ &= 0.258g \end{aligned}$$

6.2 Deel 2

1.5/2, voeg ook reactievergelijking en pH formule bij

6.2.1 Fysische verklaring rond EP

Dicht bij het equivalentiepunt is de bufferende werking uitgeput, waardoor een kleine toevoeging van zuur of base een grote verandering in H_3O^+ - of OH^- -concentratie veroorzaakt. Zodra de buffer uitgeput is, is er nauwelijks nog geconjugeerde base om extra H_3O^+ te neutraliseren (of omgekeerd nauwelijks zuur om OH^- te neutraliseren). Hierdoor stapelen H_3O^+ - of OH^- -ionen zich direct op in de oplossing, wat leidt tot een sterke verandering in hun concentratie en dus een abrupte pH-sprong.

6.2.2 Werking van pH-meter [2]

2/2

Een pH-meter is een meetinstrument dat de zuurgraad van een oplossing bepaalt en weergeeft als een pH-waarde. Dit gebeurt door het meten van het potentiaalverschil tussen twee elektroden: een glaselektrode, die gevoelig is voor de concentratie (of nauwkeuriger, de activiteit) van hydroxonium-ionen (H_3O^+) in de oplossing, en een zilver/zilverchloride-elektrode, die dient als referentie met een stabiele potentiaal.

Omdat de glaselektrode een hoge inwendige weerstand heeft, is een voltmeter met een zeer hoge ingangs-impedantie nodig om een nauwkeurige meting te garanderen zonder het meetsignaal te verstoren.

Voor een betrouwbare meting moet de pH-meter regelmatig worden geijkt met bufferoplossingen waarvan de pH bekend en stabiel is. Dit zorgt ervoor dat de gemeten spanning correct wordt omgezet naar een pH-waarde.