

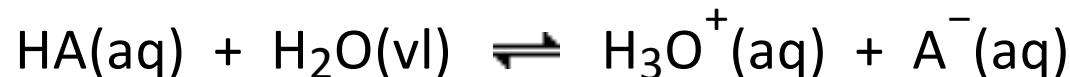
Chemie

1ste Ba Fysica en Sterrenkunde

Zuren en basen (1)

Inleiding

Dissociatie- of ionisatiereacties zijn evenwichtsreacties!



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

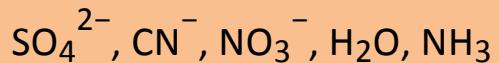
$[\text{H}_2\text{O}]$ wordt niet in evenwichtsconstante opgenomen,
aangezien verandering/verdunning solvent
verwaarloosbaar is

K_a = zuur(dissociatie)constante

	Eigenschap	Sterk zuur	Zwak zuur
K_a		zeer groot $K_a >> 1$	klein $K_a < 10^{-3}$
Evenwichtspositie		rechts	links
Dissociatie		quasi volledig	gering
Evenwichtsconcentratie $[H^+]$		$[H^+] \approx c_{OHA}$	$[H^+] \ll c_{OHA}$
Sterkte van de geconjugeerde base in vergelijking met H_2O		A^- veel zwakkere base dan H_2O	A^- sterkere base dan H_2O
Voorbeelden		HCl, HNO_3	$HF, HC_2H_3O_2, HSO_4^-$

Toepassing 10.1

Rangschik in dalende volgorde van basesterkte



1. Eerst wordt het onderscheid tussen sterke en zwakke base gemaakt. Daar NO_3^- , het nitraat anion, de corresponderende base is van het sterk zuur salpeterzuur, is dit anion een zwakkere base dan H_2O . Alle andere basen in de lijst zijn (alhoewel sterker dan de vorige twee) zwak.



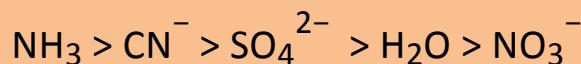
2. In overeenstemming met de bovenstaande tabel, kunnen we de corresponderende basen in volgorde van dalende basesterkte ordenen:



$$K_a \text{ HCN: } 6,2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_a \text{ HSO}_4^-: 1 \cdot 10^{-2}$$

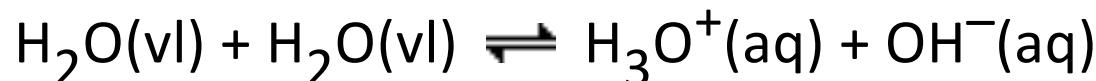
3. Zo komen we tot een algemene rangschikking:



Ionenproduct van water

Zuiver water is een zwak elektrolyt

Auto-ionisatiereactie van water:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

25 °C: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Aan deze voorwaarde wordt altijd voldaan,
ongeacht de samenstelling van de oplossing!

Ionenproduct van water

K_w is afhankelijk van de temperatuur:

T ($^{\circ}\text{C}$)	K_w	$\text{p}K_w$	pH van water
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$	14,92	7,46
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,00
60	$9,60 \cdot 10^{-14}$	13,02	6,51

Auto-ionisatiereactie is een **endotherme reactie!**
Water is een **slecht elektrolyt/geleider**

pH

- **Zure** oplossingen: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- **Basische** oplossingen: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$
- **Neutrale** oplossingen: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Aangezien $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

pH

- Bij 25 °C:

Zure oplossing	pH < 7	pOH > 7
Basische oplossing	pH > 7	pOH < 7
Neutrale oplossing	pH = 7	pOH = 7

- pH schaal: $0 \leq \text{pH} \leq 14$
- Logaritmisch verband tussen pH en concentratie:
naarmate $[\text{H}^+]$ met factor **10 x** stijgt, daalt pH met **1 eenheid**

Toepassing 10.2

1. Wat is de pH van een oplossing van $0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} [\text{H}^+]$?

$$[\text{H}^+] = 0,050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0,050) = -(\log 5 - 2 \log 10) = 1,30$$

2. Wat is de pH van een oplossing waarvoor $[\text{OH}^-] = 0,030 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$?

$$\text{In dit geval is pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -(\log 3 - 2 \log 10) = 1,52$$

$$\text{nu is pH} = 14 - 1,52 = 12,5$$

3. Wat is de $[H^+]$ in een oplossing met pH = 10,60?

$$pH = - \log [H^+]$$

$$\log [H^+] = - pH = - 10,60$$

$$[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$pK_a = - \log K_a$$

- Hoe sterker zuur of base (hoe groter K_a of K_b), hoe kleiner pK_a of pK_b

Sterke zuren

1. Waterstofhalogeniden: HCl, HBr, HI
2. Oxozuren waarin het aantal zuurstofatomen het aantal ioniseerbare waterstofatomen met tenminste twee overtreft: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4

Zwakke zuren

1. Waterstoffluoride: HF
2. Zuren waarin H niet op O gebonden is: H_2S , HCN
3. Oxozuren waarin het aantal zuurstofatomen gelijk of 1 groter is dan het aantal ioniseerbare waterstofatomen: HNO_2 , HClO , H_3PO_4
4. Organische zuren (algemene formule RCOOH): CH_3COOH azijnzuur, $(\text{COOH})_2$ oxaalzuur, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ benzoëzuur.

Sterke basen

(oplosbare metaalverbindingen die O^{2-} of OH^- bevatten)

1. Oxiden M_2O en hydroxiden MOH van alkali metalen: $M = Li, Na, K, Rb, Cs$

2. Oxiden MO en hydroxiden $M(OH)_2$ van de aardalkali metalen $M = Ca, Sr, Ba$

Wegens hun geringe oplosbaarheid worden MgO en $Mg(OH)_2$ niet als sterke basen gebruikt.

Zwakke basen

(veel verbindingen met vrije elektronenparen)

1. ammoniak NH_3

2. organische aminen (algemene formule RNH_2 , R_2NH en R_3N)

pH sterke zuren en basen

Sterke zuren	Sterke basen
HI, HBr, HCl	hydroxiden van de alkalinetalen:
HNO ₃	LiOH, NaOH , KOH , RbOH, CsOH
H ₂ SO ₄ (eerste stap)	hydroxiden van de aardalkalinetalen:
HClO ₄	Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂

- Voor sterke zuren/basen: dissociatie volledig in water
- of $[H^+]_{ev} = C_{oHA}$
- pH berekend uit **nominale** zuur/baseconcentratie

$$pH = -\log [H^+] = -\log c_{oHA} \quad pOH = -\log [OH^-] = -\log c_{obase}$$

Toepassing 10.3

Bereken de pH van een waterige oplossing van KOH met concentratie $5,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

In oplossing bevinden zich de volgende ionen en moleculen: K^+ , OH^- en H_2O .

Uiteraard is een deel van het H_2O volgens de auto-ionisatiereactie in ionen H_3O^+ en OH^- gesplitst, maar ten opzichte van de andere species is hun concentratie volledig verwaarloosbaar en wordt de pH alleen bepaald door de relatief grote concentratie van de OH^- -ionen die door (volledige) dissociatie van de sterke base KOH in de oplossing worden vrijgesteld.

$$[\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Daaruit volgt voor de protonenconcentratie:

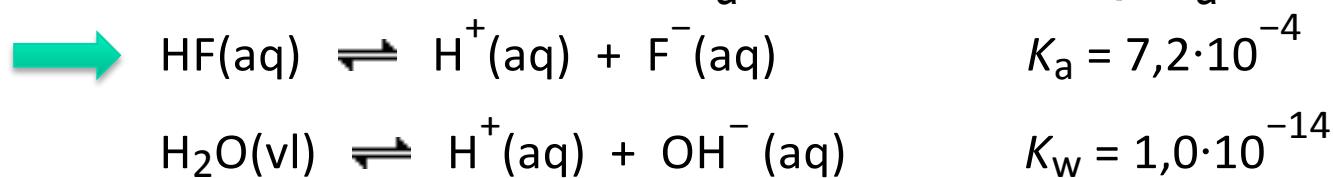
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,0 \cdot 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (2,0 \cdot 10^{-13}) = 12,70$$

Inderdaad ligt de pH boven de neutrale waarde, in het alkalische gebied. Bij conventie zullen pH waarden steeds tot op 0,01 pH eenheid berekend worden.

pH zwak zuur

- Voorbeeld: HF 1,00 M; $K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$ of $pK_a = 3,14$



$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	HF(aq)	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{F}^-(\text{aq})$
Oorspronkelijk	1,00	0	0
Δ	$-x$	$+x$	$+x$
Na reactie	$1,00 - x$	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{1,00 - x} = 7,2 \cdot 10^{-4} \quad x \ll c_{\text{OHA}} \quad x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c_{\text{OHA}}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{Ozuur}}$$

Procentuele ionisatiegraad

- Definitie:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_{\text{OHA}}} \quad \text{of} \quad \%-\text{ionisatie} = \frac{[A^-]}{c_{\text{OHA}}} \times 100\%$$

- Vorig voorbeeld met HF:

$$\%-\text{ionisatie} = \frac{2,7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100\% = 2,7\%$$

- Procentuele ionisatiegraad **neemt toe met afnemende concentratie!**
- Benadering: $[HF] = c_{\text{OHF}} - x = c_{\text{OHF}}$ niet meer geldig bij lage concentraties

Toepassing 10.4

Bereken de procentuele dissociatiegraad in de volgende oplossingen van HF ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-4}$)

- a. $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- b. $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- c. $1,00 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Oplossing

a

%-dissociatiegraad = 2,7% , zie vorig voorbeeld

b

Volgens de gewone benadering is $x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c_{\text{oHA}}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\%-\text{ionisatie} = \frac{8,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100\% = 8,5\%$$

c

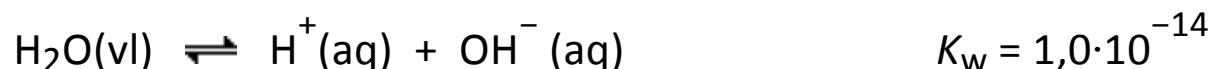
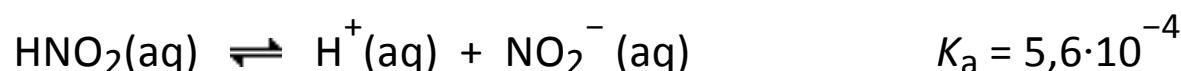
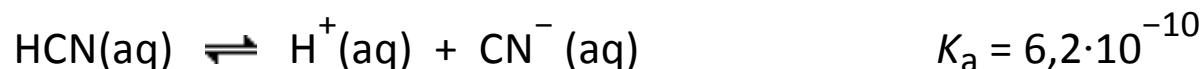
Volgens de gewone benadering is $x = [H^+] = \sqrt{K_a \times c_{o_{HA}}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$\%-\text{ionisatie} = \frac{8,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100\% = 85\%$$

- Bij (sterk) verdunde oplossingen neemt procentuele ionisatiegraad sterk toe

pH van mengsel van zwakke zuren

- Uit verschillende zuur-base evenwichten, datgene nemen welke sterkst is
- Voorbeeld: mengsel HCN 1 M ($K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$) + HNO₂ 1 M ($K_a = 4,0 \cdot 10^{-4}$)
- Verschillende zuur-base-evenwichten:



- HNO₂ is sterkste (minst zwakke) zuur

pH van mengsel van zwakke zuren

- Klassiek evenwichtsvraagstuk:

$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{HNO}_2(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{NO}_2^-(\text{aq})$
Oorspronkelijk	1,00	0	0
Δ	$-x$	$+x$	$+x$
Na reactie	$1,00 - x$	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{1,00 - x} = 5,6 \cdot 10^{-4} \quad x \ll c_0 \text{HNO}_2 \quad K_a = \frac{x^2}{1,00} = 5,6 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log (2,4 \cdot 10^{-2}) = 1,62$$

pH van mengsel van zwakke zuren

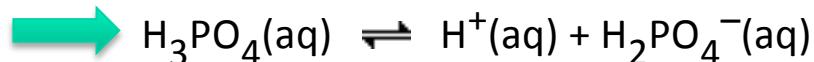
- $[CN^-]$ zal wel beïnvloed worden door de pH:

$$K_a = 6,2 \cdot 10^{-10} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{[H^+][CN^-]}{c_{0\text{HCN}} - x} = \frac{[H^+][CN^-]}{c_{0\text{HCN}}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times [CN^-]}{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

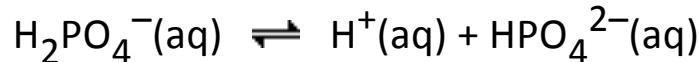
$$[CN^-] = 2,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

pH van meerbasische zuren

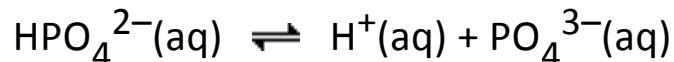
- Zuren met meer dan 1 afsplitsbaar proton: H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_3BO_3 , ...
- Voorbeeld H_3PO_4 :



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6,9 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a_1} >> K_{a_2} >> K_{a_3}$$

Toepassing 10.6

Bereken de pH in $5,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ H_3PO_4 . Bereken tevens de concentratie aan alle andere ionen en moleculen: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

De pH wordt uitsluitend bepaald door de eerste ionisatiestap. De pH van dit zwakke zuur kan dus berekend worden volgens de klassieke berekeningswijze voor de pH van een (schijnbaar) monobasisch zwak zuur met $c_0 = 5,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}1} \times c_0_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \sqrt{6,9 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,9 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Gezien de gebruikte benadering is $[H_2PO_4^-]$ eveneens $= 1,9 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$pH = -\log(1,9 \cdot 10^{-1}) = 0,72$$

De concentratie van het vrije zuur $[H_3PO_4]$ is dan uiteraard $5,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 1,9 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

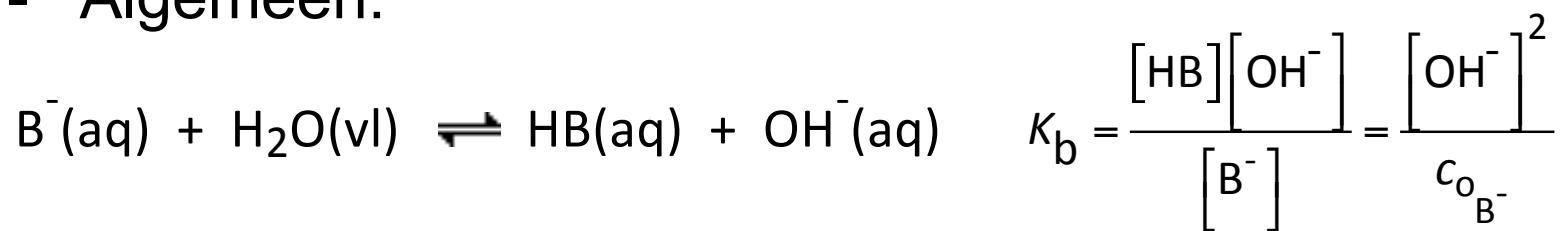
De overige concentraties worden uit de respectievelijke evenwichtsbetrekkingen berekend.

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a2} [H_2PO_4^-]}{[H^+]} = K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3} [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-13} \times 6,2 \cdot 10^{-8}}{1,9 \cdot 10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$$

pH zwakke base

- = redenering identiek aan zwakke zuren
- Algemeen:

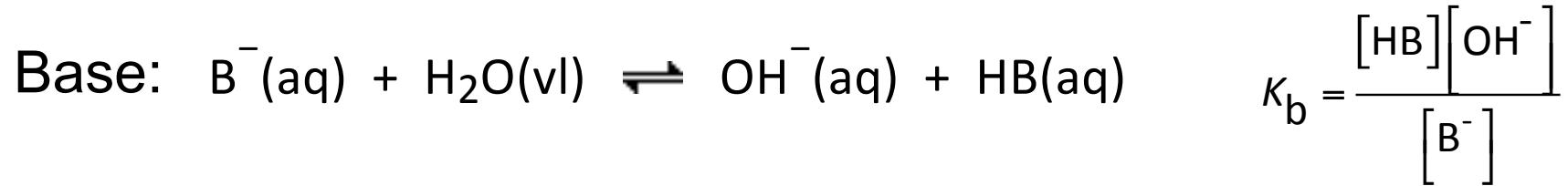
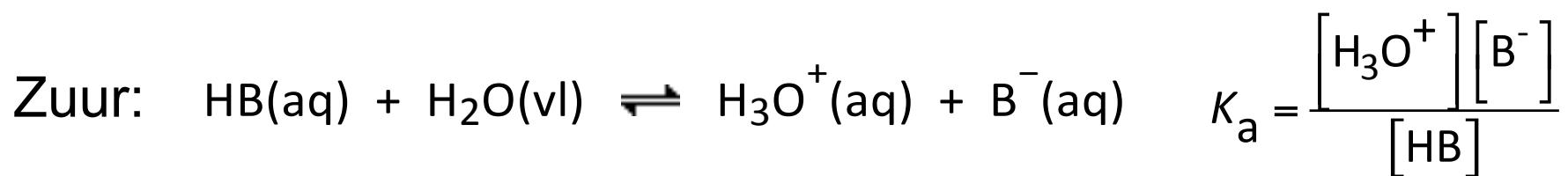


$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times c_{o_{B^-}}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \times c_{o_{B^-}}}}$$

pH zwakke base

- Voor corresponderend zuur-basesysteem:



$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \times \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$$

$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$

pH zwakke base

- pH zwakke base:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \times c_{\text{O}_B^-}}} = \sqrt{\frac{K_w^2}{K_b \times c_{\text{O}_B^-}}} = \sqrt{\frac{K_w \times K_z}{c_{\text{O}_B^-}}}$$

Of in logaritmische taal:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{O}_\text{base}}$$

- Vuistregels:

De geconjugeerde base van een sterk zuur is zo zwak dat haar aanwezigheid de pH van een waterige oplossing niet kan beïnvloeden.

Het geconjugeerde zuur van een sterke base is zo zwak dat zijn aanwezigheid de pH van een waterige oplossing niet kan beïnvloeden.

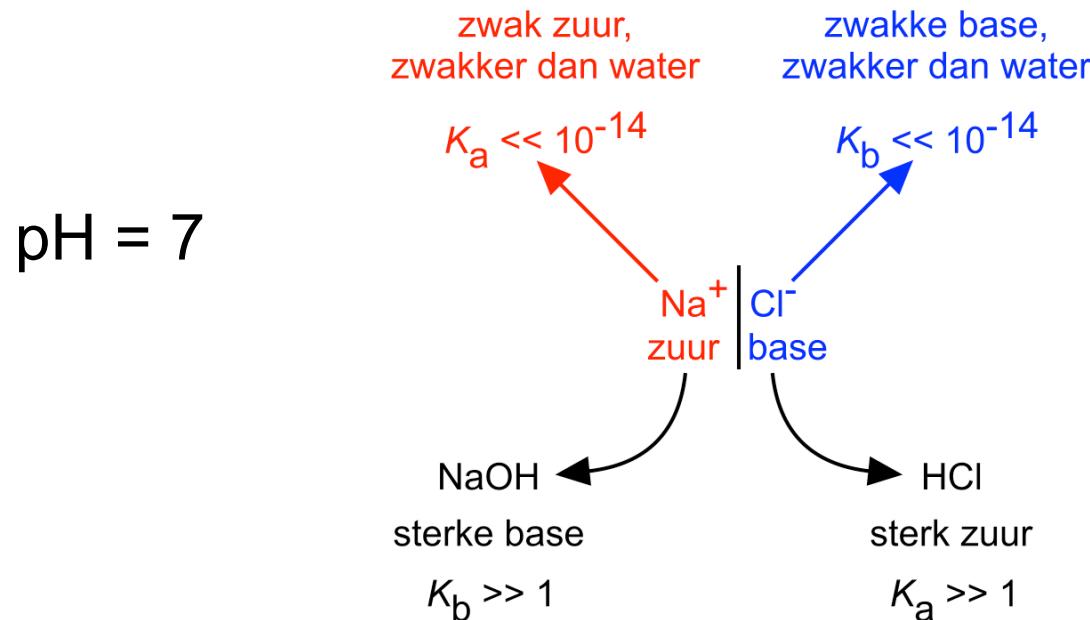
De geconjugeerde base van een zwak zuur is zelf een zwakke base en kan de pH van een waterige oplossing beïnvloeden.

Het geconjugeerde zuur van een zwakke base is zelf een zwak zuur en kan de pH van een waterige oplossing beïnvloeden.

**Benaderende formules indien K_a of $K_b < 10^{-3}$
en C_{zuur} (of C_{base}) $> 10^{-2} \text{ M}$**

Hydrolyse

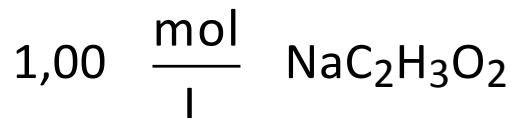
- Ionaire verbindingen, die goed oplosbaar zijn in water, kunnen aanleiding geven tot neutrale, alkalische of zure oplossingen:



Zouten die afgeleid zijn van een sterk zuur en een sterke base reageren neutraal.

Hydrolyse

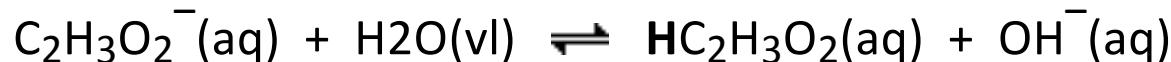
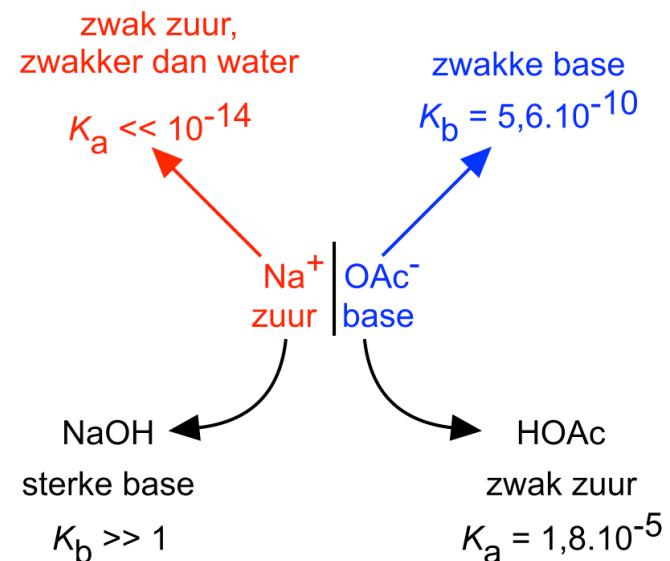
- Voorbeeld: natriumacetaat



Na^+ , het natriumkation

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, het acetaatanion

H_2O



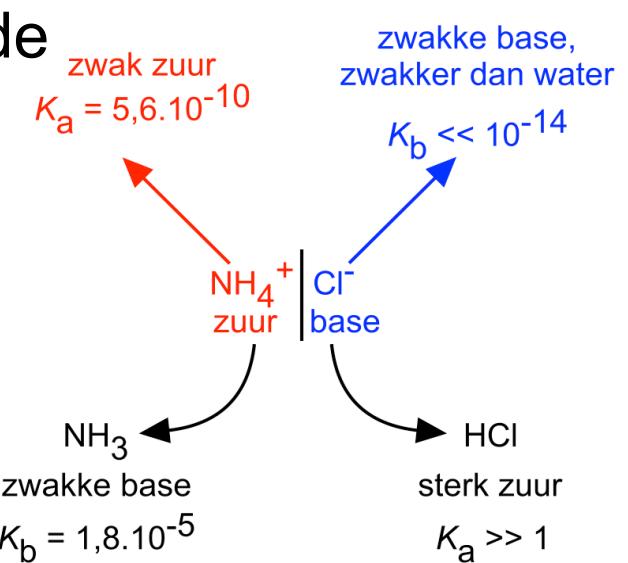
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{base}} = 7 - \frac{1}{2} \log (1,8 \cdot 10^{-5}) K_a + \frac{1}{2} \log (1,00) = 9,37$$

Zouten die afgeleid zijn van een zwak zuur en een sterke base reageren zwak basisch.

Hydrolyse

- Voorbeeld: ammoniumchloride

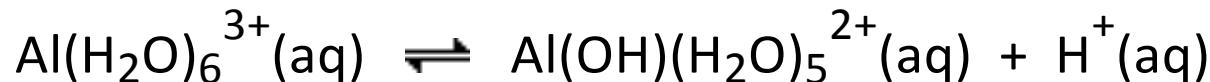
$0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NH}_4\text{Cl}$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{o zuur}} = -\log(5,6 \cdot 10^{-10}) - \frac{1}{2} \log(0,10) = 4,63 + 0,50 = 5,13$$

Zouten die afgeleid zijn van een sterk zuur en een zwakke base reageren zwak zuur.

Gehydrateerde ionen



$$K_a = \frac{\left[\text{Al(OH)}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \right]} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0,010 - x} = \frac{x^2}{0,010} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

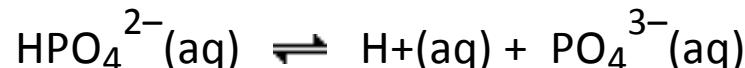
mol L	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Al(OH)}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}(\text{aq})$
Oorspronkelijk	0,010	0	0
Δ	$-x$	$+x$	$+x$
Na reactie	$0,010 - x$	x	x

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c_{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}}^0} = 3,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

pH = 3,43

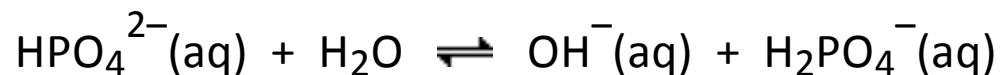
Amfolyten

- Zouten waarvan het anion zowel **zure** als **basische** eigenschappen vertoont:
- Voorbeeld: Na_2HPO_4



Zure hydrolyse:

$$K_{\text{a}}_{\text{HPO}_4^{2-}} = K_{\text{a}}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$



Basische hydrolyse:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}_n} + \text{p}K_{\text{a}_{n+1}})$$

$$K_{\text{b}}_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{K_w}{K_{\text{a}}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{a}}_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$