

Hoofdstuk 4: CHEMISCH EVENWICHT

1. DE STERKTE VAN ZUREN EN BASEN

Als HCl in water opgelost wordt dan bekomen we een oplossing die bijna geen enkele covalente HCl meer bevat. In de reactievergelijking $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ is het evenwicht volledig naar rechts verschoven. We kunnen hieruit besluiten dat HCl veel gemakkelijker een proton afstoot dan H_3O^+ . We zeggen dat HCl een sterker zuur is dan H_3O^+

Evenzo is H_2O eerder geneigd om een proton op te nemen dan Cl^- . We zeggen dat H_2O een sterkere base is dan Cl^-

Uit het evenwicht in de reactievergelijking kunnen we het volgend verband afleiden dat tussen zuren en basen enerzijds en hun afgeleide geconjugeerde basen en zuren anderszijds:

Hoe sterker het zuur, hoe zwakker zijn afgeleide base (en vice versa)

De sterkte van een zuur wordt bepaald door zijn dissociatie.

In de reactie: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

is de evenwichtsconstante $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}].[\text{H}_2\text{O}]}$

De concentratie van water is zeer groot t.o.v. de andere componenten in de vergelijking.

Daarom wordt de $[\text{H}_2\text{O}]$ bij de evenwichtsconstante gevoegd en bekomen we een andere constante:

de ZUUR DISSOCIATIE CONSTATE $K_{z \text{ en } K_z} = K.[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Bijvoorbeeld:

voor $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ is $K_z = 6,7 \times 10^{-4}$

voor $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$ is $K_z = 4,5 \times 10^{-4}$

Dus is HF een sterker zuur dan HNO_2

2. DE ZUURTEGRAAD : WATER EN DE pH-SCHAAL

Zelfs zuiver water geleidt in zeer kleine mate elektrische stroom en dus wijst dit op de aanwezigheid van geladen deeltjes.

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

De evenwichtsconstante (bij 20°C) is $K_c = \frac{[\text{H}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 2.10^{-16}$ (1)

Aangezien K_c zeer klein is betekent dit dat $[\text{H}_2\text{O}]$ zeer groot is.

We beschouwen daarom $[\text{H}_2\text{O}]$ als constant en (1) wordt dan: $K_w = K_c.[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$

$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$ en is ongeveer $= 1.10^{-14}$

Voor elke waterige oplossing geldt: $[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$

en voor zuiver water is $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Om het gebruik van deze exponentiële getallen te vermijden maakt men gebruik van logaritmes.

Men gebruikt daarom de negatieve logaritme van de concentratie (notatie = p).

Zo is pH = de negatieve logaritme van de H^+ concentratie (in mol/liter) of:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{Evenzo geldt dus dat } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Uit de dissociatieconstante voor water

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

volgt dus

$$-\log\{[\text{H}^+].[\text{OH}^-]\} = -\log(10^{-14})$$

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = -\log(10^{-14})$$

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

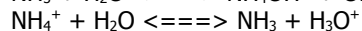
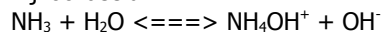
3. pK_z en pK_b

K_z is de evenwichtsconstante voor de dissociatie van een zuur dat maar gedeeltelijk dissocieert en K_b is de evenwichtsconstante voor de dissociatie van een base die maar gedeeltelijk dissocieert.

Volgens Brønstedt geeft een zuur door dissociatie een geconjugeerde base.

Dit betekent dat de evenwichtsreactie naar de ene kant gekenmerkt wordt door een K_z en de omgekeerde reactie geeft een K_b

Bijvoorbeeld:



Voor de eerste reactie is $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

De tweede reactie geeft $K_z = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}^]}$

Hieruit volgt dat $K_z \times K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}^]} \times \frac{[\text{NH}_4\text{OH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

of $K_z \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$

en dus $K_z \times K_b = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$$\mathbf{pK_z + pK_b = 14}$$

OPMERKING:

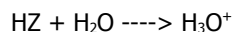
Hoe kleiner de pK_b hoe sterker het zuur.

Hoe kleiner de pK_z hoe sterker de base.

4. BEREKENEN VAN DE pH

4.1. Sterke zuren

Sterke zuren dissociëren volledig en dus mogen we stellen dat de concentratie H⁺ ionen gelijk is aan de zuurconcentratie C_z (in mol/l)



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

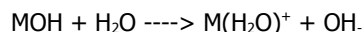
Bijvoorbeeld:

Bereken de pH van een 0,2M HCl-oplossing

$$\text{pH} = -\log 0,2 = 0,70$$

4.2. Sterke basen

Sterke basen dissociëren volledig en dus mogen we stellen dat de concentratie OH⁻ ionen gelijk is aan de baseconcentratie C_b (in mol/l)



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

en aangezien pH + pOH = 14

$$\mathbf{pH = 14 + \log C_b}$$

Bijvoorbeeld:

Bereken de pH van een 0,2M NaOH-oplossing

$$\text{pH} = 14 + \log 0,2 = 14 - 0,70 = 13,3$$

4.3. Zwakke zuren

Voor een zwak zuur geldt $\text{HZ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Z}^-$
 of vereenvoudigd : $\text{HZ} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Z}^-$

Voor deze evenwichtsreactie geldt: $K_z = \frac{[\text{H}^+][\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$
 Aangezien $[\text{HZ}] = C_z$ en $[\text{H}^+] = [\text{Z}^-]$ hebben we

$$\begin{aligned} K_z \times C_z &= [\text{H}^+]^2 \\ 2 \log [\text{H}^+] &= \log K_z + \log C_z \\ -\log [\text{H}^+] &= -1/2 (\log K_z + \log C_z) \\ -\log [\text{H}^+] &= 1/2 (-\log K_z - \log C_z) \end{aligned}$$

en dus

$$\mathbf{pH = 1/2 (pK_z - \log C_z)}$$

Bijvoorbeeld:

Bereken de pH van 0,2M azijnzuur.

De pK_z van azijnzuur = 4,75

$$pH = 1/2(4,75 - \log 0,2) = 1/2(4,75 + 0,7) = 2,72$$

4.4. Zwakke basen

Voor een zwakke base geldt $\text{MOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{OH}^-$
 of vereenvoudigd : $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$

Voor deze evenwichtsreactie geldt: $K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$

Aangezien $[\text{MOH}] = C_b$ en $[\text{M}^+] = [\text{OH}^-]$ hebben we

$$\begin{aligned} K_b \times C_b &= [\text{OH}^-]^2 \\ 2 \log [\text{OH}^-] &= \log K_b + \log C_b \\ -\log [\text{OH}^-] &= -1/2 (\log K_b + \log C_b) \\ -\log [\text{OH}^-] &= 1/2 (-\log K_b - \log C_b) \\ pOH &= 1/2 (pK_z - \log C_b) \end{aligned}$$

En vermits $pH + pOH = 14$

en $pK_z + pK_b = 14$

wordt dit

$$14 - pH = 1/2(14 - pK_z - \log C_b)$$

$$\mathbf{pH = 7 + 1/2 pK_z - 1/2 \log C_b}$$

Bijvoorbeeld:

Bereken de pH van 0,2M NH_3 .

De pK_z van azijnzuur = 9,25

$$pH = 7 + 9,25/2 + \log 0,2 = 7 + 4,62 - 0,7 = 10,92$$

4.5. pH van waterige oplossingen van zouten

Veel zouten zijn in water oplosbaar en splitsen dan volledig in ionen.

We kunnen 4 soorten zouten onderscheiden:

Zout afgeleid van sterk zuur + sterke base

Zout afgeleid van sterk zuur + zwakke base

Zout afgeleid van zwak zuur + sterke base

Zout afgeleid van zwak zuur + zwakke base

4.5.1. Zouten afgeleid van sterk zuur + sterke base

Bijvoorbeeld: NaCl is afgeleid van NaOH, een sterke base en HCl, een sterk zuur.

Waterige oplossingen van deze zouten reageren **NEUTRAAL**.

$$\text{pH} = 7$$

4.5.2. Zouten afgeleid van sterk zuur + zwakke base

Bijvoorbeeld: NH_4Cl is afgeleid van NH_4OH , een zwakke base en HCl, een sterk zuur.

Waterige oplossingen van deze zouten reageren ZUUR.

De pH wordt berekend met de formule:

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{pK}_b - 1/2 \log C_{\text{zout}}$$

4.5.3. Zouten afgeleid van zwak zuur + sterke base

Bijvoorbeeld: NaCN is afgeleid van NaOH, een sterke base en HCN, een zwak zuur.

Waterige oplossingen van deze zouten reageren BASISCH.

De pH wordt berekend met de formule:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_z + 1/2 \log C_{\text{zout}}$$

4.5.4. Zouten afgeleid van zwak zuur + zwakke base

Bijvoorbeeld: NH_4CN is afgeleid van NH_4OH , een zwakke base en HCN, een zwak zuur.

De pH wordt berekend met de formule:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_z - 1/2 \text{pK}_b$$

4.6. Buffermengsels

Een buffermengsel is een oplossing waarvan de pH slechts weinig verandert door toevoeging van kleine hoeveelheden zuren of basen.

We kunnen 5 soorten buffers onderscheiden:

- | | |
|--|---|
| 1) Zwak zuur + het zout ervan | Bv: CH_3COOH / CH_3COONa (azijnzuur + Na-acetaat) |
| 2) Zwakke base + het zout ervan | Bv: NH_4OH / NH_4Cl |
| 3) Zwak meerwaardig zuur + waterstofzout | Bv: H_2CO_3 / NaHCO_3 |
| 4) Mengsel van waterstofzouten | Bv: NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4 |
| 5) Waterstofzout + zout zonder H | Bv: NaHCO_3 / Na_2CO_3 |

Nemen we het voorbeeld van azijnzuur + Na-acetaat dan zien we dat in de oplossing twee grote reserves bestaan, namelijk : niet-geïoniseerd azijnzuur dat in staat is om toegevoegde base te neutraliseren
acetaationen die in staat zijn om de H⁺-ionen van toegevoegd zuur op te nemen

Een buffer bestaat dus uit een zuur en zijn geconjugeerde base (of een base en zijn geconjugeerd zuur)

De pH wordt berekend met de formule:

$$\text{pH} = \text{pK}_z + \log C_b/C_z$$

Uit deze formule leiden we af dat:

1. de pH onafhankelijk is van de verdunning want C_z/C_b blijft gelijk bij verdunnen
2. de pH niet verandert door toevoeging van kleine hoeveelheden zuur of base, want doordat er een overmaat base en geconjugeerd zuur (of zuur en geconjugeerde base) is kan men de C_b/C_z als constant beschouwen

VOORBEELD:

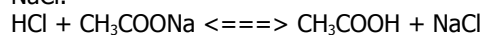
Bereken de pH van een buffer bestaande uit 100ml 0,1M azijnzuur en 100ml 0,1M Na-acetaat
Bereken dan de pH na toevoegen van 5ml 0,1M HCl

1. pH van de buffer:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_z + \log C_b/C_z \\ \text{pH} &= 4,74 + \log((100 \times 0,1/200)/(100 \times 0,1/200)) \\ \text{pH} &= 4,74 + \log 1 \\ \text{pH} &= 4,74 \end{aligned}$$

2. pH na toevoegen van 5ml 0,1M HCl

5 ml 0,1M HCl reageert met de aanwezige base Na-acetaat (5ml 0,1M) met vorming van azijnzuur (5ml 0,1M) en NaCl.



In de buffer zijn hierna dus aanwezig: 95 ml Na-acetaat en 105 ml azijnzuur en in totaal 205 ml oplossing

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_z + \log C_b/C_z \\ \text{pH} &= 4,74 + \log((95 \times 0,1/205)/(105 \times 0,1/205)) \\ \text{pH} &= 4,74 + \log (95/105) \\ \text{pH} &= 4,70 \end{aligned}$$