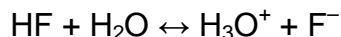


Protolyse van zwakke zuren en basen

Zwakke protolyten protolyseren in oplossing slechts gedeeltelijk. Waterstoffluoride bv. is een zwak zuur:



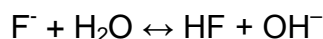
De evenwichtsvoorwaarde is:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{F}^-]}{[\text{HF}].[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ook hier geldt weer dat $[\text{H}_2\text{O}]$ nagenoeg constant is en niet wordt opgenomen in de concentratiebreuk. De ligging van het protolyse-evenwicht drukken we uit met de zuurconstante:

$$K_z = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{F}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$$

Bij de protolyse van basen doen we iets soortgelijks. Bijvoorbeeld voor de protolyse van het F^- -ion (de geconjugeerde base van HF):



De evenwichtsconstante is gelijk aan

$$K = \frac{[\text{HF}].[\text{OH}^-]}{[\text{F}^-].[\text{H}_2\text{O}]}$$

De baseconstante wordt dan gegeven door:

$$K_b = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HF}].[\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

Er is een bepaald verband tussen de waarden van K_z en K_b (mits zuur en base geconjugeerd zijn). Als we ze met elkaar vermenigvuldigen levert dat altijd de waterconstante op:

$$K_z \cdot K_b = \frac{[\text{F}^-].[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \times \frac{[\text{HF}].[\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

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

De waarde die de zuur- of baseconstante bij een bepaalde temperatuur heeft, geeft precies aan hoe de ligging van het evenwicht is. Het is dus ook een goede maat voor de sterkte van een protolyt: hoe kleiner K_z of K_b is, hoe zwakker de protolyt. Deze constanten zijn alleen afhankelijk van de temperatuur. Je kunt de waarde ervan in

BINAS tabel 49 vinden.

Ook hier wordt soms gewerkt met de p-waarde, waarvoor geldt:

$$pK_z = -\log K_z \quad \text{en} \quad pK_b = -\log K_b$$

Bij normale temperatuur (298 K) geldt dat de waarde van K_w gelijk is aan $1,00 \cdot 10^{-14}$.
Er volgt dan:

$$\begin{aligned} -\log(K_z \cdot K_b) &= -\log K_w \\ -(\log K_z + \log K_b) &= -\log 10^{-14} \\ -\log K_z + (-\log K_b) &= -(-14) \end{aligned}$$

Anders geschreven: $pK_z + pK_b = pK_w = 14$

Is je de waarde van de ene grootheid kent, is de waarde van de andere te berekenen.

Berekening van de pH: zwakke zuren en basen

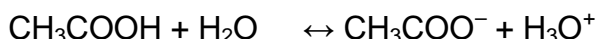
Ook bij zwakke protolyten kunnen de concentraties van de deeltjessoorten in de evenwichtstoestand worden berekend. Hierbij zijn we vooral geïnteresseerd in de pH van een oplossing. Hiervoor moeten we de $[H_3O^+]$ of de $[OH^-]$ berekenen. We gaan dit weer uitwerken aan de hand van een aantal voorbeelden.

Voorbeeld

Bereken de pH van een $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ azijnzuur-oplossing.

Uitwerking:

Het evenwicht is:



De zuurconstante is:

$$K_z = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ (opzoeken in BINAS)}$$

Het aantal mol azijnzuur dat geprotolyseerd is noemen we x . Deze berekenen we weer in tabelvorm.

	concentraties $[\text{mol.L}^{-1}]$		
	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
voor evenwicht ($t=t_0$)	0,1	0	0
instellen (+/-)	-x	+x	+x
in evenwicht ($t=t_1$)	$0,1-x$	x	x

Als we deze waarden invullen in de evenwichtsvoorwaarde krijgen we:

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,1 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{x^2}{0,1 - x} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Deze vergelijking is zonder meer op te lossen, zij het met het nodige rekenwerk. Omdat we hier te maken hebben met een zwak zuur zal echter maar een klein deel van het azijnzuur geprotolyseerd zijn. In de noemer van de breuk ($0,1 - x$) kan dan x verwaarloosd worden ten opzichte van 0,1.

»»» **Voor je dat doet moet je altijd controleren of de verwaarlozing terecht is met de volgende vuistregel:**

Als $c_z/K_z > 100$ dan is de verwaarlozing terecht:

De fout die je dan maakt in de waarde van de pH is niet groter dan 0,02.

We zullen de berekening hier mét en zónder verwaarlozing uitvoeren.

1 Met verwaarlozing:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1} = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad x = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

Dus $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{Controle: } \frac{C_z}{K_z} > 100$$

De verwaarlozing is dus terecht!. De pH is dan 2,88

2 Zonder verwaarlozing:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad x^2 = 1,7 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot x$$

$$\text{ofwel: } x^2 + 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1,7 \cdot 10^{-6} = 0$$

Dit kan met de bekende formule worden opgelost:

$$x_{1,2} = \frac{-1,7 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{[(1,7 \cdot 10^{-5})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1,7 \cdot 10^{-6})]}}{2 \cdot 1}$$

Correcte berekening levert twee waarden voor x op:

$$x_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ en } x_2 = -1,3 \cdot 10^{-3}$$

Het zal duidelijk zijn dat x_1 de juiste uitkomst is.

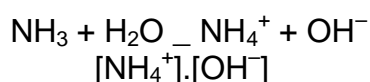
$$\text{Dus: } [\text{H}_3\text{O}^+] = x_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = 2,89$$

**»»» Als je hebt gecontroleerd of de verwaarlozing terecht is, hoef je de uitgebreide berekening natuurlijk niet te maken!
De kleine fout in de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, die je maakt bij verwaarlozen, maakt niets uit voor de juistheid van de beslissing.**

Voorbeeld

Bereken de pH van een $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ NH_3 -oplossing.

Uitwerking:



$$K_b = \frac{\quad}{[\text{NH}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad \text{en}$$

Als we aannemen dat er x mol NH₃ per liter geprotolyseerd is, kunnen we voor K_b schrijven:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

We verwaarlozen [OH⁻] (= x) ten opzichte van 0,2 (= c(NH₃)): (controleer of dit mag)

$$K_b = \frac{x^2}{0,2} = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad x = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Voorbeeld

Hoeveel mol zuiver azijnzuur moet men oplossen tot een volume van 1 liter om een oplossing te krijgen met een pH van 4,0?

Uitwerking:

De gevraagde beginconcentratie stellen we gelijk aan c en we berekenen in een tabel de concentraties van de diverse deeltjes. Daarna berekenen we c met behulp van de K_z.

$$\text{pH} = 4,0 \quad \text{dus} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

	concentraties [mol.L ⁻¹]		
	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ COO ⁻]	[H ₃ O ⁺]
voor evenwicht (t=t ₀)	c	0	0
instellen (+/-)	-10 ⁻⁴	+10 ⁻⁴	+10 ⁻⁴
in evenwicht (t=t _i)	c - 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴



$$K_z = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(10^{-4})^2}{c - 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Correcte berekening levert de volgende waarde voor c op:

$$c = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$