HOOFDSTUK 15: Zuren en basen

Relevantie:

- ☞ milieu: - zure regen
  - bodemverzuring
    - ↳ voeg kalk toe
- ☞ noordzeetong geserveerd met schijfje citroen
- ☞ hortensia's (Hydrangea): kleur f(pH bodem)
- ☞ ontkalken met azijn
- ☞ bakpoeder (Al-zout + $NaHCO_3$)

15.1 ARRHENIUSTHEORIE

Svante A. Arrhenius
(1859 - 1927)

ZUUR: bevat H; H^+ (aq) in opl.

Vb. $HCl\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

HNO_3, H_2SO_4, HCN, ...

BASE: bevat OH; OH^- (aq) in opl.

Vb. $NaOH\ (aq) \longrightarrow Na^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

KOH, $Ca(OH)_2$, ...

Neutralisatie:

$$H^+ (aq) + OH^- (aq) \longrightarrow H_2O (aq)$$

$\Delta H^0 = -\ 55{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Arrheniustheorie beperkt tot H_2O als oplosmiddel

NH_3 ? CO_3^{2-} ?

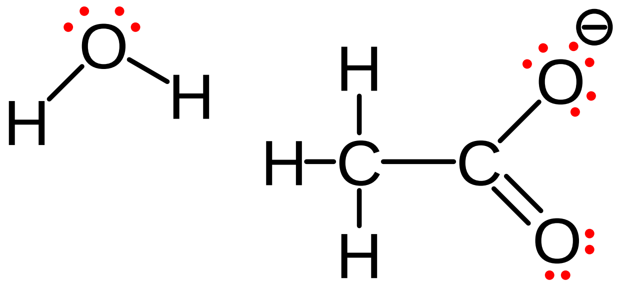
15.2 BRØNSTED-LOWRYTHEORIE

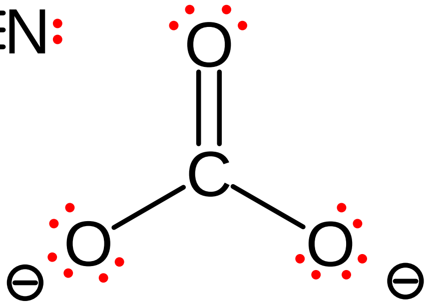
ZUUR: bevat H; H^+ donor

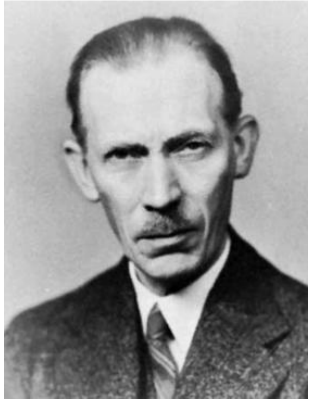
Vb. HCl, HNO_3, $H_2PO_4^-$, HCO_3^-, ...

BASE: bezit VEP; H^+ acceptor

Vb. $^{\ominus}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\mathrm{H}$, $:\mathrm{NH_3}$, ...



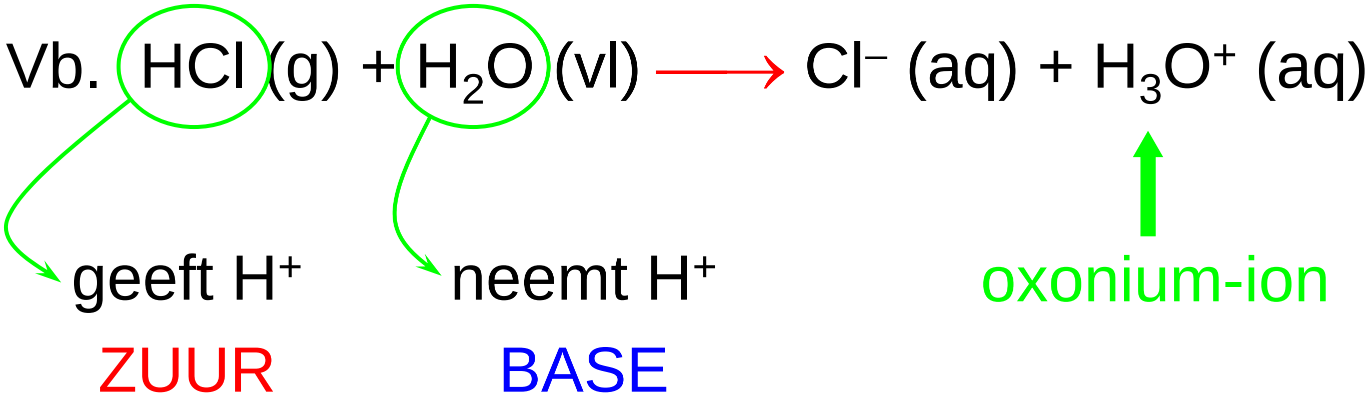




J. N. Brønsted
(1879 - 1947)

T. M. Lowry
(1874 - 1936)

ZUUR-BASEreactie: H^+ transfer



Vb. $HCl\ (g) + H_2O\ (vl) \rightarrow Cl^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

geeft H^+

ZUUR

neemt H^+

BASE

oxonium-ion

ZUUR-BASEreactie: H^+ transfer

Vb. $NH_3\,(aq) + H_2O\,(vl) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + OH^-\,(aq)$

base zuur →

← zuur base

ZUUR-BASEreactie: H^+ transfer

- H_2O zowel zuur als base

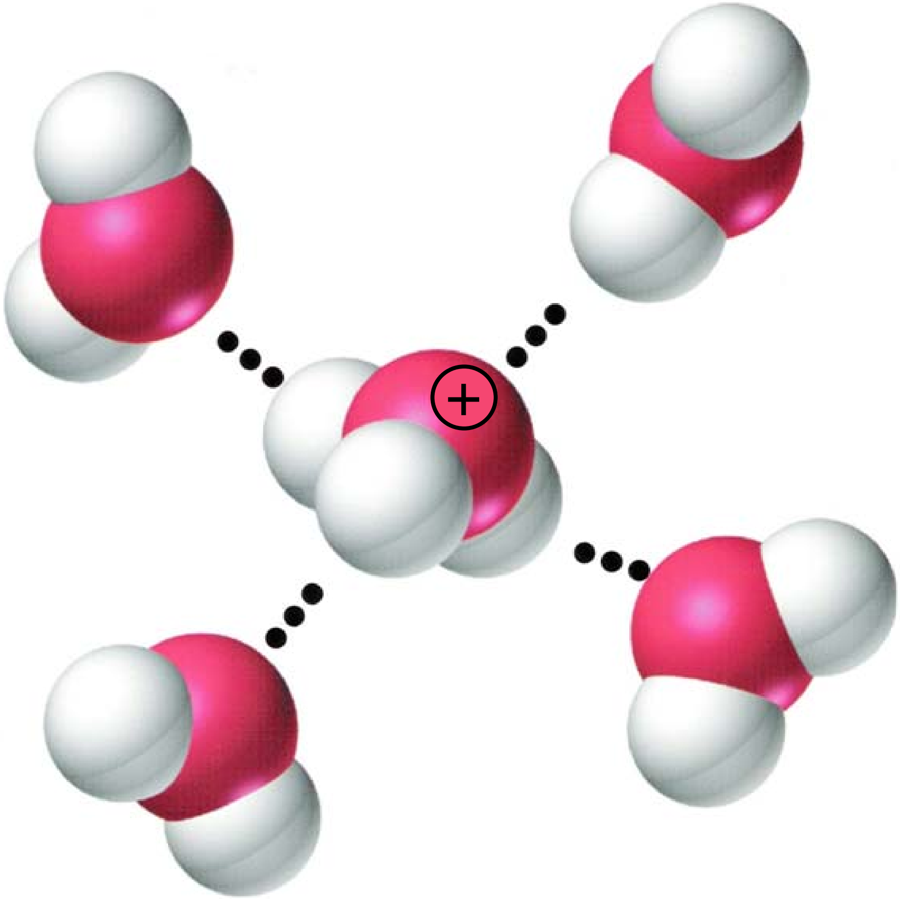
  “amfoteer”

- *geconjugeerd* zuur-basekoppel

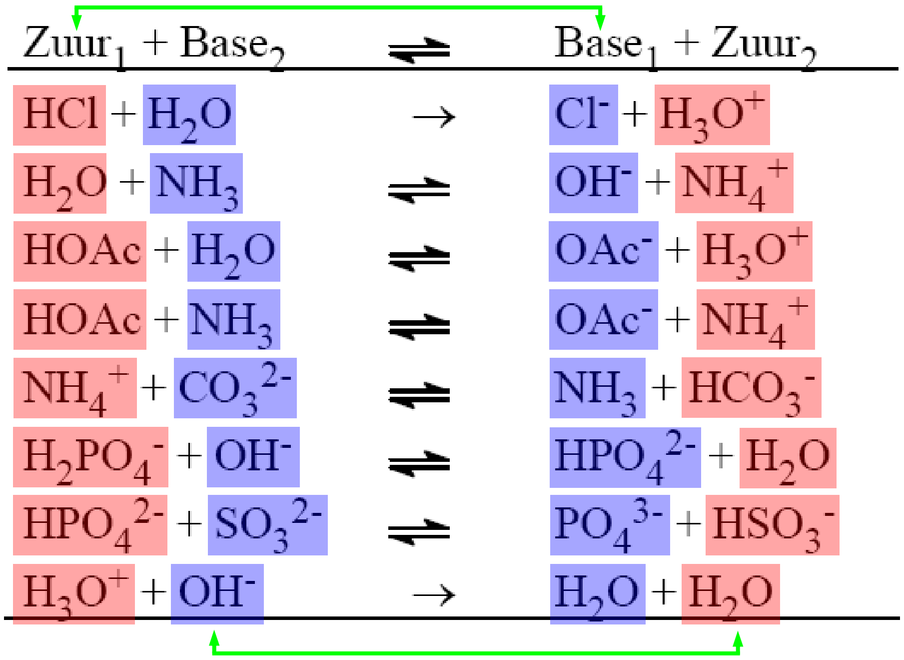
  NH_4^+ / NH_3 H_2O / OH^-

  HCl / Cl^- H_3O^+ / H_2O

oxonium-ion



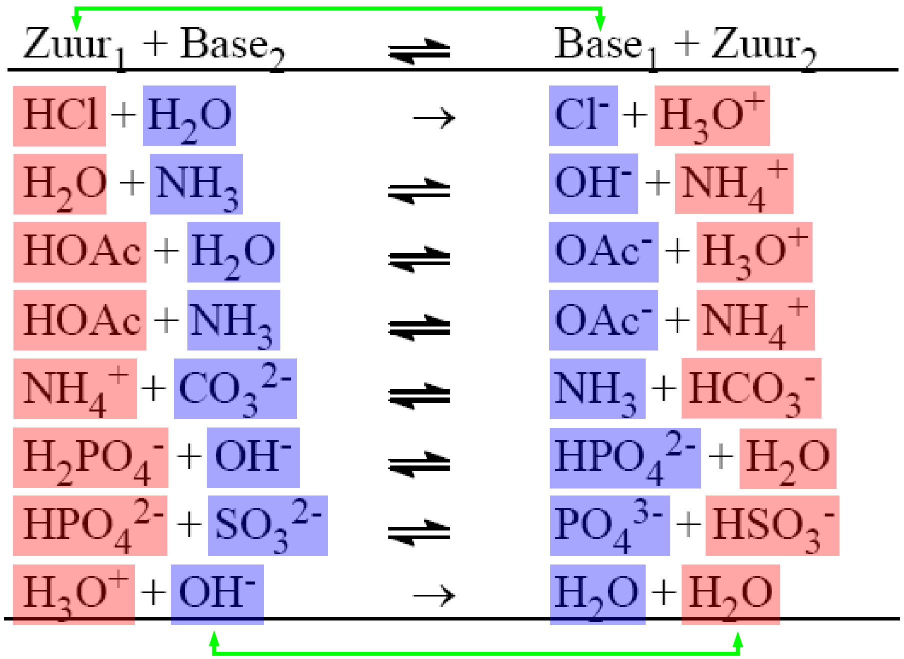
Tabel 15.1 Geconjugeerde zuur-basekoppels in zuur-basereacties



$Zuur_1 + Base_2$	$\rightleftharpoons$	$Base_1 + Zuur_2$
$HCl + H_2O$	$\rightarrow$	$Cl^- + H_3O^+$
$H_2O + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OH^- + NH_4^+$
$HOAc + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + H_3O^+$
$HOAc + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + NH_4^+$
$NH_4^+ + CO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$NH_3 + HCO_3^-$
$H_2PO_4^- + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$HPO_4^{2-} + H_2O$
$HPO_4^{2-} + SO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$PO_4^{3-} + HSO_3^-$
$H_3O^+ + OH^-$	$\rightarrow$	$H_2O + H_2O$

zuur-basereactie: 2 zuur-basekoppels

Tabel 15.1 Geconjugeerde zuur-basekoppels in zuur-basereacties



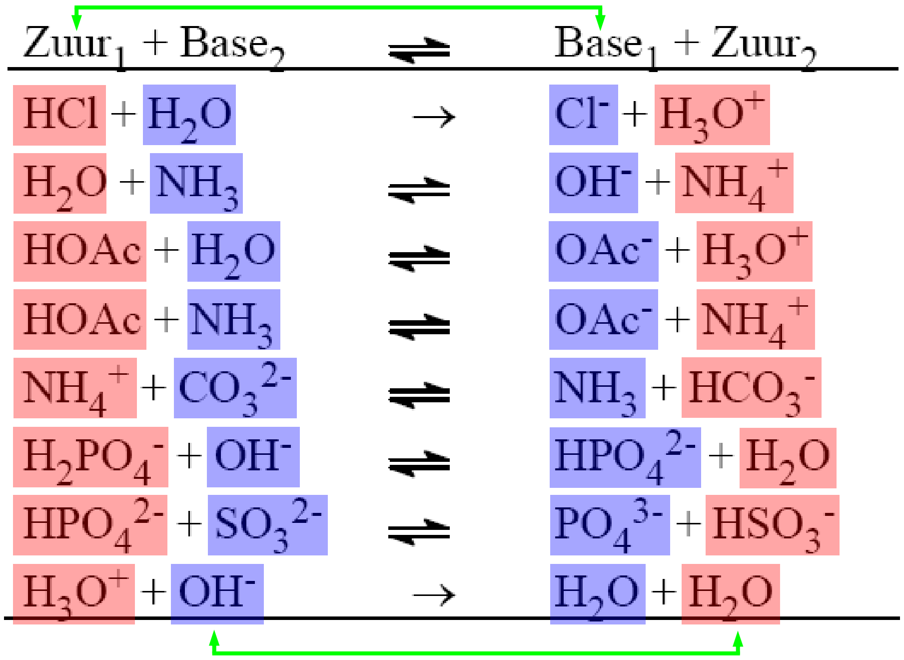
$Zuur_1 + Base_2$	$\rightleftharpoons$	$Base_1 + Zuur_2$
$HCl + H_2O$	$\rightarrow$	$Cl^- + H_3O^+$
$H_2O + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OH^- + NH_4^+$
$HOAc + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + H_3O^+$
$HOAc + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + NH_4^+$
$NH_4^+ + CO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$NH_3 + HCO_3^-$
$H_2PO_4^- + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$HPO_4^{2-} + H_2O$
$HPO_4^{2-} + SO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$PO_4^{3-} + HSO_3^-$
$H_3O^+ + OH^-$	$\rightarrow$	$H_2O + H_2O$

zuren

basen

kation, anion, neutraal

Tabel 15.1 Geconjugeerde zuur-basekoppels in zuur-basereacties

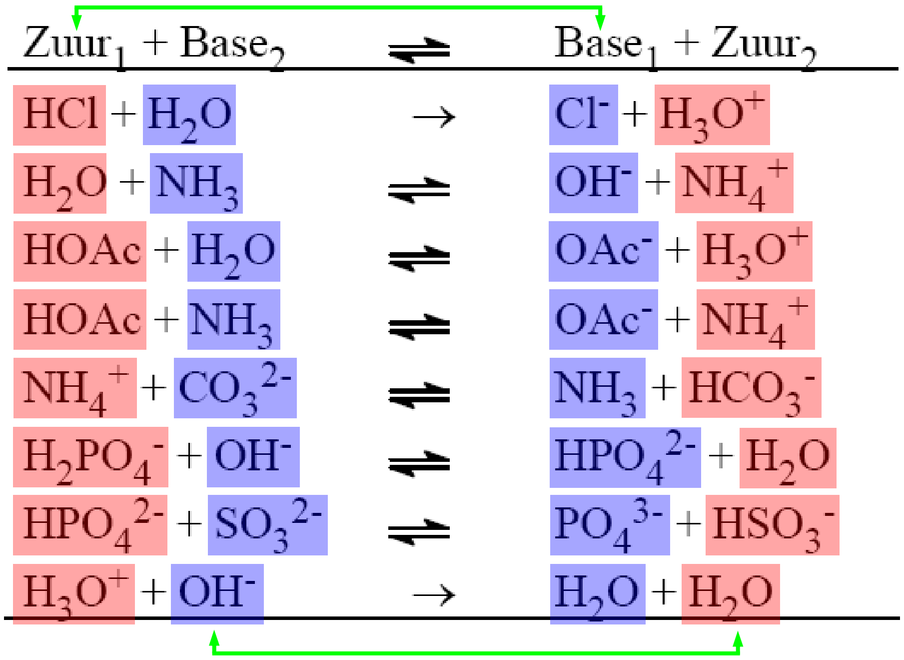


$Zuur_1 + Base_2$	$\rightleftharpoons$	$Base_1 + Zuur_2$
$HCl + H_2O$	$\rightarrow$	$Cl^- + H_3O^+$
$H_2O + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OH^- + NH_4^+$
$HOAc + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + H_3O^+$
$HOAc + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + NH_4^+$
$NH_4^+ + CO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$NH_3 + HCO_3^-$
$H_2PO_4^- + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$HPO_4^{2-} + H_2O$
$HPO_4^{2-} + SO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$PO_4^{3-} + HSO_3^-$
$H_3O^+ + OH^-$	$\rightarrow$	$H_2O + H_2O$

zuur-basegedrag: wisselend volgens andere component

Vb. HPO_4^{2-}

Tabel 15.1 Geconjugeerde zuur-basekoppels in zuur-basereacties



$Zuur_1 + Base_2$	$\rightleftharpoons$	$Base_1 + Zuur_2$
$HCl + H_2O$	$\rightarrow$	$Cl^- + H_3O^+$
$H_2O + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OH^- + NH_4^+$
$HOAc + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + H_3O^+$
$HOAc + NH_3$	$\rightleftharpoons$	$OAc^- + NH_4^+$
$NH_4^+ + CO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$NH_3 + HCO_3^-$
$H_2PO_4^- + OH^-$	$\rightleftharpoons$	$HPO_4^{2-} + H_2O$
$HPO_4^{2-} + SO_3^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$PO_4^{3-} + HSO_3^-$
$H_3O^+ + OH^-$	$\rightarrow$	$H_2O + H_2O$

neutralisatie volgens Arrhenius:

$$H_3O^+ (aq) + OH^- (aq) \longrightarrow H_2O (vl) + H_2O (vl)$$

Arrhenius: enkel in H_2O als solvent

Brønsted-Lowry: ook in andere solventen

☞ koolstofchemie

Vb. NH_3 (vl) (am) (– 77 °C ↔ – 33 °C)

$$HClO_4\ (am) + NH_3\ (vl) \rightleftharpoons ClO_4^-\ (am) + NH_4^+\ (am)$$

Arrhenius: enkel in H_2O als solvent

Brønsted-Lowry: ook in andere solventen

☞ koolstofchemie

Vb. NH_3 (vl) (am) (– 77 °C ↔ – 33 °C)

$$CH_3O^- \text{ (am)} + NH_3 \text{ (vl)} \rightleftharpoons CH_3OH \text{ (am)} + NH_2^- \text{ (am)}$$

Arrhenius: enkel in H_2O als solvent

Brønsted-Lowry: ook in andere solventen

☞ koolstofchemie

Vb. NH_3 (vl) (am) (– 77 °C ↔ – 33 °C)

neutralisatie:

$$NH_4^+ (am) + NH_2^- (am) \rightleftharpoons NH_3 (vl) + NH_3 (vl)$$

Arrhenius: enkel in H_2O als solvent

Brønsted-Lowry: ook in andere solventen

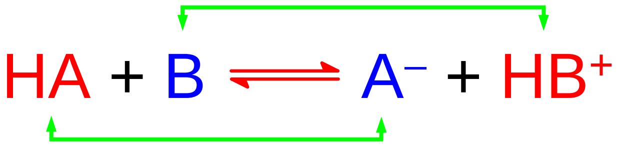
☞ koolstofchemie

Vb. NH_3 (vl) (am) (– 77 °C ↔ – 33 °C)

Vb. HOAc (vl) (az) (25 °C)

Relatieve zuur-basesterkteschaal

Algemeen:



$$HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$$

- ☞ Evenwichtsligging
- ☞ Evenwichtsconditie: $K = \dfrac{[A^-]\cdot[HB^+]}{[HA]\cdot[B]}$ (exp)

Relatieve zuur-basesterkteschaal

Vb. $HCl\ (aq) + H_2O\ (vl) \longrightarrow Cl^{-}\ (aq) + H_3O^{+}\ (aq)$

$K >> 1$ Z $HCl > H_3O^{+}$

(exp) B $H_2O > Cl^{-}$

Vb. $HF\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons F^{-}\ (aq) + H_3O^{+}\ (aq)$

$K = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$ Z $H_3O^{+} > HF$

(exp) B $F^{-} > H_2O$

Relatieve zuur-basesterkteschaal

Vb. $NH_3\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_4^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

(exp)

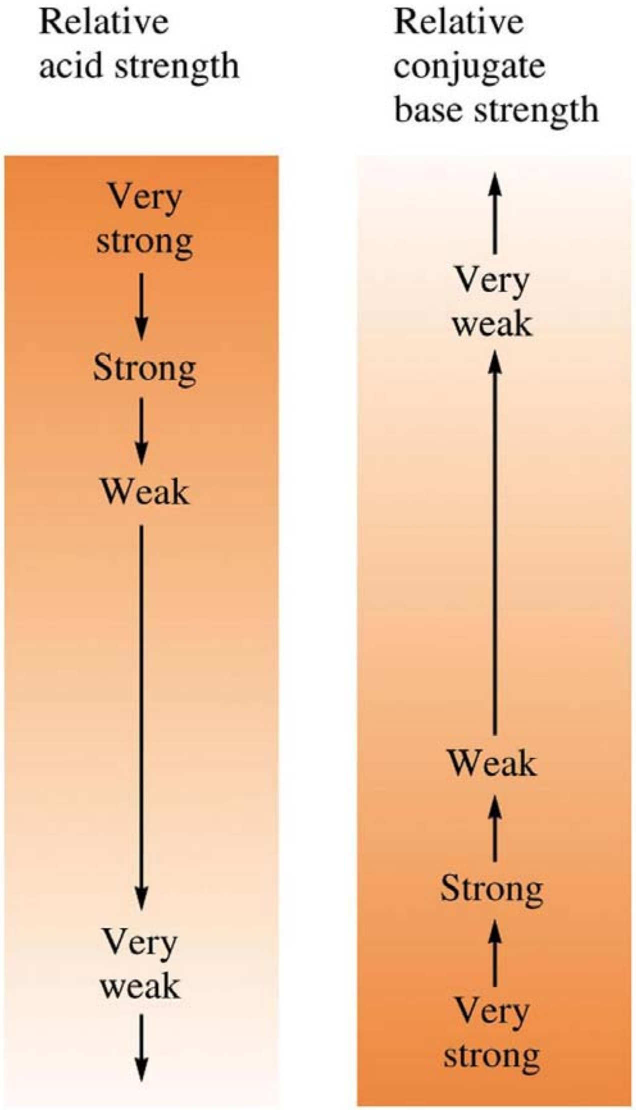
Z $NH_4^+ > H_2O$

B $OH^- > NH_3$

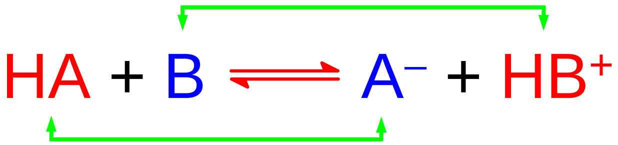
zuur-basekoppels:

des te sterker het zuur
des te zwakker de *geconjugeerde* base

en omgekeerd


Relative acid strength
Very strong
Strong
Weak
Very weak
Relative conjugate base strength
Very weak
Weak
Strong
Very strong

Relatieve zuur-basesterkteschaal



$$HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$$

$$K > 1$$

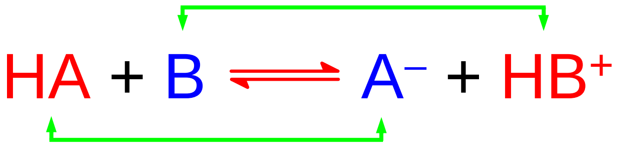
$$\longrightarrow$$

evenwicht naar *rechts*

A^-: zwakste base

HB^+: zwakste zuur

Relatieve zuur-basesterkteschaal



$$HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+$$

$K < 1$

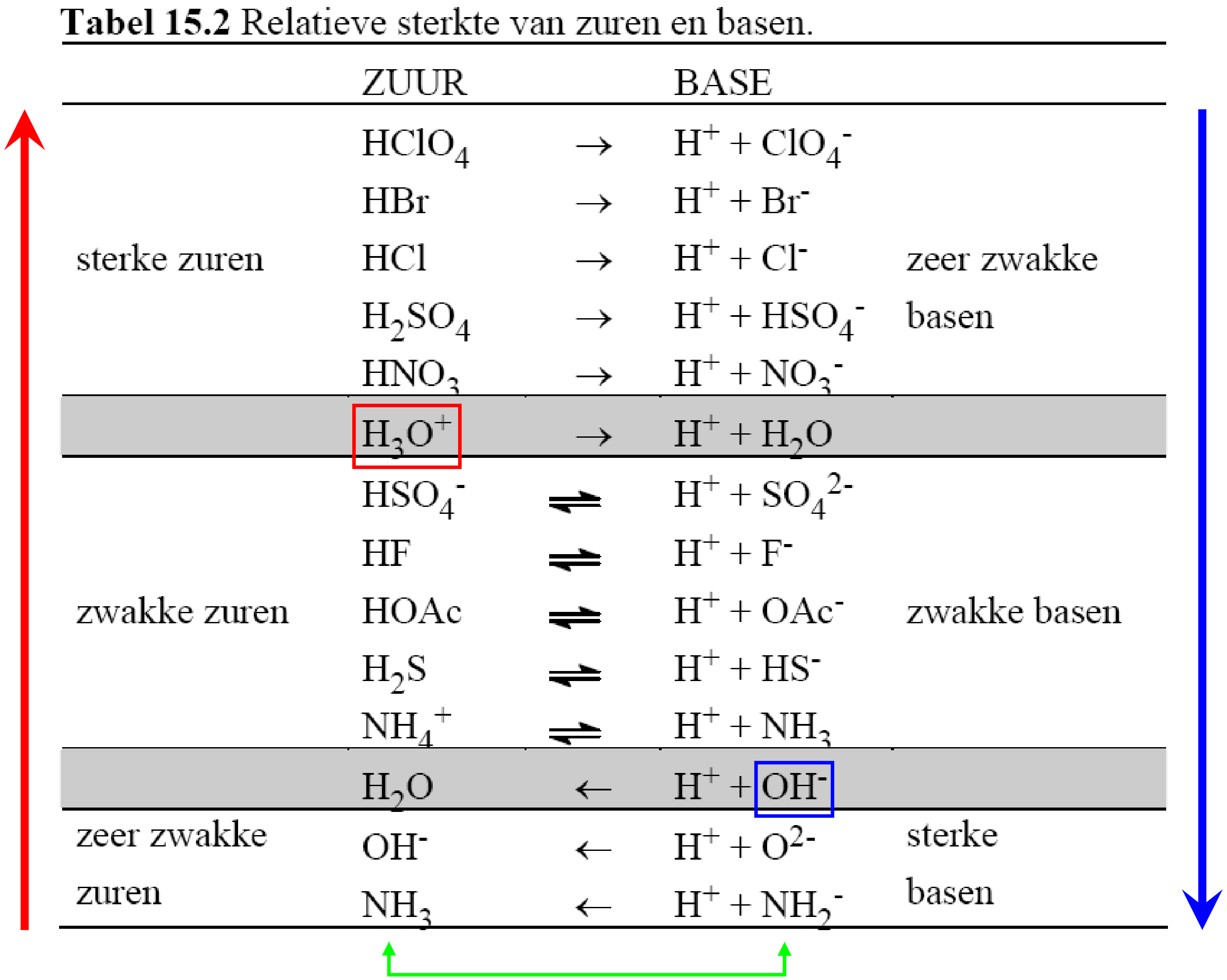
←

evenwicht naar *links*

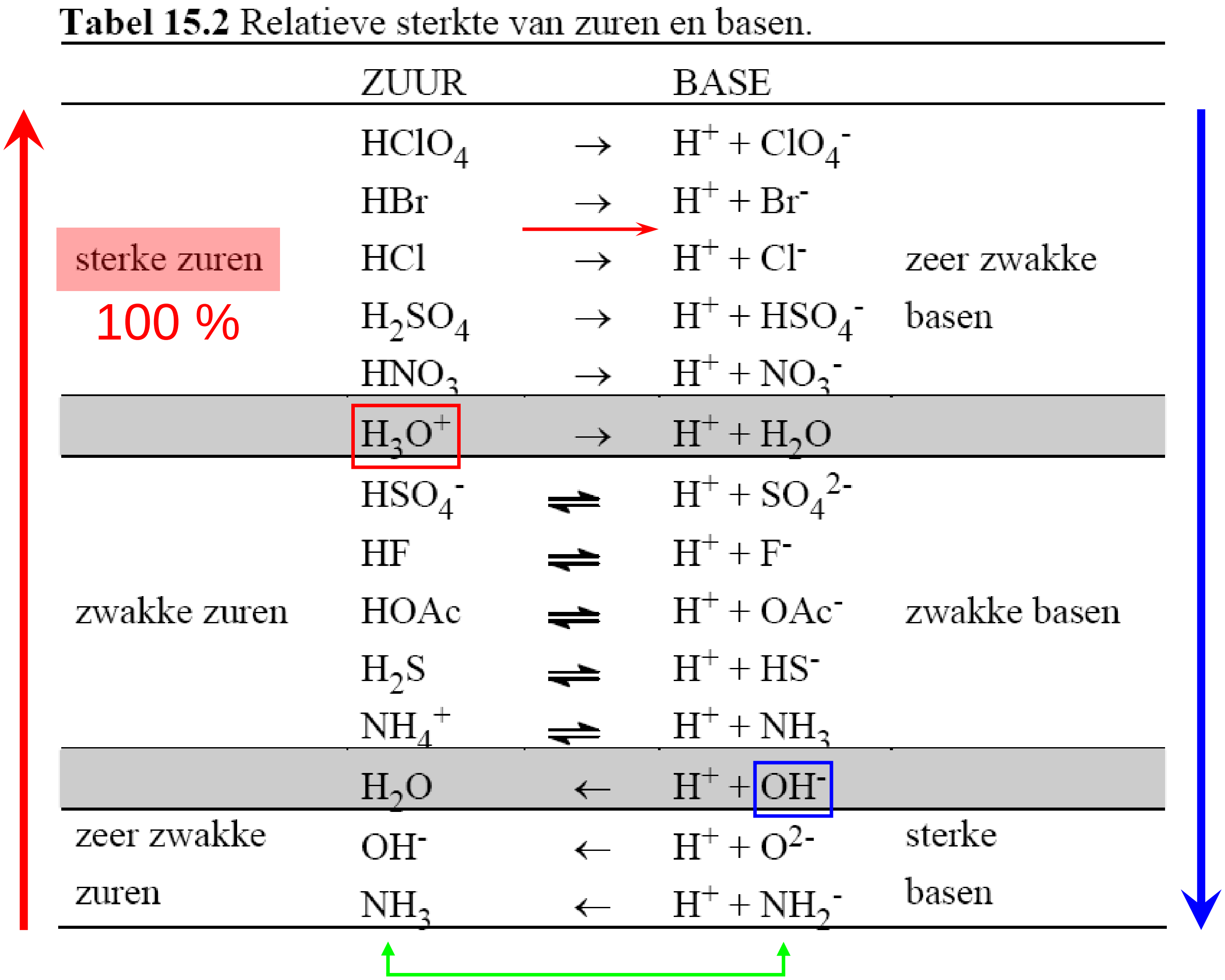
B: zwakste base

HA: zwakste zuur

Tabel 15.2 Relatieve sterkte van zuren en basen.

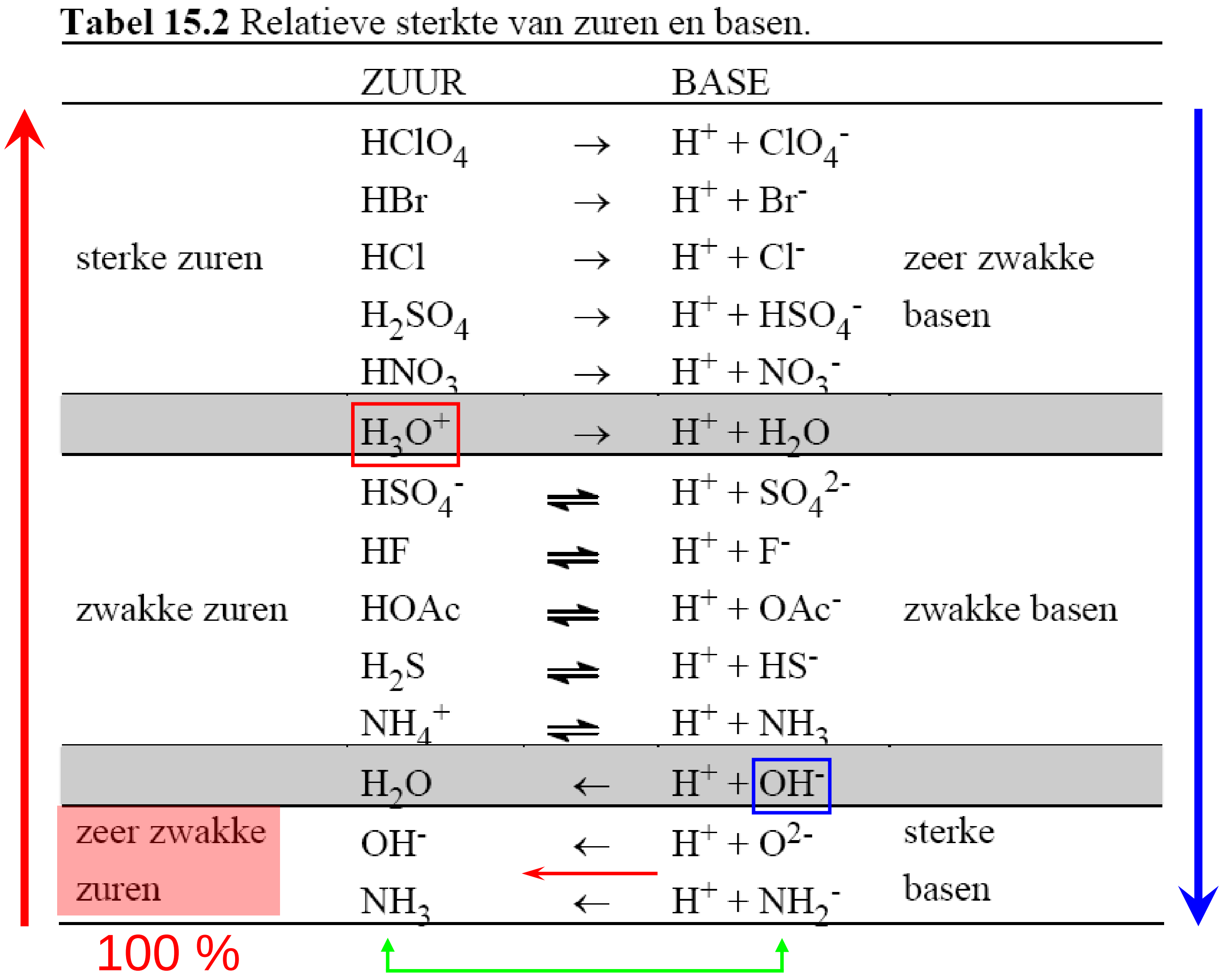


	ZUUR		BASE	
sterke zuren	$HClO_4$	→	$H^+ + ClO_4^-$	zeer zwakke basen
	HBr	→	$H^+ + Br^-$	
	HCl	→	$H^+ + Cl^-$	
	H_2SO_4	→	$H^+ + HSO_4^-$	
	HNO_3	→	$H^+ + NO_3^-$	
	$\boxed{H_3O^+}$	→	$H^+ + H_2O$	
zwakke zuren	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + SO_4^{2-}$	zwakke basen
	HF	$\rightleftharpoons$	$H^+ + F^-$	
	$HOAc$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OAc^-$	
	H_2S	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HS^-$	
	NH_4^+	$\rightleftharpoons$	$H^+ + NH_3$	
	H_2O	←	$H^+ + \boxed{OH^-}$	
zeer zwakke zuren	OH^-	←	$H^+ + O^{2-}$	sterke basen
	NH_3	←	$H^+ + NH_2^-$	



Tabel 15.2 Relatieve sterkte van zuren en basen.

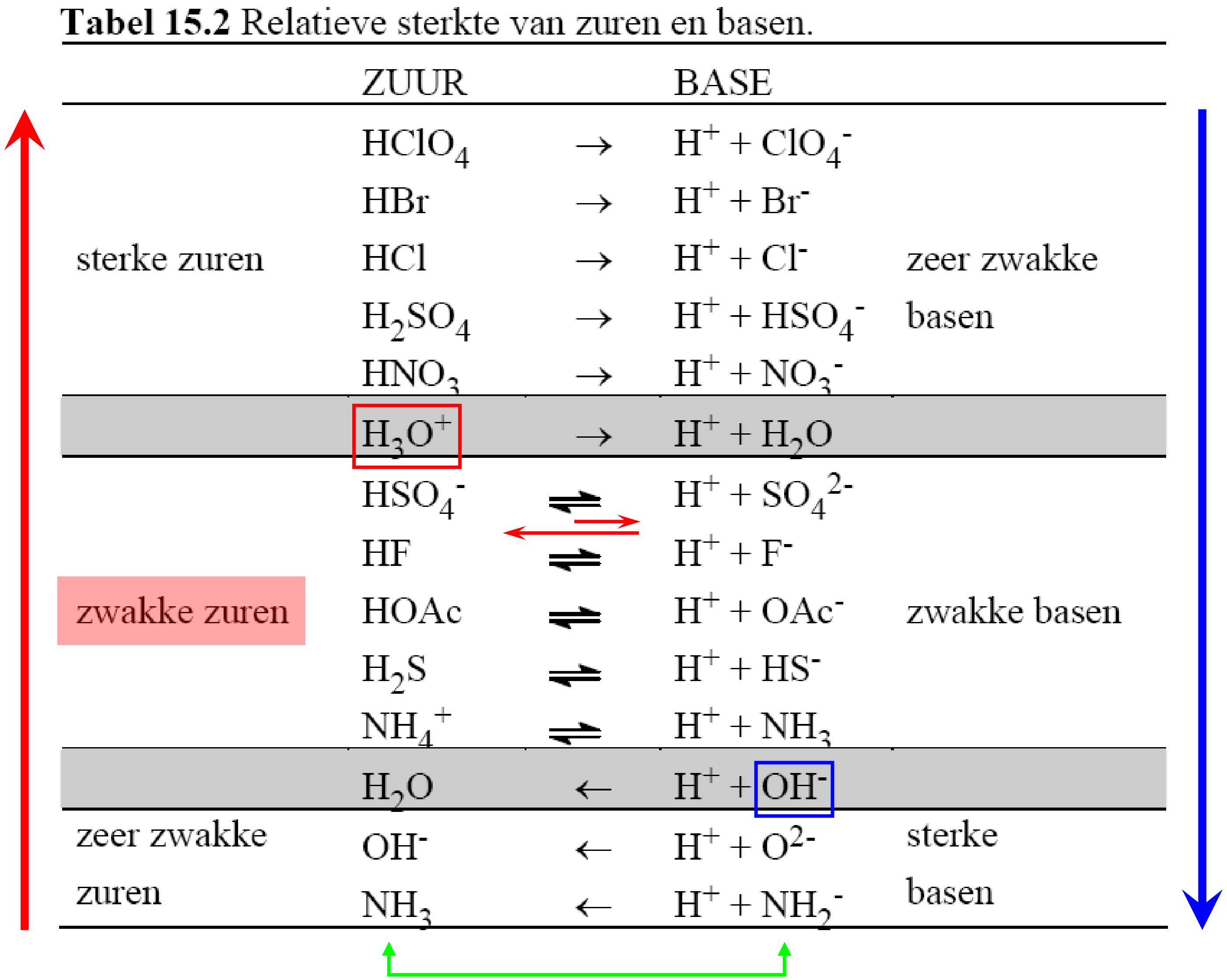
	ZUUR		BASE	
	$HClO_4$	→	$H^+ + ClO_4^-$	
	HBr	→	$H^+ + Br^-$	
sterke zuren	HCl	→	$H^+ + Cl^-$	zeer zwakke
100 %	H_2SO_4	→	$H^+ + HSO_4^-$	basen
	HNO_3	→	$H^+ + NO_3^-$	
	$\boxed{H_3O^+}$	→	$H^+ + H_2O$	
	HSO_4^-	⇌	$H^+ + SO_4^{2-}$	
	HF	⇌	$H^+ + F^-$	
zwakke zuren	$HOAc$	⇌	$H^+ + OAc^-$	zwakke basen
	H_2S	⇌	$H^+ + HS^-$	
	NH_4^+	⇌	$H^+ + NH_3$	
	H_2O	←	$H^+ + \boxed{OH^-}$	
zeer zwakke	OH^-	←	$H^+ + O^{2-}$	sterke
zuren	NH_3	←	$H^+ + NH_2^-$	basen



Tabel 15.2 Relatieve sterkte van zuren en basen.

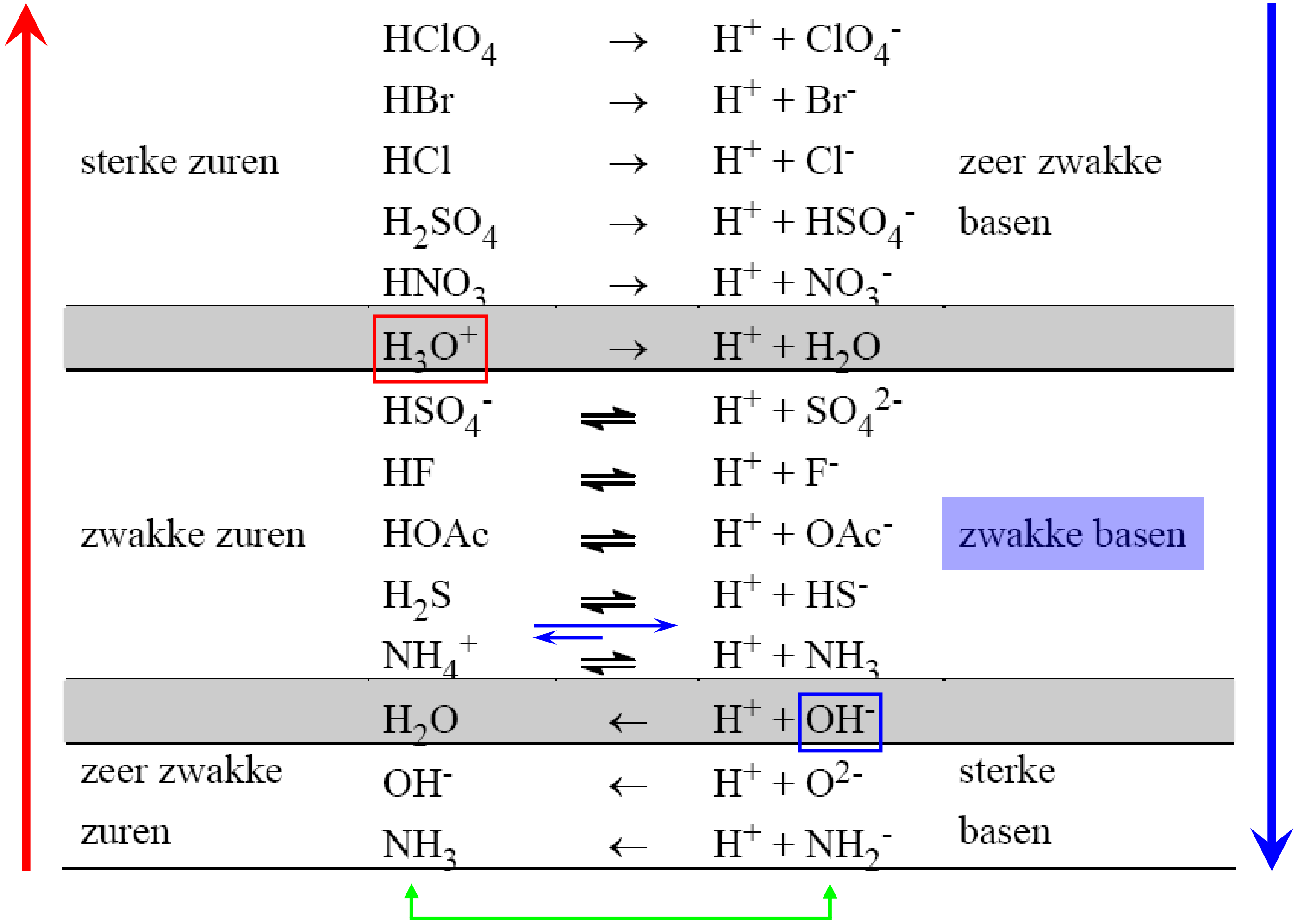
	ZUUR		BASE	
	$HClO_4$	→	$H^+ + ClO_4^-$	
	HBr	→	$H^+ + Br^-$	
sterke zuren	HCl	→	$H^+ + Cl^-$	zeer zwakke
	H_2SO_4	→	$H^+ + HSO_4^-$	basen
	HNO_3	→	$H^+ + NO_3^-$	
	H_3O^+	→	$H^+ + H_2O$	
	HSO_4^-	⇌	$H^+ + SO_4^{2-}$	
	HF	⇌	$H^+ + F^-$	
zwakke zuren	$HOAc$	⇌	$H^+ + OAc^-$	zwakke basen
	H_2S	⇌	$H^+ + HS^-$	
	NH_4^+	⇌	$H^+ + NH_3$	
	H_2O	←	$H^+ + OH^-$	
zeer zwakke	OH^-	←	$H^+ + O^{2-}$	sterke
zuren	NH_3	←	$H^+ + NH_2^-$	basen

100 %



Tabel 15.2 Relatieve sterkte van zuren en basen.

	ZUUR		BASE	
	$HClO_4$	→	$H^+ + ClO_4^-$	
	HBr	→	$H^+ + Br^-$	
sterke zuren	HCl	→	$H^+ + Cl^-$	zeer zwakke
	H_2SO_4	→	$H^+ + HSO_4^-$	basen
	HNO_3	→	$H^+ + NO_3^-$	
	H_3O^+	→	$H^+ + H_2O$	
	HSO_4^-	⇌	$H^+ + SO_4^{2-}$	
	HF	⇌	$H^+ + F^-$	
zwakke zuren	$HOAc$	⇌	$H^+ + OAc^-$	zwakke basen
	H_2S	⇌	$H^+ + HS^-$	
	NH_4^+	⇌	$H^+ + NH_3$	
	H_2O	←	$H^+ + OH^-$	
zeer zwakke	OH^-	←	$H^+ + O^{2-}$	sterke
zuren	NH_3	←	$H^+ + NH_2^-$	basen



Tabel 15.2 Relatieve sterkte van zuren en basen.

	ZUUR		BASE	
	$HClO_4$	→	$H^+ + ClO_4^-$	
	HBr	→	$H^+ + Br^-$	
sterke zuren	HCl	→	$H^+ + Cl^-$	zeer zwakke
	H_2SO_4	→	$H^+ + HSO_4^-$	basen
	HNO_3	→	$H^+ + NO_3^-$	
	$\boxed{H_3O^+}$	→	$H^+ + H_2O$	
	HSO_4^-	⇌	$H^+ + SO_4^{2-}$	
	HF	⇌	$H^+ + F^-$	
zwakke zuren	$HOAc$	⇌	$H^+ + OAc^-$	zwakke basen
	H_2S	⇌	$H^+ + HS^-$	
	NH_4^+	⇌	$H^+ + NH_3$	
	H_2O	←	$H^+ + \boxed{OH^-}$	
zeer zwakke	OH^-	←	$H^+ + O^{2-}$	sterke
zuren	NH_3	←	$H^+ + NH_2^-$	basen

Onderscheid *zuursterkte* van sterke zuren

Vb. HCl en HNO_3

In water:

$$HCl\ (aq) + H_2O\ (vl) \xrightarrow{100\ \%} Cl^- \ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

$$HNO_3\ (aq) + H_2O\ (vl) \xrightarrow{100\ \%} NO_3^- \ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

even sterk

Onderscheid *zuursterkte* van sterke zuren

Vb. HCl en HNO_3

In azijnzuur (sterker zuur dan water):

$$HCl\ (az) + HOAc\ (vl) \rightleftharpoons Cl^{-}\ (az) + H_2OAc^{+}\ (az)$$

$$HNO_3\ (az) + HOAc\ (vl) \rightleftharpoons NO_3^{-}\ (az) + H_2OAc^{+}\ (az)$$

$$\Rightarrow \quad K^{az}_{HCl} > K^{az}_{HNO_3}$$

15.3 MOLECULAIRE STRUCTUUR EN ZUURSTERKTE

Zuursterkte HB in solvent S:

$$HB + S \rightleftharpoons B^{-} + HS^{+}$$

$$\text{met} \quad K' = \frac{[B^{-}]\cdot[HS^{+}]}{[HB]\cdot[S]} \qquad K = \frac{[B^{-}]\cdot[HS^{+}]}{[HB]} \qquad [S] = c^{te}$$

ZUURSTERKTE:

bindingssterkte
bindingspolariteit
solvatatie

thermodynamische cyclus

thermodynamische cyclus

$$\begin{tikzcd}
HB\ (S) \arrow[rr, "\text{❶}"] \arrow[d, "\text{❷}"] & & H^{+}\ (S) + B^{-}\ (S) \\
HB\ (g) \arrow[r, "\text{❸}"] & H^{\bullet}\ (g) + B^{\bullet}\ (g) \arrow[r, "\text{❹}"] & H^{+}\ (g) + B^{-}\ (g) \arrow[u, "\text{❺}"']
\end{tikzcd}$$

❶ zuursterkte in solvent S

❸ + ❹ zuursterkte in de gasfase

= “intrinsieke zuursterkte”

thermodynamische cyclus

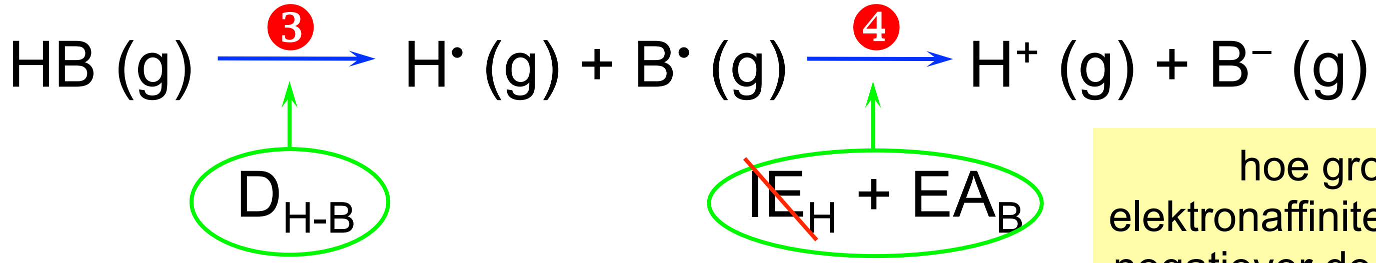
$$\begin{tikzcd}
HB\ (S) \arrow[rr, "①"] \arrow[d, "②"] & & H^{+}\ (S) + B^{-}\ (S) \\
HB\ (g) \arrow[r, "③"] & H^{\bullet}\ (g) + B^{\bullet}\ (g) \arrow[r, "④"] & H^{+}\ (g) + B^{-}\ (g) \arrow[u, shift left=4ex] \arrow[u, shift right=4ex, "⑤"']
\end{tikzcd}$$

② desolvatatie HB (S)

⑤ solvatatie ~~H~~$^{+}$ en B^{-}

→ elke stap beoordelen

Binaire zuren *intrinsiek*



$$HB\ (g) \xrightarrow{❸} H^{\bullet}\ (g) + B^{\bullet}\ (g) \xrightarrow{❹} H^{+}\ (g) + B^{-}\ (g)$$

$D_{H\text{-}B}$

$\cancel{IE_H} + EA_B$

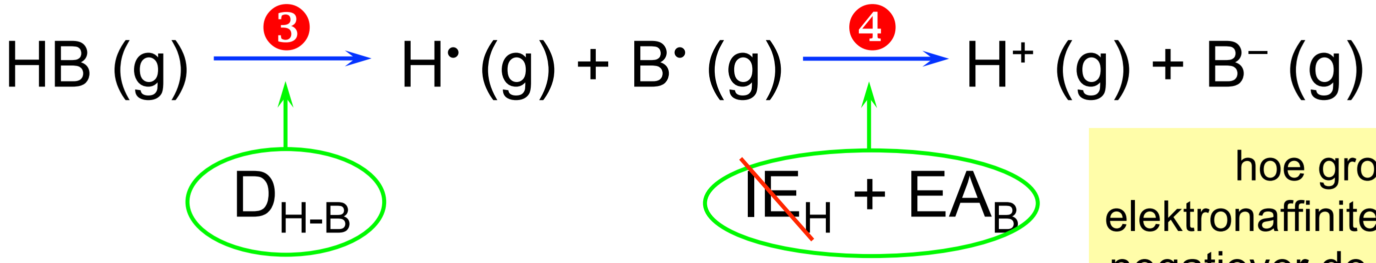
hoe groter de elektronaffiniteit van B, hoe negatiever de EA-waarde !

⇒ als $(D_{H\text{-}B} + EA_B)$ ↓ dan zuursterkte ↑

- [CH_4 NH_3 H_2O] << HF (zelfde periode)

313	391	326	237	(D + EA) / kJ mol^{-1}
0,4	0,9	1,4	1,9	$\Delta\chi$

Binaire zuren *intrinsiek*



$$HB\,(g) \xrightarrow{\text{❸}} H^{\bullet}\,(g) + B^{\bullet}\,(g) \xrightarrow{\text{❹}} H^{+}\,(g) + B^{-}\,(g)$$

$$D_{H\text{-}B} \qquad \cancel{IE_H} + EA_B$$

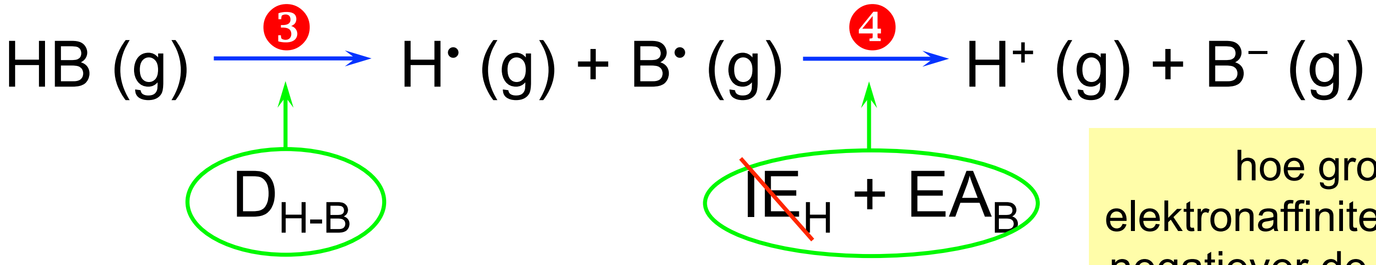
hoe groter de elektronaffiniteit van B, hoe negatiever de EA-waarde !

⇒ als $(D_{H\text{-}B} + EA_B) \downarrow$ dan zuursterkte ↑

- $PH_3 < H_2S << HCl$ analoog
- $HF << HCl < HBr < HI$ (zelfde groep)

237	78	39	0	$(D + EA)$ / kJ mol^{-1}
1,9	0,9	0,7	0,4	$\Delta\chi$

Binaire zuren *intrinsiek*



$$HB\,(g) \underset{\boxed{D_{H\text{-}B}}}{\xrightarrow{❸}} H^{\bullet}\,(g) + B^{\bullet}\,(g) \underset{\boxed{\cancel{IE_H} + EA_B}}{\xrightarrow{❹}} H^{+}\,(g) + B^{-}\,(g)$$

hoe groter de elektronaffiniteit van B, hoe negatiever de EA-waarde !

⇒ [CH_4 NH_3 H_2O] HF HCl HBr HI

$$\xrightarrow{\hspace{10em}}$$

intrinsieke zuursterkte

Binaire zuren *in water*

$$\begin{tikzcd}
HB\,(aq) \arrow[rr, "\text{❶}"] \arrow[d, "\text{❷}"] & & H^+\,(aq) + B^-\,(aq) \\
HB\,(g) \arrow[r, "\text{❸}"] & H^\bullet\,(g) + B^\bullet\,(g) \arrow[r, "\text{❹}"] & H^+\,(g) + B^-\,(g) \arrow[u, "\text{❺}"']
\end{tikzcd}$$

Kwalitatief:

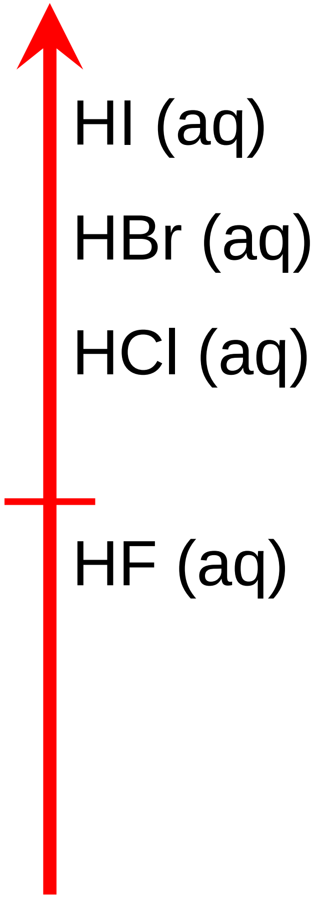
- effect ❺ > effect ❷
  ion-dip > dip-dip
- effect ❺ < effecten ❸ + ❹
  ion-dip < breken binding + ionisatie

Binaire zuren *in water*

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{HB}\ (aq) \arrow[rr, "\text{❶}"] \arrow[d, "\text{❷}"] & & \mathrm{H^{+}}\ (aq) + \mathrm{B^{-}}\ (aq) \\
\mathrm{HB}\ (g) \arrow[r, "\text{❸}"] & \mathrm{H^{\bullet}}\ (g) + \mathrm{B^{\bullet}}\ (g) \arrow[r, "\text{❹}"] & \mathrm{H^{+}}\ (g) + \mathrm{B^{-}}\ (g) \arrow[u, "\text{❺}"]
\end{tikzcd}$$

⇒ Trend *aq. zuursterkte* loopt parallel met trend in *intrinsieke zuursterkte*

Binaire zuren *in water*



HI (aq)

HBr (aq)

HCl (aq)

HF (aq)

sterk

- hoge intrinsieke zuursterkte
- losse solvatatie B^- (zie later)

⇒ *nivellering* tot H_3O^+

zwak

- beperkte intrinsieke zuursterkte
- sterke solvatatie F^-
- idem H_2S (aq), H_2Se (aq)

Binaire zuren *in water*

H_2O (aq)

zeer zwak

- zwakke intrinsieke zuursterkte
- sterke solvatatie OH^-

NH_3 (aq)

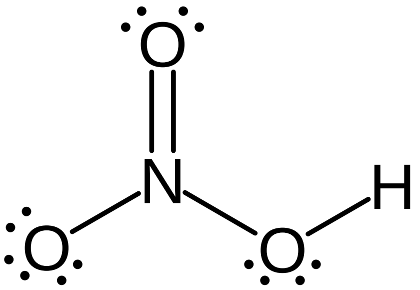
niet zuur

- te zwakke intrinsieke zuursterkte

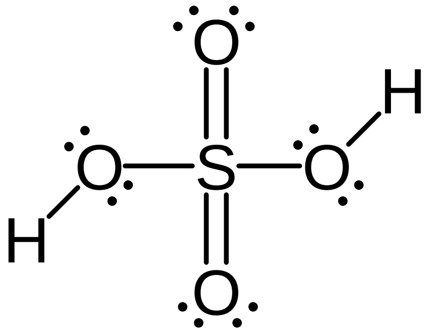
Oxozuren

Vb. HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, ...

Te formuleren als: $(HO)_mZ(O)_n$



m = 1, n = 2

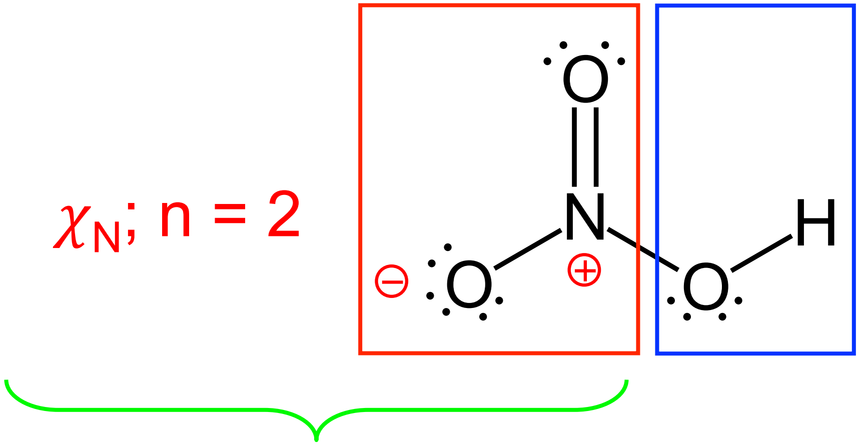


m = 2, n = 2

Oxozuren *intrinsiek*

Vb.

χ_N; n = 2



$D_{H\text{-}O} + EA_O$

dominerend

Oxozuren *intrinsiek*

(1) m = c^{te}, n = c^{te}, χ_Z varieert

3,0	2,8	2,5	χ
$HOCl$	$HOBr$	HOI	

$\longleftarrow$

➡ *intrinsieke zuursterkte* ↑ als χ_Z ↑

Oxozuren *intrinsiek*

(2) m = c^{te}, Z = c^{te}, n varieert

$HClO_4$	$HClO_3$	$HClO_2$	$HClO$
$HOClO_3$	$HOClO_2$	$HOClO$	$HOCl$

←

➡ *intrinsieke zuursterkte* ↑ als n ↑

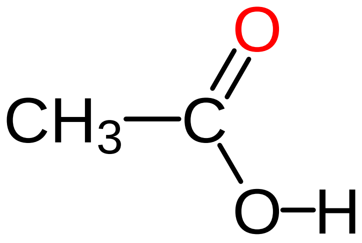
Oxozuren *in water*

(1) $n \geq 2$ sterke zuren

Vb.	$HClO_4$	$HOClO_3$
	H_2SO_4	$(HO)_2SO_2$
	HNO_3	$HONO_2$

nivellering $\rightarrow H_3O^+ (aq)$

(2) $n < 2$ zwakke zuren

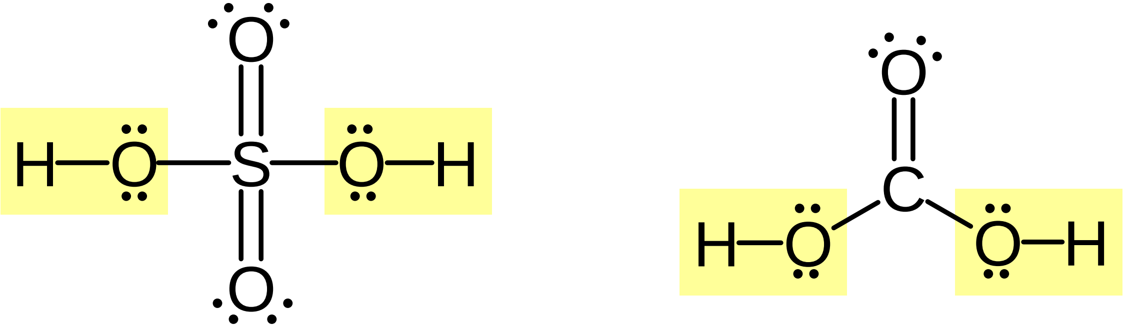
Vb.	HNO_2	$HONO$
	H_2CO_3	$(HO)_2CO$
	H_3PO_4	$(HO)_3PO$
	HOAc	

Oxozuren *polyprotische zuren*

$(HO)_mZ(O)_n$ $m > 1$

Vb. H_2SO_4, H_2CO_3, H_3PO_4, ...

(1) Bij 1ste dissociatiestap: *equivalentie* $(HO)_mZ(O)_n$



Oxozuren *polyprotische zuren*

$(HO)_m Z(O)_n$ $m > 1$

Vb. H_2SO_4, H_2CO_3, H_3PO_4, ...

(2) **Na** 1ste dissociatiestap: *zwak* (zuurrest ⊖ geladen)

Vb. $H_2SO_4\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + HSO_4^-\ (aq)$

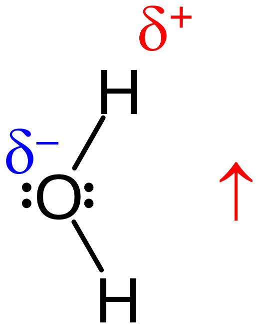
$HSO_4^-\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + SO_4^{2-}\ (aq)$

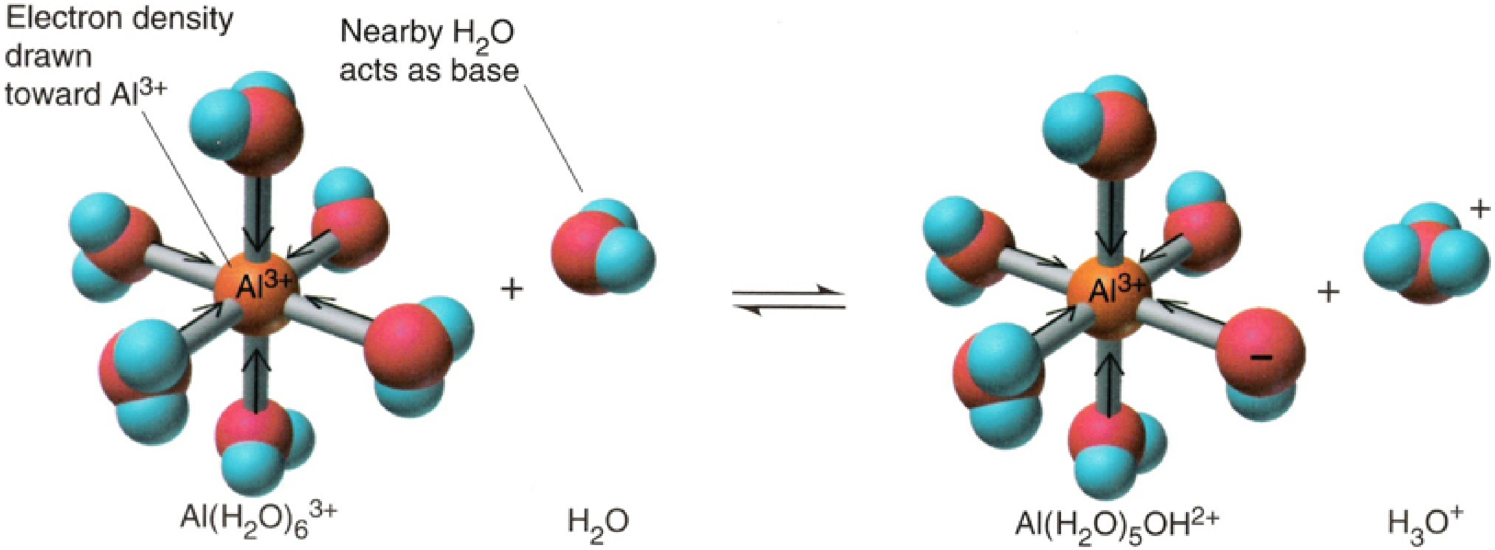
Vb. idem H_2CO_3, H_3PO_4, ...

Gehydrateerde metaalionen

Vb. Al^{3+} (aq) reageert *zuur*

polarisatie





zuur base base zuur

Gehydrateerde metaalionen

$[M(H_2O)_x]^{n+}$ (aq) + H_2O (vl) $\rightleftharpoons$

$[M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(n-1)+}$ (aq) + H_3O^+ (aq)

$$K = \frac{\left[\left[M(H_2O)_{x-1}(OH)\right]^{(n-1)+}\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{\left[\left[M(H_2O)_x\right]^{n+}\right]}$$

➡ zuur karakter M^{n+} (aq) ↑ als K ↑ (Tabel 15.3)

Gehydrateerde metaalionen

➡ zuur karakter M^{n+} (aq) ↑ als:

- M^{n+} kleiner is; lading > +1

  zuur: Be^{2+} (aq), Mg^{2+} (aq), Al^{3+} (aq)

  neutraal: Li^{+} (aq), Na^{+} (aq), K^{+} (aq),
  Ca^{2+} (aq), Ba^{2+} (aq)

- M^{n+} heeft *lege orbitalen* in valentieschaal

  zuur: Fe^{3+} (aq), Cr^{3+} (aq), Cu^{2+} (aq), Zn^{2+} (aq), ...

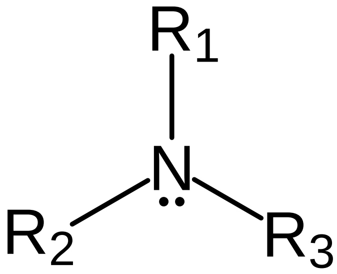
- M^{n+} is *polariseerbaar*

  zuur: Pb^{2+} (aq)

Brønsted N-basen

Vb. NH_3 (aq) + H_2O (vl) $\rightleftharpoons$ NH_4^+ (aq) + OH^- (aq)

Vb. algemener:



R = substituent

(zie koolstofchemie)

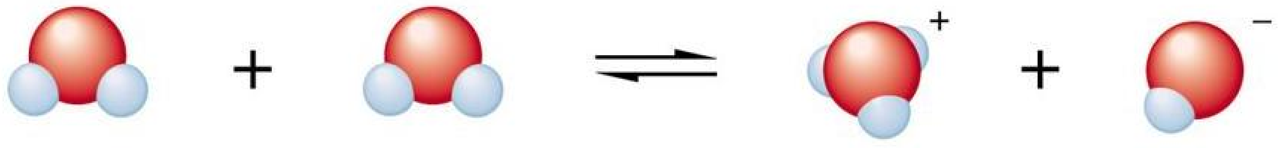
B: (aq) + H_2O (vl) $\rightleftharpoons$ HB^+ (aq) + OH^- (aq)

Vb. methylamine, pyridine, amfetamines, toluïdine, piperazine, ...

15.4 IONENPRODUCT WATER – pH SCHAAL

$$H_2O\ (vl) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

zeer zwakke elektrische geleiding



$$K = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$= c^{te} \approx 55{,}5\ mol\ L^{-1}$

$$K_w = K\cdot[H_2O]^2 = \underbrace{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}_{\text{ionenproduct}}$$

- $K_w = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$

T (°C)	K_w
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
37	$2,42 \cdot 10^{-14}$
60	$9,6 \cdot 10^{-14}$

- Zuiver water: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$

(25 °C) $= 1,00 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}

Zelf-ionisatie van water:

(1) H_3O^+ en OH^- *altijd samen* aanwezig

$[H_3O^+]$ en $[OH^-]$ ↑↓ door aanwezigheid andere stoffen

(2) $K_w = c^{te}$ $(T = c^{te})$

$[H_3O^+]$ ↑↓ $[OH^-]$ ↓↑

- ☞ *zure* oplossing: $[H_3O^+] > [OH^-]$
- ☞ *neutrale* oplossing: $[H_3O^+] = [OH^-]$
- ☞ *basische* oplossing: $[H_3O^+] < [OH^-]$

Zelf-ionisatie van water:

(1) H_3O^+ en OH^- *altijd samen* aanwezig

$[H_3O^+]$ en $[OH^-]$ ↑↓ door aanwezigheid andere stoffen

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_w}{\left[OH^-\right]}$$

$$\left[OH^-\right] = \frac{K_w}{\left[H_3O^+\right]}$$

ALTIJD

pH-schaal **p**ondus **H**ydrogenii

zuur ⟵ neutraal ⟶ basisch

1 mol L^{-1} 10^{-7} mol L^{-1} 10^{-14} mol L^{-1} $[H_3O^+]$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pH + pOH = -\log K_w = pK_w$$

pH-schaal **p**ondus **H**ydrogenii

zuur ← neutraal → basisch

1 mol L^{-1} 10^{-7} mol L^{-1} 10^{-14} mol L^{-1} $[H_3O^+]$

☞ 25 °C

zure oplossing	$pH < 7$	$pOH > 7$
neutrale oplossing	$pH = pOH = 7$	
basische oplossing	$pH > 7$	$pOH < 7$

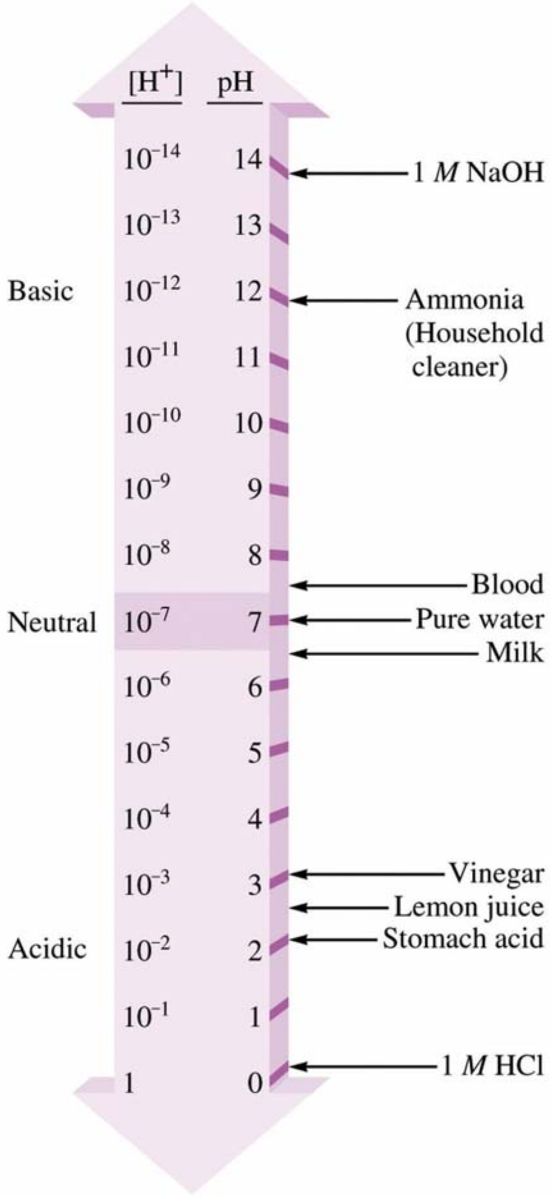
$pK_w = 14$

☞ praktisch: $0 \leq pH \leq 14$

zuur *basisch (alkalisch)*

pH - controle:

wijnproductie
bierproductie
cosmetica
vleeswaren
milieu
...



15.5 STERKE ZUREN EN BASEN IN WATER

oplossingen

STERK ZUUR *volledig* gedissocieerd

Vb. $HCl\ (aq) + H_2O\ (vl) \longrightarrow H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

$2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$\Rightarrow$ aanwezig: H_3O^+, OH^-, Cl^-

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_w$$

15.5 STERKE ZUREN EN BASEN IN WATER

oplossingen

Le Châtelier

STERK ZUUR *volledig* gedissocieerd

Vb. $HCl\ (aq) + H_2O\ (vl) \longrightarrow H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

$2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$\Rightarrow$ aanwezig: H_3O^+, OH^-, Cl^-

$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HCl} + \cancel{[H_3O^+]_w}$

$= c_{HCl}$ (formele concentratie)

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_w$$

$$= c_{HCl}$$

c :
formele concentratie
analytische concentratie
concentratie volgens de bereiding van de oplossing

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log c_{HCl}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{c_{HCl}} \quad \text{en} \quad [Cl^-] = c_{HCl}$$

LET OP ! $c_{HCl} > 10^{-6}$ mol L^{-1}

TOEPASSING 15.1

Bereken de pH van een waterige oplossing van 0,02 mol L^{-1} HNO_3 bij 25 °C.

Bereken ook $[OH^–]$.

TOEPASSING 15.1

Bereken de pH van een waterige oplossing van 0,02 mol L^{-1} HNO_3 bij 25 °C.

Bereken ook $[OH^-]$.

Oplossing:

$$HNO_3\ (aq) + H_2O\ (vl) \longrightarrow H_3O^+\ (aq) + NO_3^-\ (aq)$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (0{,}02) = 1{,}70$$

$$pOH = 14 - 1{,}70 = 12{,}30 \Rightarrow [OH^-] = 5{,}0 \cdot 10^{-13}\ \text{mol L}^{-1}$$

STERKE BASE *volledig* gedissocieerd

Vb. $NaOH\ (aq) \xrightarrow{H_2O\ (vl)} Na^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$\Rightarrow$ aanwezig: H_3O^+, OH^-, Na^+

$[OH^-] = [OH^-]_{NaOH} + [OH^-]_w$

STERKE BASE *volledig* gedissocieerd

Le Châtelier

Vb. $NaOH\ (aq) \xrightarrow{H_2O\ (vl)} Na^+\ (aq) + \boxed{OH^-}\ (aq)$

$$2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

⇒ aanwezig: H_3O^+, OH^-, Na^+

$$[OH^-] = [OH^-]_{NaOH} + \cancel{[OH^-]_w}$$

$$= c_{NaOH}$$ (formele concentratie)

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

$$pH = pK_w - pOH = pK_w + \log c_{NaOH}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{c_{NaOH}}$$ en $[Na^+] = c_{NaOH}$

TOEPASSING 15.2

Bereken de pH van een oplossing van 3,25 g $Ba(OH)_2$ (v) in 500 mL water.

Bereken ook $[H_3O^+]$.

TOEPASSING 15.2

Bereken de pH van een oplossing van 3,25 g $Ba(OH)_2$ (v) in 500 mL water.

Bereken ook $[H_3O^+]$.

Oplossing:

$$Ba(OH)_2\ (aq) \xrightarrow{H_2O\ (vl)} Ba^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq)$$

M = 171,3 g mol^{-1} ⇒ 3,25 g $\propto$ 0,0190 mol (in 500 mL)

⇒ in 1 L: 0,0380 mol

⇒ formele conc. = 0,0380 mol L^{-1}

= $c_{Ba(OH)_2}$

TOEPASSING 15.2

Bereken de pH van een oplossing van 3,25 g $Ba(OH)_2$ (v) in 500 mL water.

Bereken ook $[H_3O^+]$.

Oplossing:

$$Ba(OH)_2\ (aq) \xrightarrow{H_2O\ (vl)} Ba^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq)$$

$$[OH^-] = 2 \times c_{Ba(OH)_2} = 2 \cdot 0{,}0380\ mol\ L^{-1} = 0{,}0760\ mol\ L^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = 1{,}12 \Rightarrow pH = 12{,}88$$

$$[H_3O^+] = 1{,}3{\cdot}10^{-13}\ mol\ L^{-1}$$

15.6 ZWAKKE ZUREN IN WATER

MONOPROTISCH *beperkte* dissociatie

Vb. HOAc, HCN, HF, HNO_2, ...

Vb. $HOAc\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons OAc^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$\cancel{2\ H_2O\ (vl) \overset{\longleftarrow}{\rightleftharpoons} H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)}$

$$K' = \frac{[H_3O^+]\cdot[OAc^-]}{[HOAc]\cdot\boxed{[H_2O]}} \longrightarrow = c^{te} \approx 55{,}5\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_a = K' \cdot \underbrace{[H_2O]}_{= c^{te}} = \frac{[H_3O^+]\cdot[OAc^-]}{[HOAc]} = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \quad (25\ °C)$$

zuurconstante

verkort: $H_3O^+ \equiv H^+$

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[OAc^-]}{[HOAc]}$$

$$\alpha = \frac{[OAc^-]}{[HOAc]+[OAc^-]} = \frac{[OAc^-]}{c_{HOAc}}$$

dissociatiegraad

TOEPASSING 15.3

Gegeven een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van HOAc.

Bereken de pH, [HOAc], [OAc^-], α.

TOEPASSING 15.3

Gegeven een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van HOAc.

Bereken de pH, [HOAc], [OAc^-], α.

Oplossing:

$$HOAc\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + OAc^-\ (aq)$$

$[\ ]_0$	0,100	$1\cdot10^{-7}$	0
$\Delta[\ ]$	$-x$	$+x$	$+x$
$[\ ]_{ev}$	$0{,}100 - x$	$\cancel{1\cdot10^{-7}} + x$	x

$$K_a = 1{,}82\cdot10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}100 - x}$$

TOEPASSING 15.3

$$K_a = 1{,}82 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}100 - x}$$

$x = [H^+]_{ev} = [OAc^-]_{ev} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$

$pH = -\log(1{,}34 \cdot 10^{-3}) = 2{,}87$

$[HOAc]_{ev} = 0{,}100\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - 1{,}34 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}} = 0{,}0987\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$

$$\alpha = \frac{[OAc^-]}{c_{HOAc}} = \frac{1{,}34 \cdot 10^{-3}}{0{,}100} = 0{,}0134$$

$\%\alpha = 1{,}34$

OPMERKINGEN

(1) $\alpha_{\text{zwak zuur}} \uparrow$ als $c_{\text{zwak zuur}} \downarrow$

- Kwalitatief:

$$\text{HA (aq)} + \underset{\textbf{extra}}{\text{H}_2\text{O (vl)}} \overset{\longrightarrow}{\rightleftharpoons} \text{A}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$$

- Kwantitatief:

Herhaal toepassing 15.3 met afnemende c_{HOAc}

$$\Downarrow$$

resultaten Tabel 15.4

OPMERKINGEN

(2) Als $K_a \leq 10^{-3}$ $c_{HA} \geq 10^{-3}$ mol L^{-1}

dan:

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA} - \cancel{[H^+]}}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{pH = ½\, pK_a - ½ \log c_{HA}}$

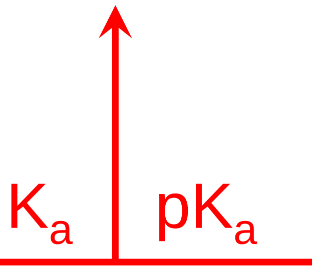
Gebruik deze formule niet blindelings !

zuursterkte klassieke zuren:

● $HClO_4$	perchloorzuur
HNO_3	salpeterzuur
HBr ●	
HCl ●	
H_2SO_4	(1ste stap)
● $HClO_3$	chloorzuur

>>1

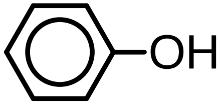
(niet opgegeven)



zuursterkte klassieke zuren:

		K_a	pK_a
HSO_4^-		$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,92
● $HClO_2$	chlorigzuur	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
HF	●	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14
HNO_2	salpeterigzuur	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
HOAc	azijnzuur	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
● $HClO$	hypochlorigzuur	$3,5 \cdot 10^{-8}$	7,45
HCN		$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21

zuursterkte klassieke zuren:

		K_a	pK_a
NH_4^+	ammoniumion	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25
	fenol	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,80

POLYPROTISCH *beperkte* dissociatie voor elke stap

Vb. H_3PO_4, H_2CO_3, H_2S, ...

Vb. H_3PO_4 (aq) (25 °C)

(1) $H_3PO_4\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + H_2PO_4^-\,(aq)$

$K_{a1} = 6{,}9\cdot10^{-3}$

(2) $H_2PO_4^-\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + HPO_4^{2-}\,(aq)$

$K_{a2} = 6{,}2\cdot10^{-8}$

(3) $HPO_4^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + PO_4^{3-}\,(aq)$

$K_{a3} = 4{,}8\cdot10^{-13}$

$K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3} \Rightarrow$ 1ste stap → $[H^+]$ → pH

TOEPASSING 15.4

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van H_3PO_4 en bereken de concentratie van alle species.

Gegeven:

H_3PO_4: $K_{a1} = 6{,}9 \cdot 10^{-3}$

$K_{a2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$

$K_{a3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$

H_2O: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

TOEPASSING 15.4

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van H_3PO_4 en bereken de concentratie van alle species.

Oplossing:

(1) $K_{a1} >> K_{a2}, K_{a3}, K_w \Rightarrow$ 1^{ste} stap levert alle H^+ (aq)

$$H_3PO_4\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + H_2PO_4^-\,(aq)$$

	H_3PO_4	H^+	$H_2PO_4^-$
$[\ ]_0$	0,100	0	0
$\Delta[\ ]$	− x	+ x	+ x
$[\ ]_{ev}$	0,100 − x	x	x

TOEPASSING 15.4

$$K_{a1} = 6{,}9 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0{,}100 - x}$$

$\Rightarrow$ $x = [H^+] = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} = $[H_2PO_4^-]$

$\Rightarrow$ pH = 1,64

$\Rightarrow$ $[H_3PO_4] = 7{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

TOEPASSING 15.4

(2) $H_2PO_4^- (aq) \rightleftharpoons H^+ (aq) + HPO_4^{2-} (aq)$

$[\ ]_0$	$2{,}3\cdot10^{-2}$	$2{,}3\cdot10^{-2}$	0
$\Delta[\ ]$	$-\ y$	$+\ y$	$+\ y$
$[\ ]_{ev}$	$2{,}3\cdot10^{-2} - \cancel{y}$	$2{,}3\cdot10^{-2} + \cancel{y}$	y

$K_{a2} << K_{a1} \Rightarrow y << x$

$$K_{a2} = 6{,}2\cdot10^{-8} = \frac{\cancel{\left(2{,}4\cdot10^{-2}\right)}\cdot y}{\cancel{\left(2{,}4\cdot10^{-2}\right)}}$$

$\Rightarrow y = [HPO_4^{2-}] = 6{,}2\cdot10^{-8}$ mol L^{-1}

TOEPASSING 15.4

(3) $HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

$[\ ]_0$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	0
$\Delta[\ ]$	$-\,z$	$+\,z$	$+\,z$
$[\ ]_{ev}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8} - \cancel{z}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2} + \cancel{z}$	z

$K_{a3} << K_{a2} \Rightarrow z << y$

$$K_{a3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13} = \frac{\left(2{,}3 \cdot 10^{-2}\right) \cdot z}{\left(6{,}2 \cdot 10^{-8}\right)}$$

$\Rightarrow z = [PO_4^{3-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ mol L^{-1}

TOEPASSING 15.4

Resultaat:

$$\left.\begin{aligned}[H_3PO_4] &= 7{,}7\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\\ [H_2PO_4^-] &= 2{,}3\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\end{aligned}\right\}$$

belangrijkste species
in oplossing

$$[HPO_4^{2-}] = 6{,}2\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PO_4^{3-}] = 1{,}3\cdot10^{-18}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$pH = 1{,}62$$

$$pOH = 12{,}38$$

TOEPASSING *extra*

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van H_2SO_4 en bereken de concentratie van alle species.

Gegeven:

H_2SO_4: K_{a1} = zeer groot

$K_{a2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$

H_2O: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

TOEPASSING *extra*

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van H_2SO_4 en bereken de concentratie van alle species.

Oplossing:

(1) K_{a1} zeer groot ⇒ 1^{ste} stap is aflopend

$$H_2SO_4\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + HSO_4^-\ (aq)$$

⇒ $[HSO_4^-] = 0{,}100$ mol L^{-1}

TOEPASSING *extra*

(2) $HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

	HSO_4^-	H^+	SO_4^{2-}
$[\ ]_0$	0,100	0,100	0
$\Delta[\ ]$	− x	+ x	+ x
$[\ ]_{ev}$	0,100 − x	0,100 + x	x

$$K_{a2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2} = \frac{(0{,}100 + x) \cdot x}{(0{,}100\text{-}x)}$$

$\Rightarrow x = [SO_4^{2-}] = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}

TOEPASSING *extra*

Resultaat:

$[H_2SO_4] = 0$

$[HSO_4^-] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} - 8{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1} = 0{,}0916\ \text{mol L}^{-1}$

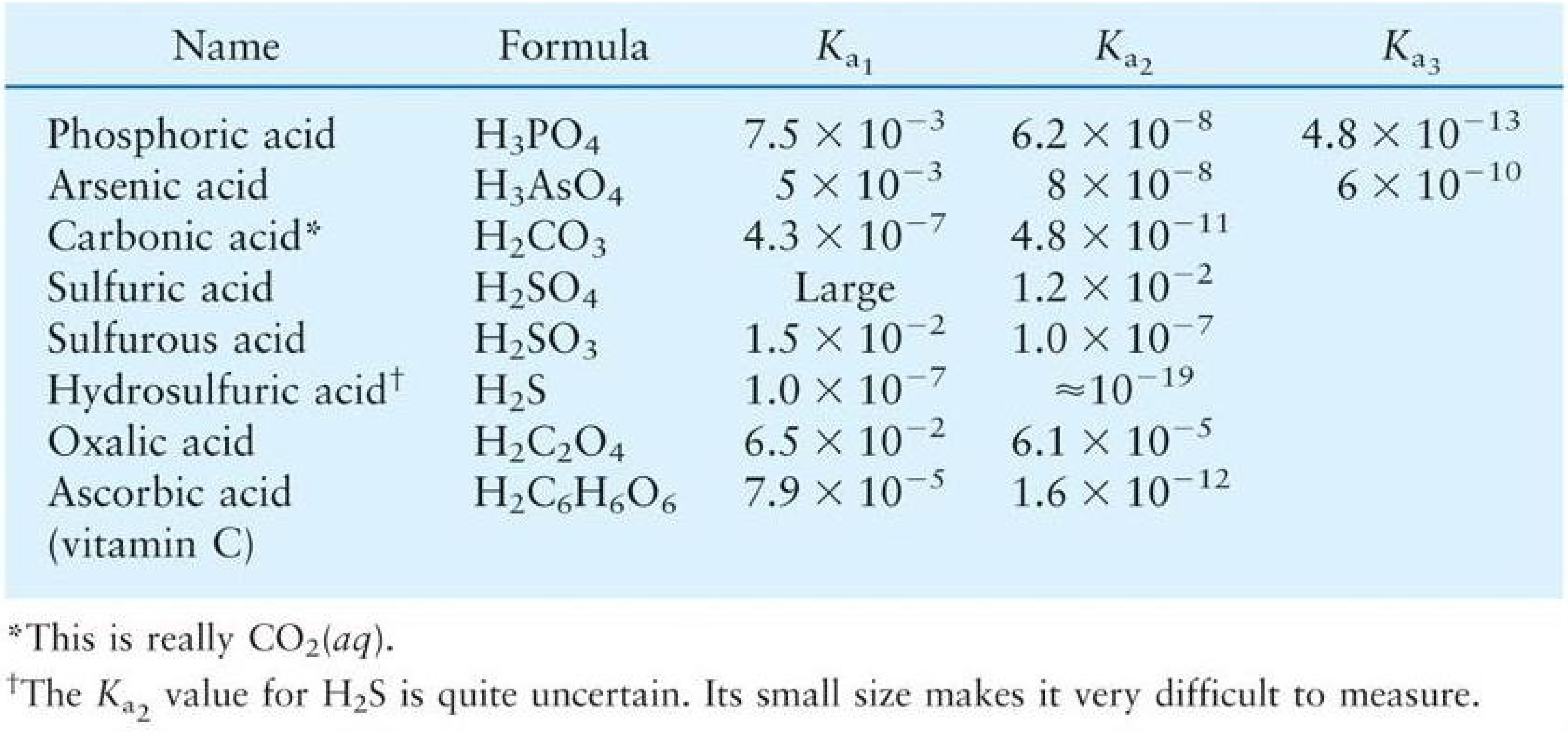
$[SO_4^{2-}] = 8{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$

$[H^+] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} + 8{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1} = 0{,}1084\ \text{mol L}^{-1}$

pH = 0,96

pOH = 13,04

Zuurconstanten van enkele polyprotische zuren



Name	Formula	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Arsenic acid	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
Carbonic acid*	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	4.8×10^{-11}	
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-7}	
Hydrosulfuric acid†	H_2S	1.0×10^{-7}	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Ascorbic acid (vitamin C)	$H_2C_6H_6O_6$	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-12}	

*This is really $CO_2(aq)$.

†The K_{a_2} value for H_2S is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.

15.7 ZWAKKE BASEN IN WATER

Vb. NH_3 (aq) + H_2O (vl) $\rightleftharpoons$ NH_4^+ (aq) + OH^- (aq)

base

geconjugeerd zuur

$$K = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]\cdot\underbrace{[H_2O]}_{= c^{te}}}$$

= c^{te}

$$\underbrace{K_b}_{\text{basiciteitsconstante}} = K\cdot[H_2O] = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

(25 °C)

basiciteitsconstante

Relatie K_a - K_b bij geconjugeerd zuur-basekoppel HA / A^-

$$HA\,(aq) + H_2O\,(vl) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + A^-\,(aq) \qquad K_a$$

$$A^-\,(aq) + H_2O\,(vl) \rightleftharpoons HA\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_b$$

+

$$2\,H_2O\,(vl) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \qquad K_w$$

- ☞ $K_w = K_a \cdot K_b$
- ☞ $pK_w = pK_a + pK_b$

Relatie K_a - K_b bij geconjugeerd zuur-basekoppel HA / A^-

Vb. NH_4^+ / NH_3 koppel

NH_3

$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ $\quad$ $pK_b = 4{,}74$

$K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ $\quad$ $pK_w = 14{,}0$

NH_4^+

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad pK_a = pK_w - pK_b$$

$K_a = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$ $\quad$ $pK_a = 9{,}26$

Relatie K_a - K_b bij geconjugeerd zuur-basekoppel HA / $A^–$

Vb. HF / $F^–$ koppel

HF $K_a = 6{,}8 \cdot 10^{-4}$ $pK_a = 3{,}17$

$K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ $pK_w = 14{,}0$

$F^–$ $$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$ $pK_b = pK_w – pK_a$

$K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ $pK_b = 10{,}83$

TOEPASSING 15.5

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_3 en bereken de concentratie van alle species.

Gegeven:

NH_3: $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ H_2O: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (25 °C)

TOEPASSING 15.5

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_3 en bereken de concentratie van alle species.

Oplossing:

$$NH_3\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_4^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

$[\ \ ]_0$	0,100			$1\cdot10^{-7}$
$\Delta[\ \ ]$	$-\,x$		$+\,x$	$+\,x$
$[\ \ ]_{ev}$	$0{,}100 - x$		x	$\cancel{1\cdot10^{-7}} + x$

TOEPASSING 15.5

$$K_b = \frac{\left[NH_4^+\right] \cdot \left[OH^-\right]}{\left[NH_3\right]} = \frac{x^2}{0{,}100 - x} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$\Rightarrow$ $[NH_4^+] = [OH^-] = x = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}

$$\Rightarrow \left[H^+\right] = \frac{K_w}{\left[OH^-\right]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}33 \cdot 10^{-3}} = 7{,}5 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 11{,}12$$

$\Rightarrow$ $[NH_3] = 0{,}100$ mol L^{-1} - $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} = $0{,}0987$ mol L^{-1}

15.8 MENGSELS VAN ZUREN OF VAN BASEN

(vergelijkbare concentratie)

2 STERKE ZUREN

Elk zuur is volledig gedissocieerd.

$\Rightarrow$ $[H^+] = c_1 + c_2$

Vb. 0,01 mol L^{-1} HCl + 0,02 mol L^{-1} HNO_3

$pH = -\log(0{,}01 + 0{,}02) = 1{,}52$

STERK ZUUR + ZWAK ZUUR

- sterk zuur: $HX\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + X^-\ (aq)$
- zwak zuur: $HA\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + A^-\ (aq)$
- solvent: $H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$$\Rightarrow [H^+] = [H^+]_{HX} + [H^+]_{HA} + \cancel{[H^+]_{H_2O}}$$

$$[H^+]_{HX} = c_{HX}$$

$$[H^+]_{HA} = x \longrightarrow$$ wel voldoen aan evenwichtsconditie

$$[H^+]_{H_2O} = \text{verwaarloosbaar}$$

STERK ZUUR + ZWAK ZUUR

- sterk zuur: $HX\ (aq) \longrightarrow H^+\ (aq) + X^-\ (aq)$
- zwak zuur: $HA\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + A^-\ (aq)$
- solvent: $H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$$\Rightarrow [H^+] = c_{HX} + [H^+]_{HA} = c_{HX} + x$$

- $$K_{a,HA} = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{(c_{HX} + x)\cdot x}{(c_{HA} - x)} \Rightarrow x \quad \Rightarrow [H^+]$$

- Als $c_{HX} >> c_{HA}$ of $K_{a,HA}$ klein

$$\Rightarrow [H^+] = c_{HX} + \cancel{[H^+]_{HA}} = c_{HX}$$

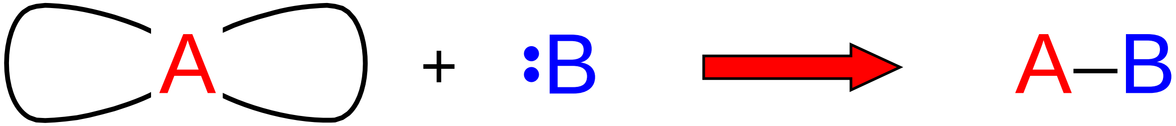
15.9 LEWIS ZUUR-BASE-DEFINITIE

Lewis-zuur: - elektronenpaar-*acceptor*
- bezit leeg orbitaal

Lewis-base: - elektronenpaar-*donor*

Gilbert N. Lewis
(1875 - 1946)

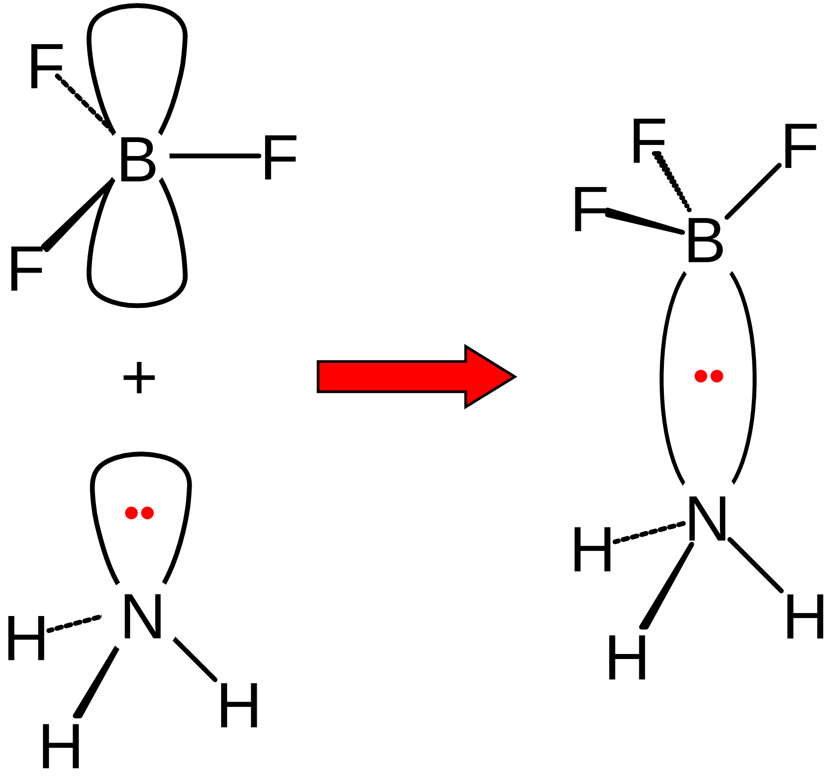
Algemeen:



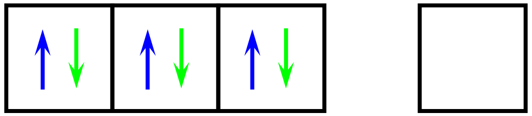
$$A + :B \rightarrow A{-}B$$

Lewis-zuur Lewis-base Lewis-zuur-base-adduct

Vb. $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B–NH_3$

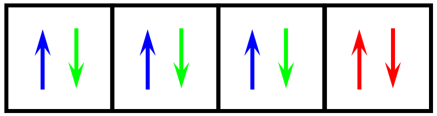


B in BF_3 :



3 sp^2 HAO’s 2p_z

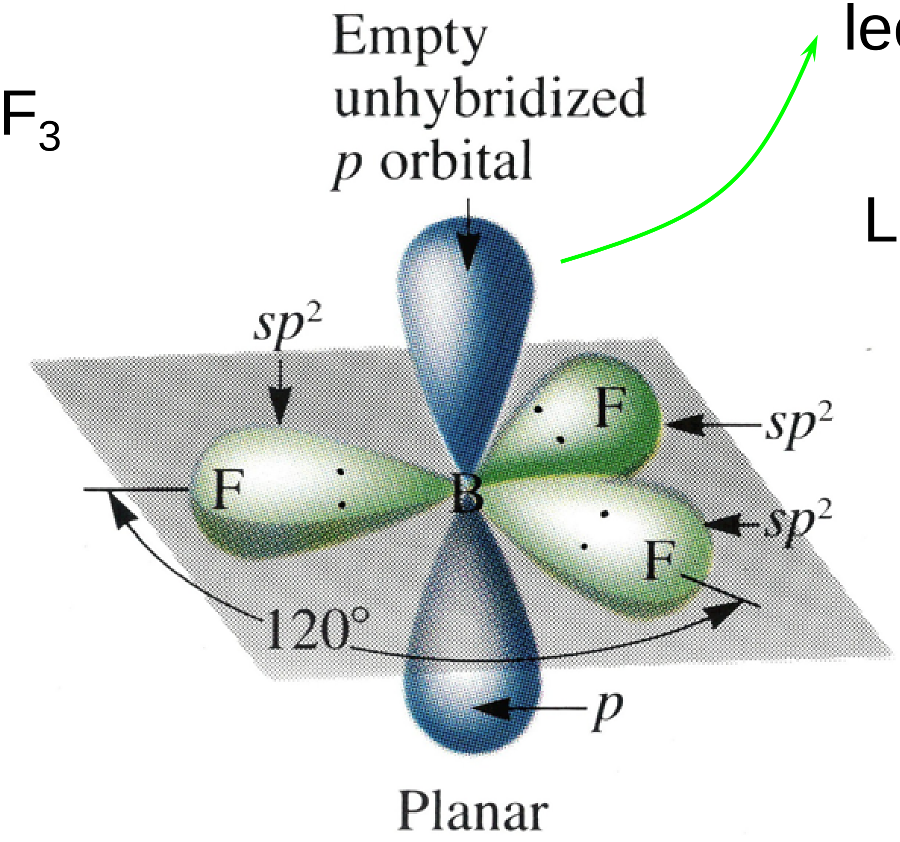
B in $F_3B–NH_3$:



4 sp^3 HAO’s

Vb. $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B–NH_3$

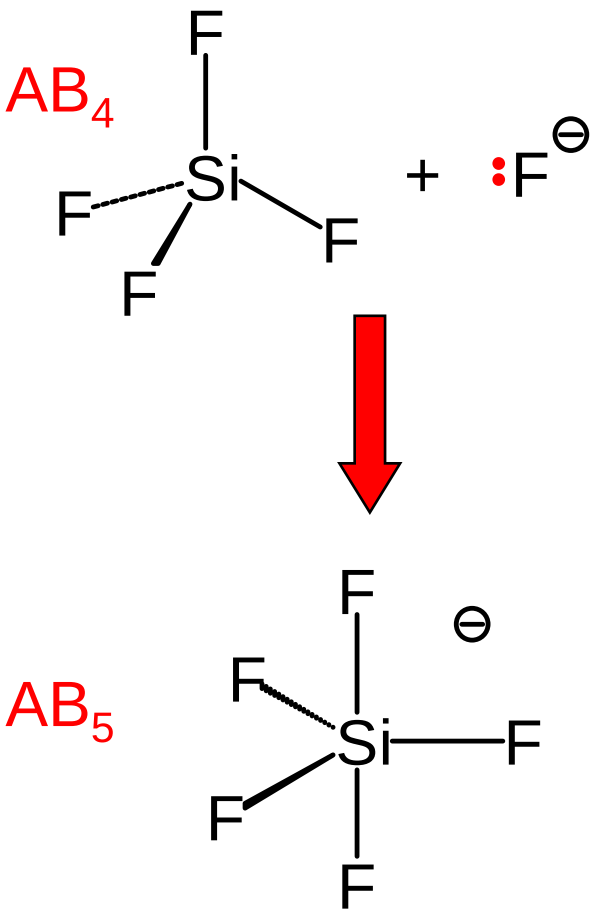
BF$_3$



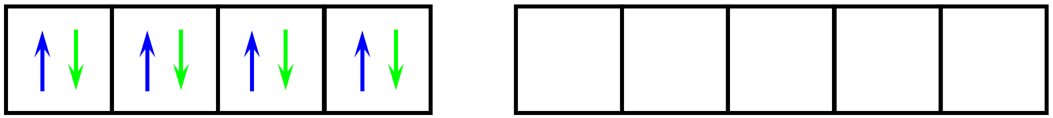
leeg orbitaal

Lewis-zuur

Vb. $SiF_4 + F^- \longrightarrow SiF_5^-$



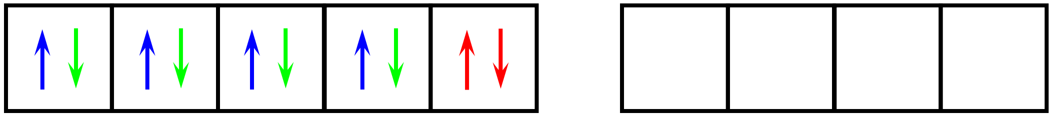
Si in SiF_4 :



4 sp^3 HAO's

3d AO's

Si in SiF_5^- :

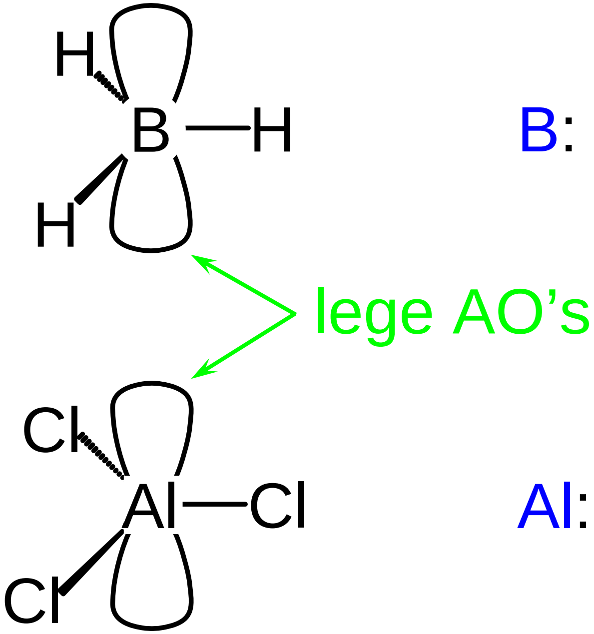


5 sp^{3}d HAO's

3d AO's

Soorten Lewis-zuren:

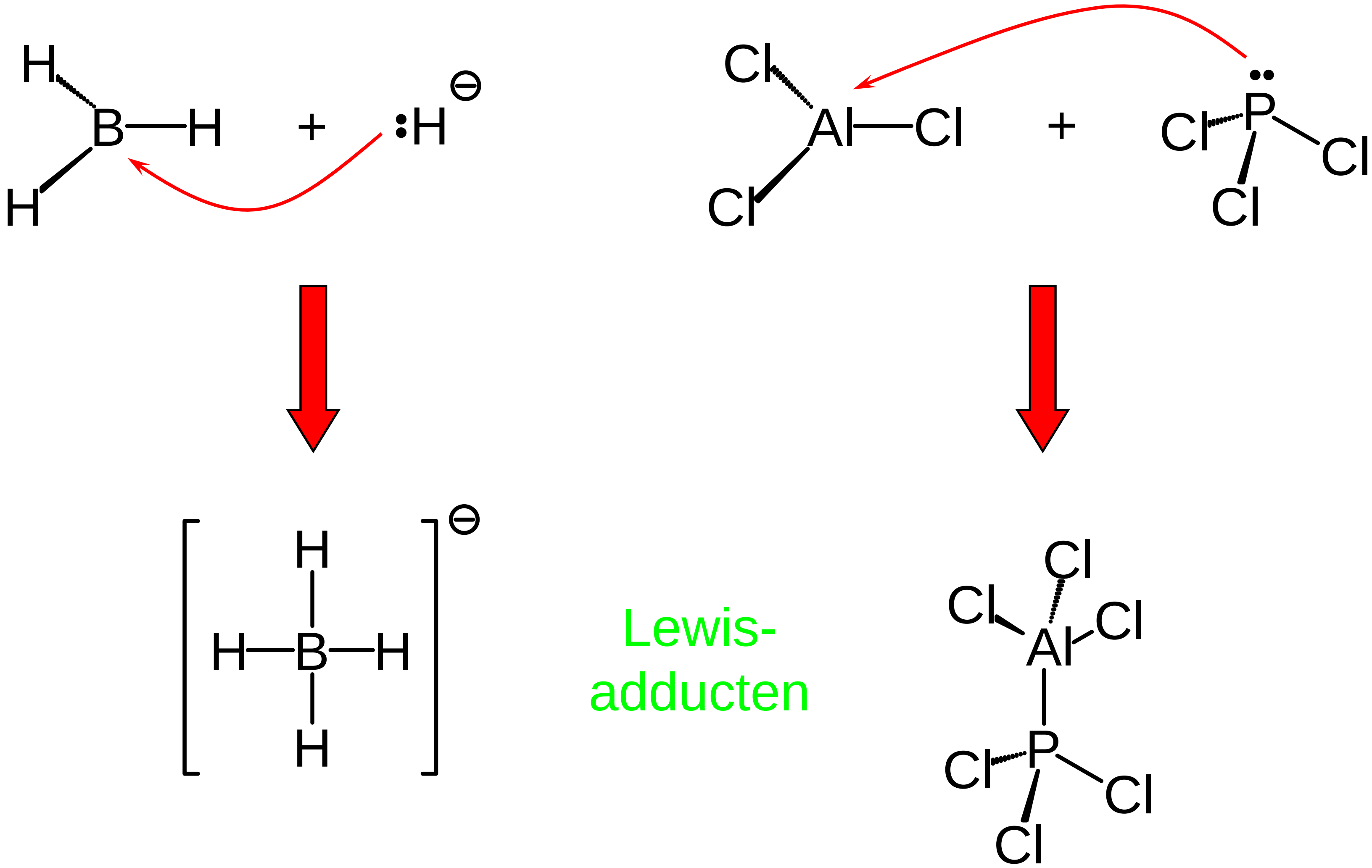
(1) Moleculen met lege valentie-orbitalen



B: 6 e^- in valentieschaal

Al: 6 e^- in valentieschaal

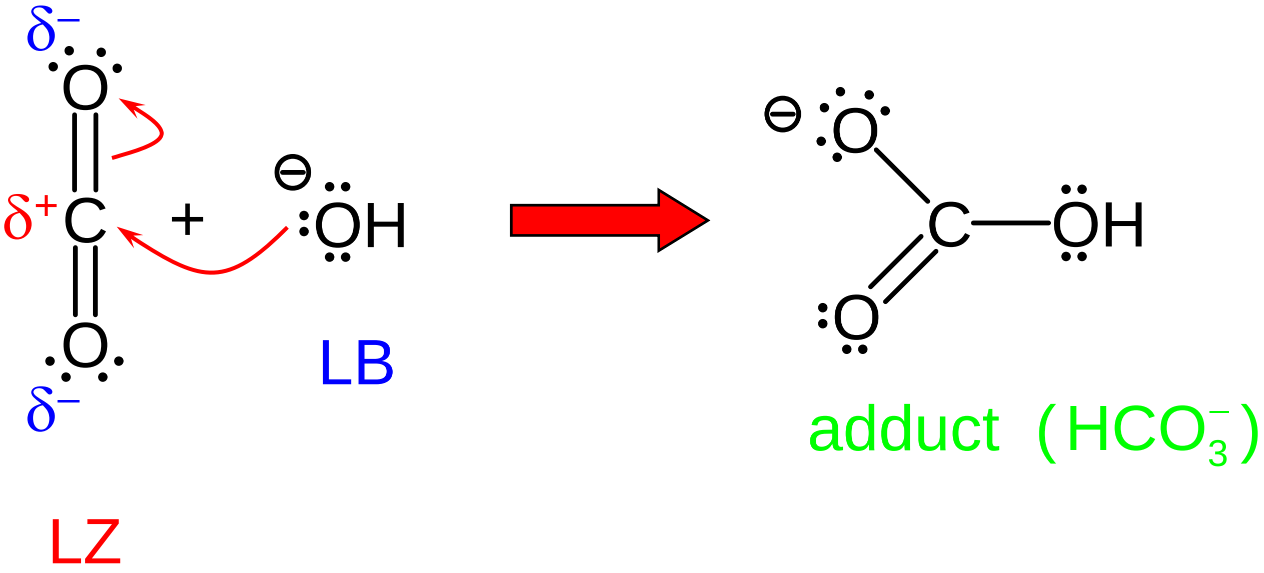
Al–Cl: covalent!



Lewis-adducten

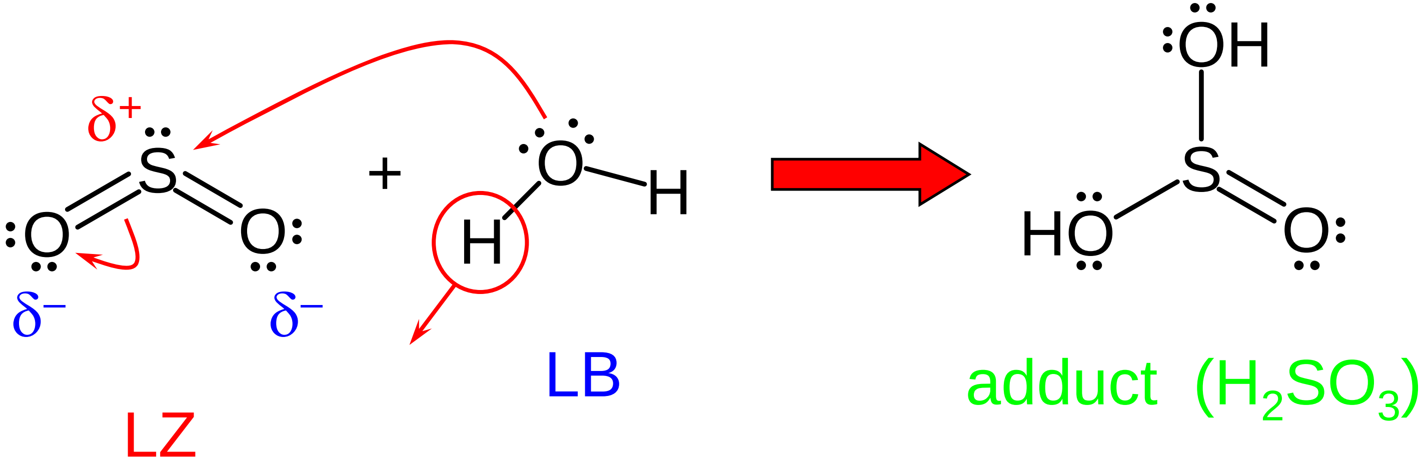
(2) Moleculen met $\overset{\delta^+}{X}=\overset{\delta^-}{O}$

Vb.



(2) Moleculen met $\overset{\delta^+}{X}=\overset{\delta^-}{O}$

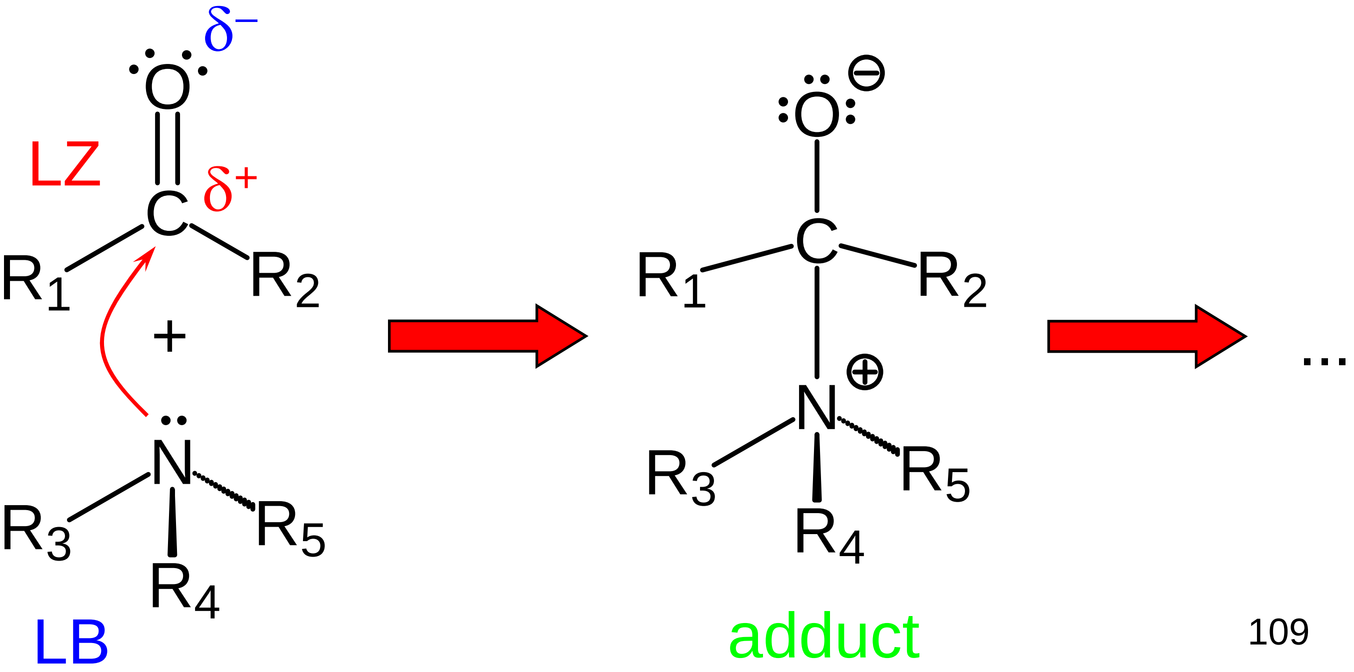
Vb.



(2) Moleculen met $\overset{\delta^+}{X}{=}\overset{\delta^-}{O}$

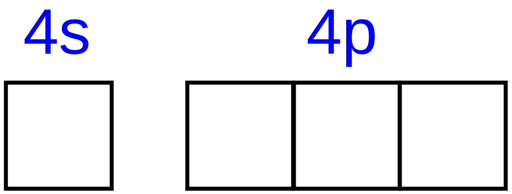
☞ koolstofchemie: LZ: elektrofiel
LB: nucleofiel

Vb.



(3) Metaalionen met lege valentie-orbitalen

Vb. Zn^{2+}: [Ar] $3d^{10}$



$$\underset{\text{LZ}}{Zn^{2+}} + \underset{\text{LB}}{4\,H_2O} \longrightarrow \underset{\text{adduct}}{[Zn(H_2O)_4]^{2+}}$$

(3) Metaalionen met lege valentie-orbitalen

In water: $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ (aq) $\equiv$ Zn^{2+} (aq)

Analoog: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, ...

(transitiemetalen)

Vb. Cu^{2+}: [Ar] $3d^9$ $\underline{4s^0\ 4p^0}$

Mn^{2+}: [Ar] $3d^5$ $\underline{4s^0\ 4p^0}$

Substitutiereacties met Lewis-zuren en -basen:

(enkelvoudige substitutie)

$$\text{LZ–LB} + \text{LB'} \rightleftharpoons \text{LZ–LB'} + \text{LB}$$

adduct adduct'

Basesterkte: LB' > LB

Vb. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (aq) + 6 NH_3 (aq) $\rightleftharpoons$

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (aq) + 6 H_2O (vl)

Substitutiereacties met Lewis-zuren en -basen:

(enkelvoudige substitutie)

$$\text{LZ–LB} + \text{LB'} \rightleftharpoons \text{LZ–LB'} + \text{LB}$$

adduct adduct'

Basesterkte: LB' > LB

Vb. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}\ (aq) + EDTA^{4-}\ (aq) \rightleftharpoons$

$[Cu(EDTA)]^{2-}\ (aq) + 4\ H_2O\ (vl)$

15.10 ZOUTEN

- ☞ neutralisatieproducten van zuur + base

Vb. $(HCl + NaOH) \longrightarrow NaCl$

$(HCN + KOH) \longrightarrow KCN$

- ☞ indien goed oplosbaar: *volledige* dissociatie

Vb. $NaCl\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

$NH_4OAc\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\ (aq) + OAc^-\ (aq)$

- ☞ ionen reageren met water: HYDROLYSE

$\Rightarrow$ invloed op zuurtegraad (pH)

Invloed van zouten op zuurtegraad van water:

Combinatie van	Vb.	pH
sterk zuur sterke base	NaCl	= 7
sterk zuur zwakke base	NH_4Cl	< 7
zwak zuur sterke base	NaOAc	> 7
zwak zuur zwakke base	NH_4CN NH_4OAc	> 7 < 7

(1) Type NaCl (sterk zuur + sterke base)

Dissociatie $NaCl\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

Hydrolyse: $Na^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow NaOH\ (aq) + H^+\ (aq)$

$Cl^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow HCl\ (aq) + OH^-\ (aq)$

Na^+: lading +1, vrij groot ion
geen reactie met water
⇒ *geen hydrolyse*

Cl^-: als base *zwakker dan* H_2O
(Tabel 15.2)
⇒ *geen hydrolyse*

(1) Type NaCl (sterk zuur + sterke base)

Dissociatie: $\mathrm{NaCl\ (v)} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)}$

Hydrolyse: $\mathrm{Na^+\ (aq) + H_2O\ (vl)} \longleftarrow \mathrm{NaOH\ (aq) + H^+\ (aq)}$

$\mathrm{Cl^-\ (aq) + H_2O\ (vl)} \longleftarrow \mathrm{HCl\ (aq) + OH^-\ (aq)}$

➡ NaCl *geen invloed* op pH zuiver water:

neutraal

Analoog: kationen: Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

anionen: Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , SO_4^{2-}

(2) Type NaOAc (zwak zuur + sterke base)

Dissociatie: $NaOAc\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + OAc^-\ (aq)$

Hydrolyse: $Na^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow NaOH\ (aq) + H^+\ (aq)$

$OAc^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HOAc\ (aq) + OH^-\ (aq)$

Na^+: lading +1, vrij groot ion
geen reactie met water
⇒ *geen hydrolyse*

OAc^-: als base *sterker dan* water
(Tabel 15.2)
⇒ *maakt de oplossing basisch !*

(2) Type NaOAc (zwak zuur + sterke base)

Dissociatie: $NaOAc\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + OAc^-\ (aq)$

Hydrolyse: $Na^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow NaOH\ (aq) + H^+\ (aq)$

$OAc^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HOAc\ (aq) + OH^-\ (aq)$

→ NaOAc
- verhoogt $[OH^-]$ t.o.v. neutraal water
- reageert zwak *basisch*:

pH > 7

Analoog: NaF, KCN, $NaNO_2$, NaOCl, ...

TOEPASSING 15.6

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NaOAc.

Gegeven:

HOAc: $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)

TOEPASSING 15.6

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NaOAc.

Oplossing:

$$NaOAc\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + OAc^-\ (aq)$$

$$OAc^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HOAc\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

$[\ ]_0$	0,100			
$\Delta[\ ]$	$-x$		$+x$	$+x$
$[\ ]_{ev}$	$0,100 - x$		x	x

TOEPASSING 15.6

$$K_h = \frac{[HOAc]\cdot[OH^-]}{[OAc^-]} = \frac{x^2}{0{,}100 - x} = ?$$

(h) $OAc^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HOAc\ (aq) + OH^-\ (aq)$

(1) $2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$ K_w

(2) $HOAc\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons OAc^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$ K_a

(h) = (1) – (2)

$$\Rightarrow \quad K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1\cdot 10^{-14}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = 5{,}6\cdot 10^{-10}$$

TOEPASSING 15.6

$$\Rightarrow \quad \frac{[\mathrm{HOAc}]\cdot[\mathrm{OH}^-]}{[\mathrm{OAc}^-]} = \frac{x^2}{0{,}100 - x} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

$\Rightarrow$ $x = 7{,}5{\cdot}10^{-6}$ mol L^{-1} = $[\mathrm{OH}^-]$ $\Rightarrow$ pOH = 5,12

$\Rightarrow$ pH = 14 – 5,12 = 8,88

TOEPASSING 15.6

Sneller uitgewerkt:

$$K_h = \frac{[HOAc]\cdot[OH^-]}{[OAc^-]}\cdot\frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

(3) Type NH_4Cl (sterk zuur + zwakke base)

Dissociatie: $NH_4Cl\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

Hydrolyse: $Cl^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow HCl\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

Cl^-: als base *zwakker dan* water
geen reactie met water
⇒ *geen hydrolyse*

NH_4^+ : als zuur *sterker dan* water
(Tabel 15.2)
⇒ *maakt de oplossing zuur !*

(3) Type NH_4Cl (sterk zuur + zwakke base)

Dissociatie: $NH_4Cl\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$

Hydrolyse: $Cl^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \longleftarrow HCl\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

→ NH_4Cl
- verhoogt $[H_3O^+]$ t.o.v. neutraal water
- reageert zwak *zuur*:

$pH < 7$

Analoog: NH_4Br, NH_4NO_3, ...

TOEPASSING 15.7

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_4Cl.

Gegeven:

NH_3: $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)

TOEPASSING 15.7

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_4Cl.

Oplossing:

$$NH_4Cl\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

$$NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

$[\ ]_0$	0,100		
$\Delta[\ ]$	$-x$	$+x$	$+x$
$[\ ]_{ev}$	$0,100 - x$	x	x

TOEPASSING 15.7

$$K_h = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{0{,}100 - x} = ?$$

(h) $NH_4^+ \text{ (aq)} + H_2O \text{ (vl)} \rightleftharpoons NH_3 \text{ (aq)} + H_3O^+ \text{ (aq)}$

(1) $2\ H_2O \text{ (vl)} \rightleftharpoons H_3O^+ \text{ (aq)} + OH^- \text{ (aq)}$ K_w

(2) $NH_3 \text{ (aq)} + H_2O \text{ (vl)} \rightleftharpoons NH_4^+ \text{ (aq)} + OH^- \text{ (aq)}$ K_b

(h) = (1) – (2)

$$\Rightarrow \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1\cdot 10^{-14}}{1{,}8\cdot 10^{-5}} = 5{,}6\cdot 10^{-10} = K_{a,NH_4^+}$$

(slide 78)

TOEPASSING 15.7

$$\Rightarrow \quad \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{0{,}100 - x} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$$

$\Rightarrow$ $x = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} = $[H_3O^+]$

$\Rightarrow$ pH = 5,12

TOEPASSING 15.7

Sneller uitgewerkt:

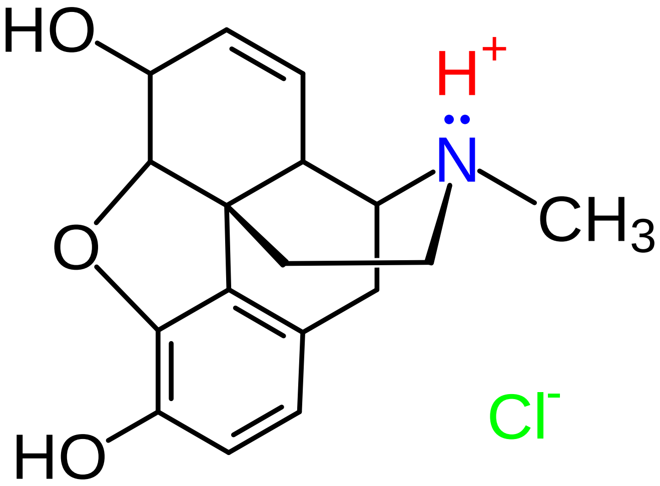
$$K_h = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]}\cdot\frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Reageren als zouten ook *zwak zuur*:

- zouten van *amines* + *sterk zuur*

Vb. morfine·hydrochloride

$HMorf^+Cl^-$
(zoutvorm)



Dissociatie: $HMorf^+Cl^- (v) \xrightarrow{H_2O} HMorf^+ (aq) + Cl^- (aq)$

Hydrolyse: $HMorf^+ (aq) \rightleftharpoons Morf (aq) + H_3O^+ (aq)$

Hydrolyse: $HMorf^{+}\ (aq) \rightleftharpoons Morf\ (aq) + H_3O^{+}\ (aq)$

$$K_h = \frac{[Morf]\cdot[H_3O^{+}]}{[HMorf^{+}]} = K_{a,HMorf^{+}} = \frac{K_w}{K_{b,Morf}}$$

Farmaceutica:

Vb. efedrine·hydrochloride
codeïne·hydrochloride
novocaïne·hydrochloride

Reageren als zouten ook *zwak zuur*:

- bepaalde metaalzouten

Vb. $Al(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Be(NO_3)_2$, ...

Dissociatie: $Al(NO_3)_3\ (v) \xrightarrow{H_2O} Al^{3+}\ (aq) + NO_3^-\ (aq)$

$Al^{3+}\ (aq) \equiv [Al(H_2O)_6]^{3+}\ (aq)$

Hydrolyse: $[Al(H_2O)_6]^{3+}\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons$

$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$K_h = K_{a,Al^{3+}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ (Tabel 15.3)

$1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} Al^{3+} pH = 3,44

(4) Type NH_4CN (zwak zuur + zwakke base)

Dissociatie: $NH_4CN\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + CN^-\ (aq)$

Hydrolyse: $NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$CN^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HCN\ (aq) + OH^-\ (aq)$

Beide hydrolyses beïnvloeden $[H^+]_{finaal}$.

Kation-hydrolyse:

$$K_{h,k} = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = K_{a,NH_4^+} = 5,6\cdot10^{-10}$$

(4) Type NH_4CN (zwak zuur + zwakke base)

Dissociatie: $NH_4CN\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + CN^-\ (aq)$

Hydrolyse: $NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$
$CN^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HCN\ (aq) + OH^-\ (aq)$

Beide hydrolyses beïnvloeden $[H^+]_{finaal}$.

Anion-hydrolyse:

$$K_{h,a} = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]}\cdot\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$= \frac{K_w}{K_{a,HCN}} = \frac{1\cdot 10^{-14}}{6{,}2\cdot 10^{-10}} = 1{,}6\cdot 10^{-5}$$

(4) Type NH_4CN (zwak zuur + zwakke base)

Dissociatie: $NH_4CN\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + CN^-\ (aq)$

Hydrolyse: $NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$CN^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HCN\ (aq) + OH^-\ (aq)$

Beide hydrolyses beïnvloeden $[H^+]_{finaal}$.

$\boxed{K_{h,a} > K_{h,k} \Rightarrow \text{oplossing } \textit{licht basisch}}$

TOEPASSING 15.8

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_4CN.

Gegeven:

NH_3: $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)

HCN: $K_a = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$ (25 °C)

TOEPASSING 15.8

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van NH_4CN.

Oplossing:

$$NH_4CN\ (v) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+\ (aq) + CN^-\ (aq)$$

(a) $NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

(b) $CN^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HCN\ (aq) + OH^-\ (aq)$

(x) $NH_4^+\ (aq) + CN^-\ (aq) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + HCN\ (aq)$ K_x ?

(w) $2\ H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$

TOEPASSING 15.8

Wegens reactie (x) zal $[NH_4^+]_0 < 0{,}100\ mol\ L^{-1}$

$[CN^-]_0 < 0{,}100\ mol\ L^{-1}$.

☞ Wat is de waarde van K_x voor reactie (x) ?

(x) = (a) + (b) – (w)

$$\Rightarrow K_x = K_{a,NH_4^+} \cdot K_{b,CN^-} \cdot \frac{1}{K_w} = \frac{K_w}{K_{b,NH_3}} \cdot \frac{\cancel{K_w}}{K_{a,HCN}} \cdot \frac{1}{\cancel{K_w}}$$

$$= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{(1{,}8 \cdot 10^{-5}) \cdot (6{,}2 \cdot 10^{-10})} = \boxed{0{,}90}$$

evenwichtsligging:
bijna 50%
omzetting

TOEPASSING 15.8

$$NH_4^+ \text{ (aq)} + CN^- \text{ (aq)} \rightleftharpoons NH_3 \text{ (aq)} + HCN \text{ (aq)}$$

$[\ \ ]_0$	0,100	0,100		
$\Delta[\ \ ]$	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
$[\ \ ]_{ev}$	$0{,}100 - x$	$0{,}100 - x$	x	x

$$\Rightarrow \quad K_x = \frac{[NH_3]\cdot[HCN]}{[NH_4^+]\cdot[CN^-]} = \frac{x^2}{(0{,}100 - x)^2} = 0{,}90$$

$$\Rightarrow \quad x = 0{,}049 \quad \Rightarrow \quad [NH_4^+] = [CN^-] = 0{,}051 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NH_3] = [HCN] = 0{,}049 \text{ mol L}^{-1}$$

TOEPASSING 15.8

Hydrolyse (a):

$$NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons NH_3\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

$[\ ]_{ev}$	0,051		0,049	
$\Delta[\ ]$	$-\,y$		$+\,y$	$+\,y$
$[\ ]'_{ev}$	$0{,}051 - y$		$0{,}049 + y$	y

$$\Rightarrow\ K_{a,NH_4^+} = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{(0{,}049 + \cancel{y})\cdot y}{(0{,}051 - \cancel{y})} = 5{,}6\cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow\ y = [H_3O^+] = 5{,}8\cdot 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad pH = 9{,}23$$

TOEPASSING 15.8

Idem via hydrolyse (b) !

(5) Type Na_2S (polyprotisch zwak zuur + sterke base)

Dissociatie: $Na_2S\ (v) \xrightarrow{H_2O} 2\ Na^+\ (aq) + S^{2-}\ (aq)$

Hydrolyse: (1) $S^{2-}\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HS^-\ (aq) + OH^-\ (aq)$

(2) $HS^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_2S\ (aq) + OH^-\ (aq)$

➡ Zowel S^{2-} als HS^- zijn *sterkere basen* dan H_2O: ondergaan *allebei* hydrolyse.

➡ Hydrolyseconstantes berekenen voor beide hydrolysestappen, uitgaande van K_{a1,H_2S} en K_{a2,H_2S}.

Analoog: Na_2CO_3, Na_3PO_4, Na_2SO_3, ...

TOEPASSING 15.9

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van Na_2S.

Gegeven:

H_2S: $K_{a,1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ (25 °C)
$K_{a,2} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ (25 °C)

TOEPASSING 15.9

Bereken de pH van een 0,100 mol L^{-1} waterige oplossing van Na_2S.

Oplossing: 2 hydrolysestappen:

$$K_{h,1} = \frac{[HS^-]\cdot[OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{[HS^-]\cdot[OH^-]}{[S^{2-}]}\cdot\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a,2}} = 1$$

$$K_{h,2} = \frac{[H_2S]\cdot[OH^-]}{[HS^-]} = \frac{[H_2S]\cdot[OH^-]}{[HS^-]}\cdot\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a,1}} = 1{,}1\cdot10^{-7}$$

⇒ Alleen hydrolysestap (1) bepaalt de pH !

TOEPASSING 15.9

Hydrolyse (1):

$$S^{2-}\,(aq) + H_2O\,(vl) \rightleftharpoons HS^{-}\,(aq) + OH^{-}\,(aq)$$

$[\ ]_0$	0,100		
$\Delta[\ ]$	$-\,x$	$+\,x$	$+\,x$
$[\ ]_{ev}$	$0{,}100 - x$	x	x

$$\Rightarrow\ K_{h,1} = \frac{[HS^-]\cdot[OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{x^2}{0{,}1 - x} = \frac{K_w}{K_{a,2}} = 1$$

$$\Rightarrow\ x = [OH^-] = 9{,}2\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1} \ \Rightarrow\ pOH = 1{,}04$$

$$\Rightarrow\ pH = 12{,}96$$

(6) Type NaH_2PO_4 (amfolyten)

Dissociatie: $NaH_2PO_4\ (v) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + H_2PO_4^-\ (aq)$

Hydrolyse: (z) $H_2PO_4^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

(b) $H_2PO_4^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3PO_4\ (aq) + OH^-\ (aq)$

$$K_{h,z} = K_{a2,H_3PO_4} = 6{,}2\cdot10^{-8} << 1$$

$$K_{h,b} = \frac{K_w}{K_{a1,H_3PO_4}} = 1{,}4\cdot10^{-12} << 1$$

} hydrolyse zeer beperkt

$K_{h,z} > K_{h,b}$ ⇒ oplossing toch *licht zuur*

(6) Type NaH_2PO_4 (amfolyten)

Men kan bewijzen dat

- ALS $c_{amfolyt} \geq 10^{-2}$ mol L^{-1}
- DAN $pH = ½·(pK_a + pK'_a)$

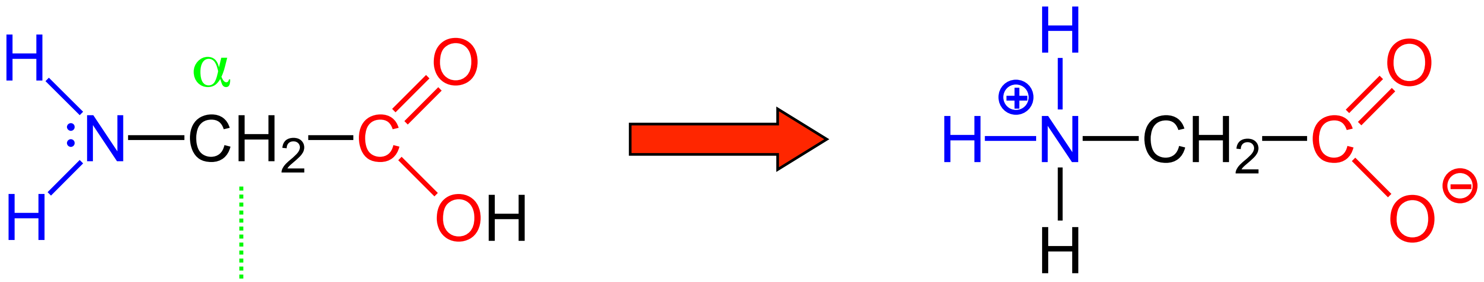
Voor NaH_2PO_4: pH = ½·(2,16 + 7,21) = 4,69

Algemeen:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{pK_{a1}} NaH_2PO_4 \xrightarrow{pK_{a2}} Na_2HPO_4 \xrightarrow{pK_{a3}} Na_3PO_4$$

$$H_2CO_3 \xrightarrow{pK_{a1}} NaHCO_3 \xrightarrow{pK_{a2}} Na_2CO_3$$

(7) Type glycine (α-aminozuren)



aminogroep
basisch

carbonzuurgroep
zuur

zwitter-ion

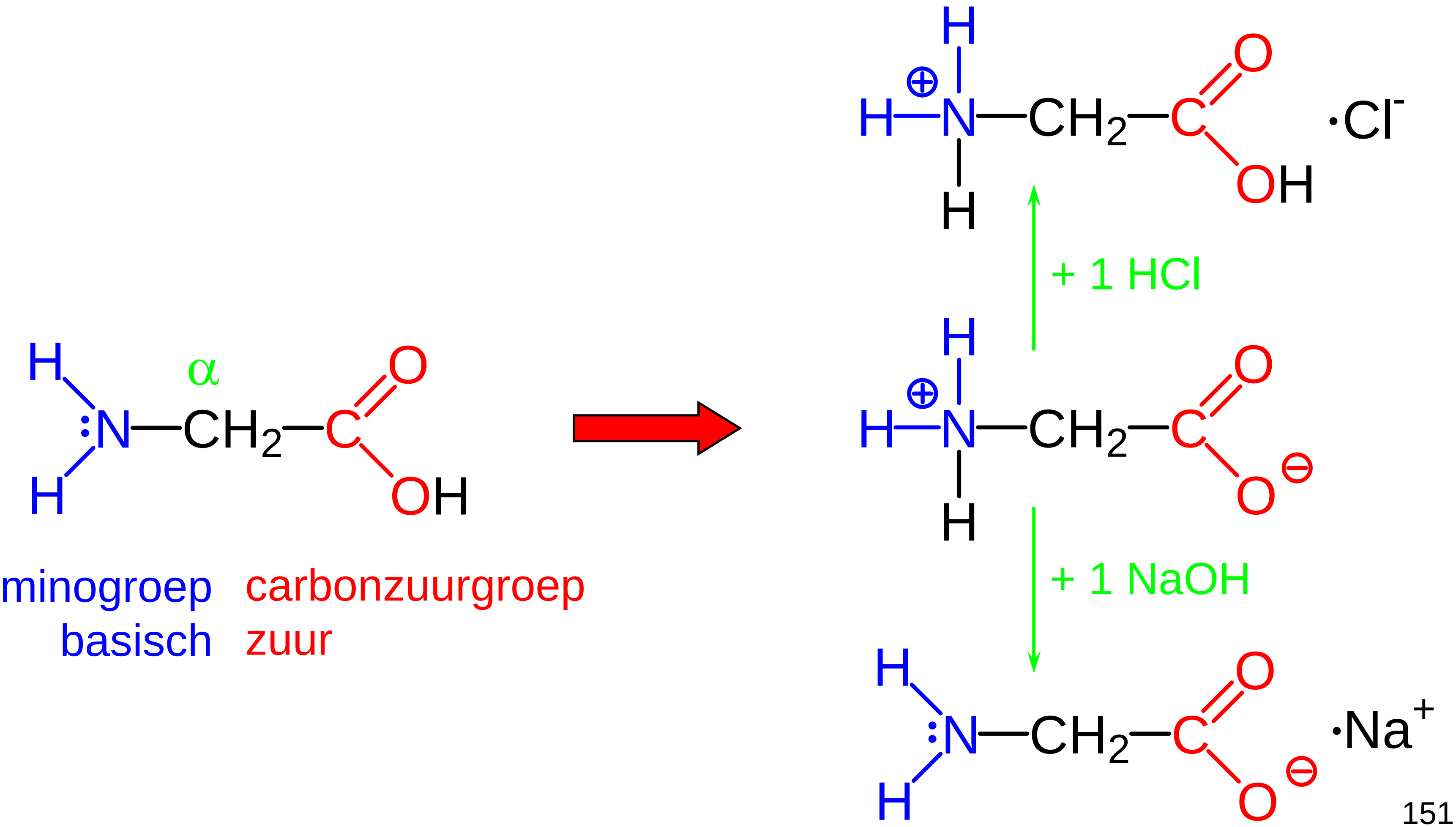
$K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$

$K'_b = 5{,}9 \cdot 10^{-5} > K_b = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

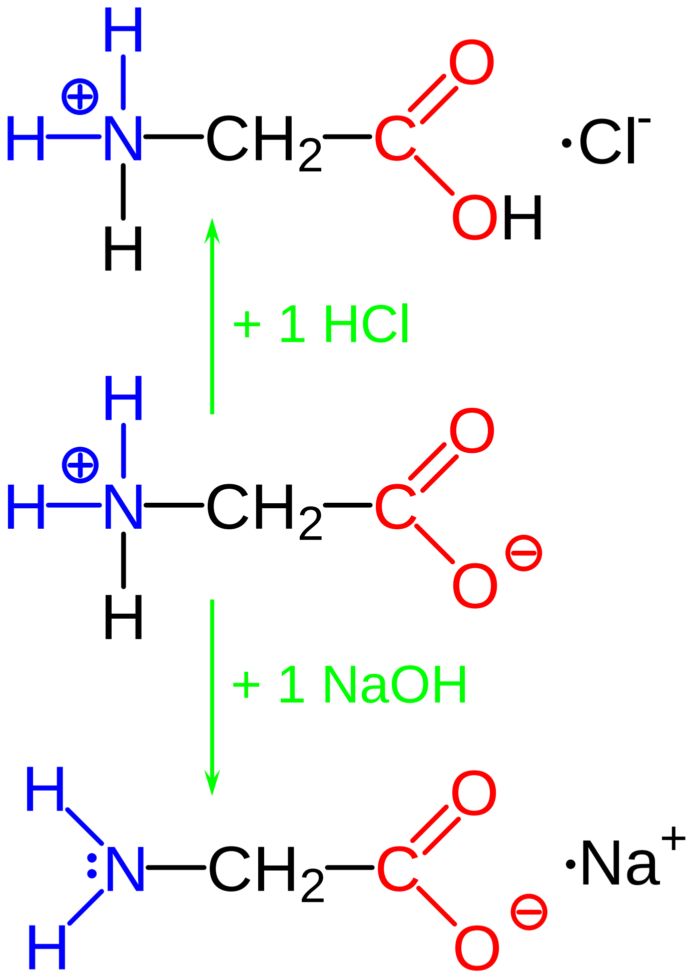
⇒ H_2N- sterkere base dan $-COO^-$

(7) Type glycine (α-aminozuren)



aminogroep carbonzuurgroep
basisch zuur

(7) Type glycine (α-aminozuren)



$H_3N^+–CH_2–COOH·Cl^–$

diprotisch zout

$H_3N^+–CH_2–COO^–$

amfolyt zout

$H_2N–CH_2–COO^–·Na^+$

basisch zout

3 zoutvormen

(7) Type glycine (α-aminozuren)

Dissociatie-evenwichten:

(analoog andere α-aminozuren)
→ biochemie / voeding / farma

1) $H_3N^+{-}CH_2{-}COOH\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_3N^+{-}CH_2{-}COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$K_{a1} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$

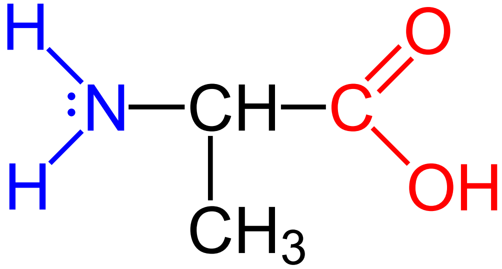
2) $H_3N^+{-}CH_2{-}COO^-\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_2N{-}CH_2{-}COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$

$$K_{a2} = 1{,}7 \cdot 10^{-10} = \frac{K_w}{K'_{b,\ NH_2}}$$

EXTRA OEFENING

Gegeven het α-aminozuur Alanine (Ala):

$K_b' = 6{,}2 \cdot 10^{-3}$

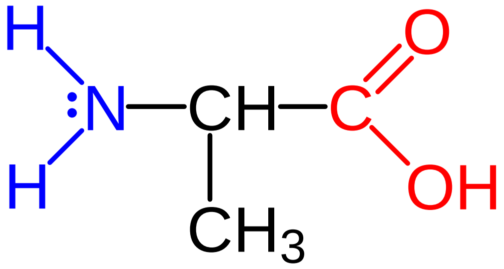


$K_a = 7{,}3 \cdot 10^{-5}$

Bereken de pH van een $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} oplossing van:

- de zure vorm
- de zwitter-ion-vorm
- de basische vorm

EXTRA OEFENING



$K'_b = 6{,}2\cdot10^{-3}$

$K_{a2} = 1{,}6\cdot10^{-12}$

$K_{a1} = 7{,}3\cdot10^{-5}$

$K_b = 1{,}4\cdot10^{-10}$

EXTRA OEFENING

• zure vorm	$H_3N^+CH(CH_3)COOH$	H_2Ala^+
• zwitterion	$H_3N^+CH(CH_3)COO^-$	$HAla^0$
• basische vorm	$H_2NCH(CH_3)COO^-$	Ala^-

EXTRA OEFENING

1) Zure vorm $c = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

H_2Ala^+ $K_{a1} = 7{,}3 \cdot 10^{-5} >> K_{a2} = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$

$\Rightarrow$ 1ste dissociatiestap bepaalt $[H_3O^+]$!

$$H_2Ala^+ (aq) + H_2O (vl) \rightleftharpoons HAla^0 (aq) + H_3O^+ (aq)$$

$[\ ]_0$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$		
$\Delta[\ ]$	$-x$	$+x$	$+x$
$[\ ]_{ev}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2} - x$	x	x

EXTRA OEFENING

$$H_2Ala^+ \text{ (aq)} + H_2O \text{ (vl)} \rightleftharpoons HAla^0 \text{ (aq)} + H_3O^+ \text{ (aq)}$$

$[\ ]_0$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$			
$\Delta[\ ]$	$-\ x$		$+\ x$	$+\ x$
$[\ ]_{ev}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2} - x$		x	x

$$K_{a1} = 7{,}3 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{5{,}0 \cdot 10^{-2} - x}$$

$\Rightarrow$ $x = [H_3O^+] = 1{,}86 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}

$\Rightarrow$ pH = 2,73

EXTRA OEFENING

2) Zwitterion $c = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

$HAla^0$ amfolyt

$$\Rightarrow \quad pH = \tfrac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2})$$

$$= \tfrac{1}{2} \cdot (4{,}14 + 11{,}80)$$

$$= 7{,}97$$

EXTRA OEFENING

3) Basische vorm $c = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}

Ala^- hydrolyse in 2 stappen

Hydrolyse (1):

$$Ala^- \text{ (aq)} + H_2O \text{ (vl)} \rightleftharpoons HAla^0 \text{ (aq)} + OH^- \text{ (aq)}$$

$$K_{h1} = \frac{[HAla^0] \cdot [OH^-]}{[Ala^-]} = \frac{[HAla^0] \cdot [OH^-]}{[Ala^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}6 \cdot 10^{-12}} = 6{,}25 \cdot 10^{-3}$$

EXTRA OEFENING

Hydrolyse (2):

$$HAla^0\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons H_2Ala^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

$$K_{h2} = \frac{[H_2Ala^+]\cdot[OH^-]}{[HAla^0]} = \frac{[H_2Ala^+]\cdot[OH^-]}{[HAla^0]}\cdot\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$= \frac{1\cdot 10^{-14}}{7{,}3\cdot 10^{-5}} = 1{,}4\cdot 10^{-10}$$

$K_{h1} >> K_{h2} \Rightarrow$ stap (1) bepaalt de pH !

EXTRA OEFENING

$$\text{Ala}^{-}\ (aq) + H_2O\ (vl) \rightleftharpoons \text{HAla}^{0}\ (aq) + OH^{-}\ (aq)$$

$[\ ]_0$	$5{,}0\cdot10^{-2}$			
$\Delta[\ ]$	$-\,x$		$+\,x$	$+\,x$
$[\ ]_{ev}$	$5{,}0\cdot10^{-2} - x$		x	x

$$K_{h1} = 6{,}25\cdot10^{-3} = \frac{x^2}{5{,}0\cdot10^{-2} - x}$$

≈ 30% van c
sterke hydrolyse !

$\Rightarrow$ $x = [OH^{-}] = \boxed{1{,}48\cdot10^{-2}}$ mol L^{-1} $\Rightarrow$ pOH = 1,83

$\Rightarrow$ pH = 12,17

Einde HOOFDSTUK 15