

## HOOFDSTUK 16: Toepassing ionaire evenwichten

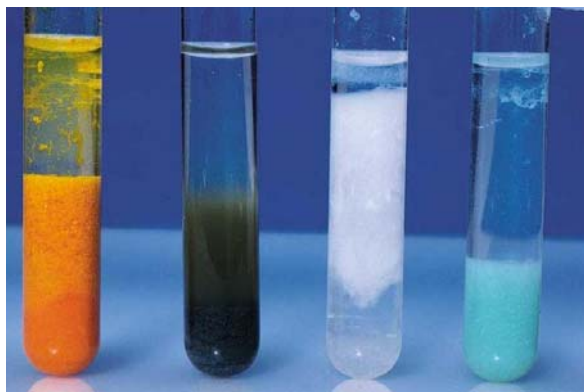
## Relevantie:

- ☞ pH-stabiliteit van
  - bloed
  - biologische systemen
- ☞ pH-sprong bij SP in een titratie
- ☞ NaCl goed oplosbaar, AgCl slecht



## Relevantie:

- ☞  $\text{BaSO}_4$  (v) voor X-ray's van ingewanden
- ☞ Extractie van Au (v) uit mijnafval
- ☞ Vorming van stalagmieten / stalactieten in kalkgrotten
- ☞ Practische oefeningen 2<sup>de</sup> semester



## 16.1 ZUUR-BASEBUFFERS

**Buffer** = oplossing met bepaalde samenstelling  
 waarbij  $\text{pH}_{\text{opl}} = \text{c}^{\text{te}}$ , ondanks + **sterk zuur**  
 + **sterke base**

**Buffercomponenten** mogen elkaar niet neutraliseren.

- 1) *geconjugeerd* zuur-basekoppel
- 2) redelijke *hoge concentratie*:  $\geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- 3) 
$$\frac{10}{1} \geq \frac{[\text{zuur}]}{[\text{base}]} \geq \frac{1}{10}$$

Vb. buffers:

- $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HOAc (aq)} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOAc (aq)}$
- $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3 \text{ (aq)} + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl (aq)}$
- $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 \text{ (aq)} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$
- $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4 \text{ (aq)} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \text{ (aq)}$

Vb. **geen** buffers:

- 1,0 mol L<sup>-1</sup> HOAc (aq)

dissociatie:          0,996 mol L<sup>-1</sup> HOAc  
                                 0,004 mol L<sup>-1</sup> OAc<sup>-</sup>

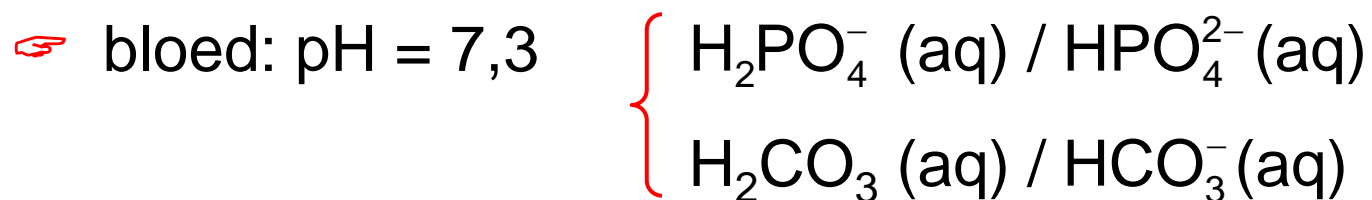
$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \approx \frac{1}{250} \ll \frac{1}{10}$$

- 0,1 mol L<sup>-1</sup> HCl (aq) + 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl (aq)

*volledige* dissociatie:

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{HCl}] = 0 \text{ mol L}^{-1} !$$

## belang van buffers:



 medische producten:

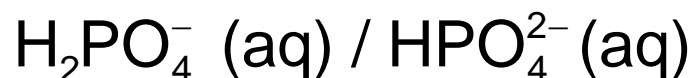
baxters, zalven, verzorgingsproducten, ...

## belang van buffers:

☞ analyseprocédés:

bepaling van  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , ...

☞ kweekbodems (schimmels, bacteriën):



citraatbuffer

☞ biochemische reacties

☞ ...

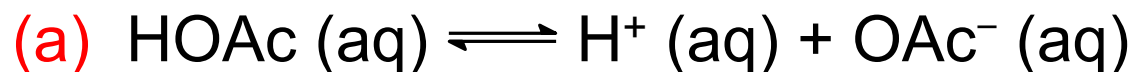


## bufferwerking:

Vb. 1 L aq. oplossing (1,00 mol L<sup>-1</sup> HOAc  
+ 1,00 mol L<sup>-1</sup> NaOAc)

Bevat: H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HOAc, OAc<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>

Evenwichten:



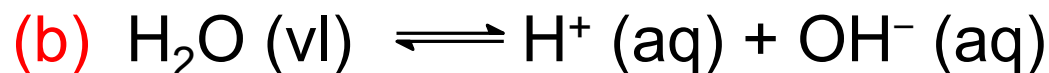
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

## bufferwerking:

Vb. 1 L aq. oplossing (1,00 mol L<sup>-1</sup> HOAc  
+ 1,00 mol L<sup>-1</sup> NaOAc)

Bevat: H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HOAc, OAc<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>

Evenwichten:

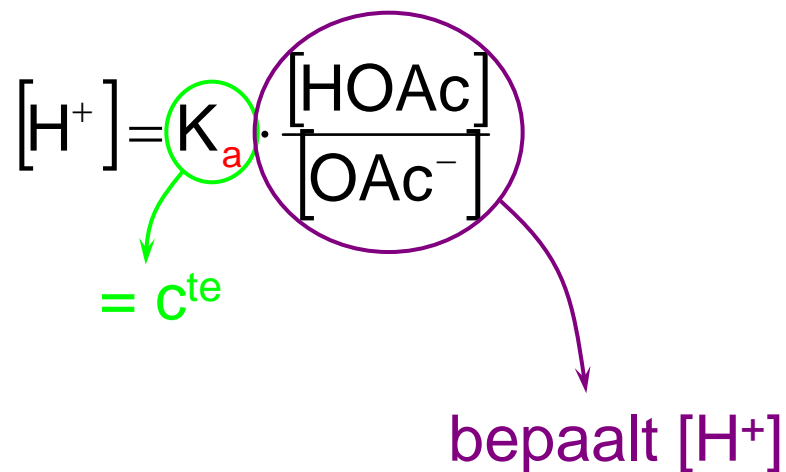


$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

**→**  $K_a \gg K_w \Rightarrow$  enkel (a) bepaalt [H<sup>+</sup>]

## bufferwerking:

  $K_a \gg K_w \Rightarrow$  enkel (a) bepaalt  $[H^+]$



## bufferwerking:

(1) + a mol  $\text{H}^+$  (sterk zuur, vb. HCl)

Reactie:



$$K = \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{OAc}^-]} = \frac{1}{K_{a,\text{HOAc}}} = 5,56 \cdot 10^4$$

$K \gg 1 \Rightarrow$  reactie aflopend

## bufferwerking:

(1) + a mol  $H^+$  (sterk zuur, vb. HCl)

Reactie:



$[ ]_0$	a	1	1
$\Delta[ ]$	- a	- a	+ a
$[ ]_{ev}$		1 - a	1 + a

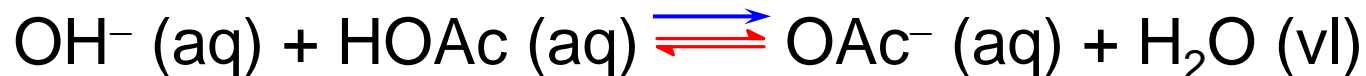
$$\frac{[HOAc]}{[OAc^-]} = \frac{1+a}{1-a} \approx \text{constant als } a \ll 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$\longrightarrow [H^+] \approx \text{constant}$

## bufferwerking:

(2) + a mol  $\text{OH}^-$  (sterke base, vb. NaOH)

Reactie:



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

$$K' = 1,8 \cdot 10^9 \gg 1 \Rightarrow \text{reactie aflopend}$$

## bufferwerking:

(2) +  $a$  mol  $\text{OH}^-$  (sterke base, vb. NaOH)

Reactie:



$$[ ]_0 \quad a \qquad \qquad 1 \qquad \qquad 1$$

$$\Delta[ ] \quad -a \qquad \qquad -a \qquad \qquad +a$$

---

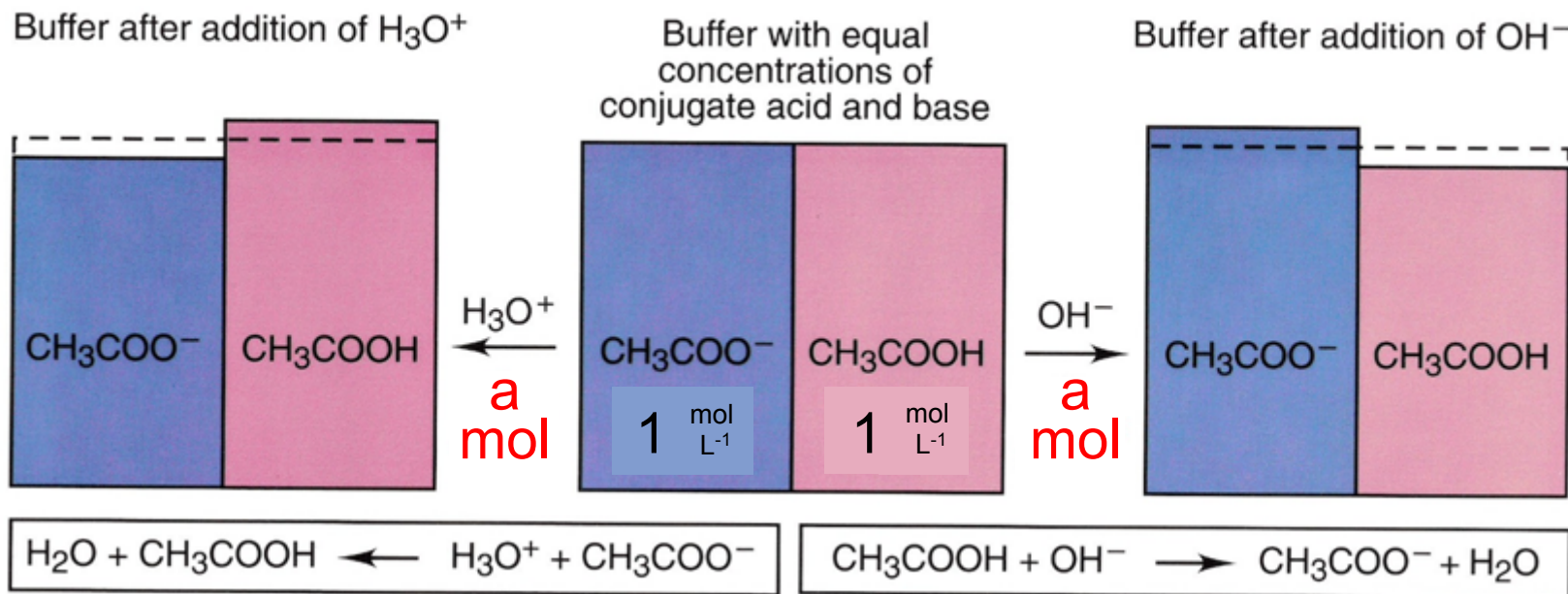

$$[ ]_{\text{ev}} \qquad \qquad 1 - a \qquad \qquad 1 + a$$

$$\frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} = \frac{1-a}{1+a} \approx \text{constant als } a \ll 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$\longrightarrow [\text{H}^+] \approx \text{constant}$

bufferwerking:

→ zie ook **toepassing 16.1**



$\text{pH} \approx \text{constant}$  als  $\frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} \approx \text{constant}$  als  $a \ll 1 \text{ mol L}^{-1}$



## Henderson - Hasselbalch vergelijking

*“bufferformule”*

HA (aq) / A<sup>-</sup> (aq) mengsel

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (16.1)$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (16.3)$$



L. J. Henderson  
(1878 - 1942)



K. A. Hasselbalch  
(1874 - 1962)

Vb.  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HOAc /  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOAc

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

$$\text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,2}{0,1}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log 2 = 5,04$$

## TOEPASSING 16.1

- 1) 1 L aq. oplossing    1,0 mol L<sup>-1</sup> HOAc  
                                  1,0 mol L<sup>-1</sup> NaOAc

$$K_{a,\text{HOAc}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \qquad pK_a = 4,74$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 4,74 + \log \frac{1}{1} = 4,74$$

Bereken de pH na toevoegen van 1 mL 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl (aq).

## TOEPASSING 16.1



$[ ]_0$	0,001	1,000	1,000
$\Delta[ ]$	- 0,001	- 0,001	+ 0,001
$[ ]_{ev}$		0,999	1,001

$$V = 1,00 \text{ L} + 0,001 \text{ L} \approx 1,00 \text{ L}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,999 \text{ mol L}^{-1}}{1,001 \text{ mol L}^{-1}} = 4,739$$

$$\Delta\text{pH} = - 0,001 \rightarrow \text{verwaarloosbaar !}$$

## TOEPASSING 16.1

2) 1 L zuiver water, zonder buffer: pH = 7

Bereken de pH na toevoegen van 1 mL 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl (aq).


$$c_{\text{HCl}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{1,001 \text{ L}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HCl}} = 3$$

$$\Delta\text{pH} = -4 \rightarrow \text{enorm !}$$

## TOEPASSING 16.1

zie later:

- 
- grote pH sprong *bij SP* zuur-basetitraties
  - *in buffergebied*: kleine  $\Delta\text{pH}$

## buffercapaciteit:

➔ Hoeveelheid **zuur** of **base** die de buffer kan neutraliseren, zonder dat de **pH** en dus  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  te sterk verandert

➔ Best is dan  $\frac{[A^-]}{[HA]} \approx \text{constant}$

## buffercapaciteit:

☞ Beste condities:

$$(1) \quad [A^-]_0 \text{ en } [HA]_0 \text{ groot:} \quad \geq 0,05 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(2) \quad \frac{[A^-]_0}{[HA]_0} \approx 1$$

Nog te doen als:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{[A^-]_0}{[HA]_0} \leq \frac{10}{1}$$



## buffercapaciteit:

☞ Dan *werkzaam pH-gebied* buffer:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{10}{1} = \text{pK}_a + 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1}{10} = \text{pK}_a - 1$$

**TOEPASSING 16.2**

Bereken de formele conc. aan HOAc en NaOAc, nodig om 1 L buffer te bereiden met  $\text{pH} = 4,74$  zodat  $\Delta\text{pH} = 0,10$  (maximaal) wanneer 0,15 mol extra  $\text{H}^+$  wordt toegevoegd.

Gegeven:  $\text{pK}_a (\text{HOAc}) = 4,74$

## TOEPASSING 16.2

Oplossing:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

$$4,74 = 4,74 + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 4,74 + \log \frac{x \text{ mol L}^{-1}}{x \text{ mol L}^{-1}}$$

moet 0 zijn !



## TOEPASSING 16.2

Oplossing:



+ 0,15 mol  $\text{H}^+$   $\Rightarrow$  pH niet lager dan 4,64

$$4,64 = 4,74 + \log \frac{x - 0,15 \text{ mol L}^{-1}}{x + 0,15 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$\Rightarrow x = 1,306 \text{ mol L}^{-1} \quad \Rightarrow \quad c_{\text{HOAc}} = c_{\text{NaOAc}} = 1,306 \text{ mol L}^{-1}$$

## TOEPASSING 16.3

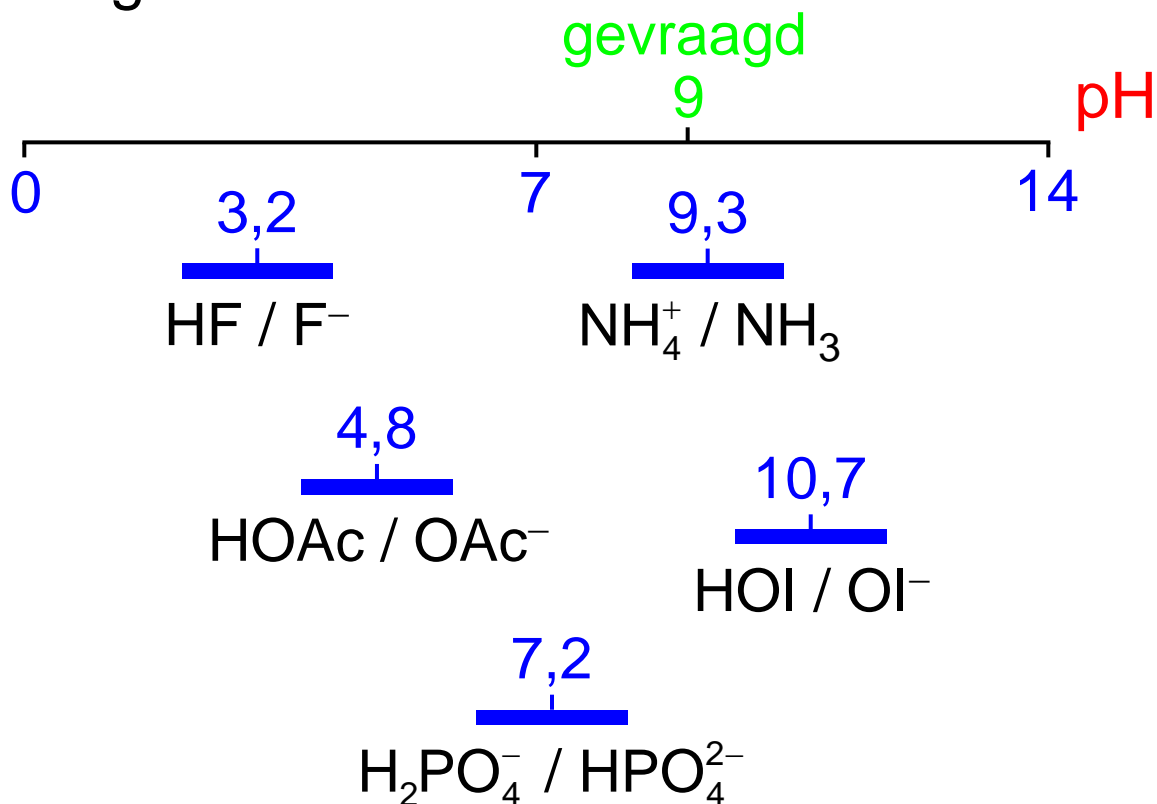
### *bereiding van een buffer*

Kies een geschikt  $\text{HA} / \text{A}^-$  koppel voor de bereiding van een buffer met  $\text{pH} = 9$ .

Gegeven: werkzaam gebied buffer =  $\text{pK}_a \pm 1$ .

**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*

Oplossing:



## TOEPASSING 16.3

*bereiding van een buffer*

Oplossing:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{buffer}} = 9,00 &= \text{pK}_{\text{a,NH}_4^+} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \\ &= 9,25 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \end{aligned}$$

te berekenen

**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*

Oplossing:

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -0,25 \quad \Rightarrow \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,56$$

Ter beschikking:

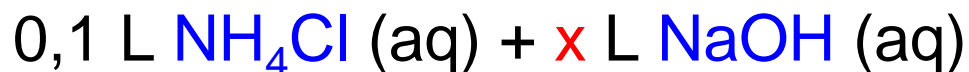
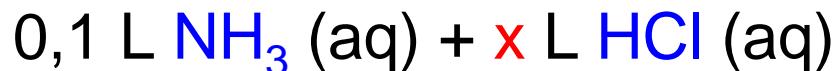
0,10 mol L<sup>-1</sup> aq. opl. NaOH, HCl, NH<sub>4</sub>Cl

0,30 mol L<sup>-1</sup> aq. opl. NH<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

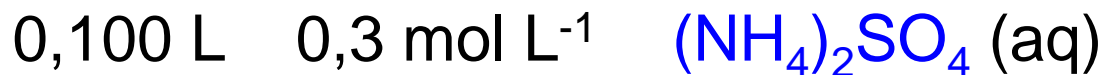


**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*

Verschillende mogelijkheden:



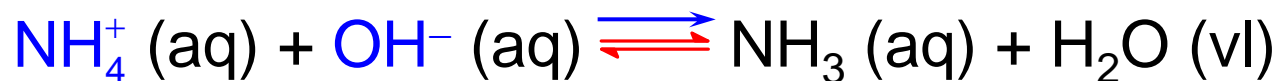
...

**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*


- ? mol  $\text{NH}_4^+$  =  $2 \times 0,3 \text{ mol L}^{-1} \times 0,100 \text{ L}$   
= 0,06 mol

- ? mol  $\text{OH}^-$  = x mol

→ vervolgens reactie tussen beide componenten

**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*



$[ ]_0$	0,06	x		
$\Delta[ ]$	- x	- x		+ x
$[ ]_{\text{ev}}$	$0,06 - x$	0		x

$$\Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,56 = \frac{x}{0,06 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 0,022 \text{ mol}$$

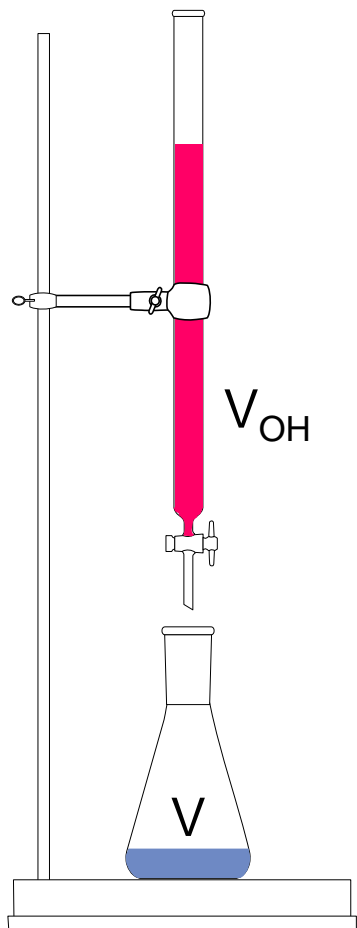
$$\Rightarrow \text{? L NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 0,215 \text{ L}$$

**TOEPASSING 16.3**
*bereiding van een buffer*

Resultaat:

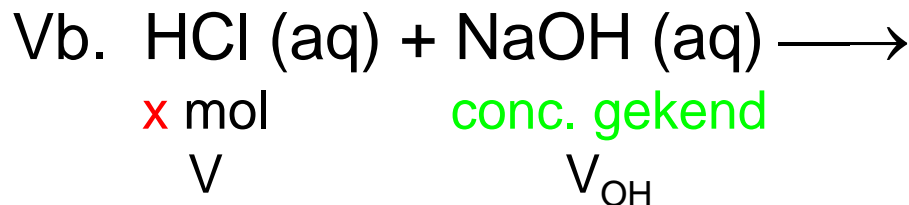
Neem	0,100 L	0,3 mol L <sup>-1</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)
	0,215 L	0,1 mol L <sup>-1</sup>	NaOH (aq)
	0,315 L	bufferoplossing met pH = 9,00	

## 16.2 ZUUR-BASETITRATIES



### TITRATIE:

bepaling van de  $\left\{ \begin{array}{l} \text{concentratie} \\ \text{hoeveelheid} \end{array} \right.$   
 van een bestanddeel  
 via *reactie* (snel, aflopend)  
 door *stapsgewijs* toevoegen *titrant*



## TITRATIE:

- ☞ *eindpunt*: stoichiometrische hoeveelheden hebben gereageerd: **SP**:  $V_{SP}$
- ☞ *bepaling SP*: **indicatoren**, glaselektrode



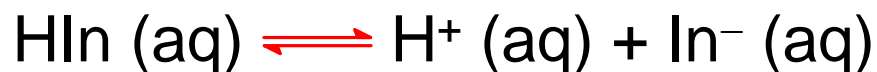
vertonen *kleuromslag* bij een pH-waarde zo dicht mogelijk bij de pH van het **SP**

## zuur-base indicatoren

- bepalen **pH** van de oplossing
  - bepalen **SP** van een titratie
  - zwak organisch zuur (**HIn**)
  - kleur **HIn**  $\neq$  kleur **In<sup>-</sup>**
  - $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$  bepaalt de waargenomen kleur
- wordt zelf bepaald door **[H<sup>+</sup>]** v/d oplossing

## zuur-base indicatoren

Principe:



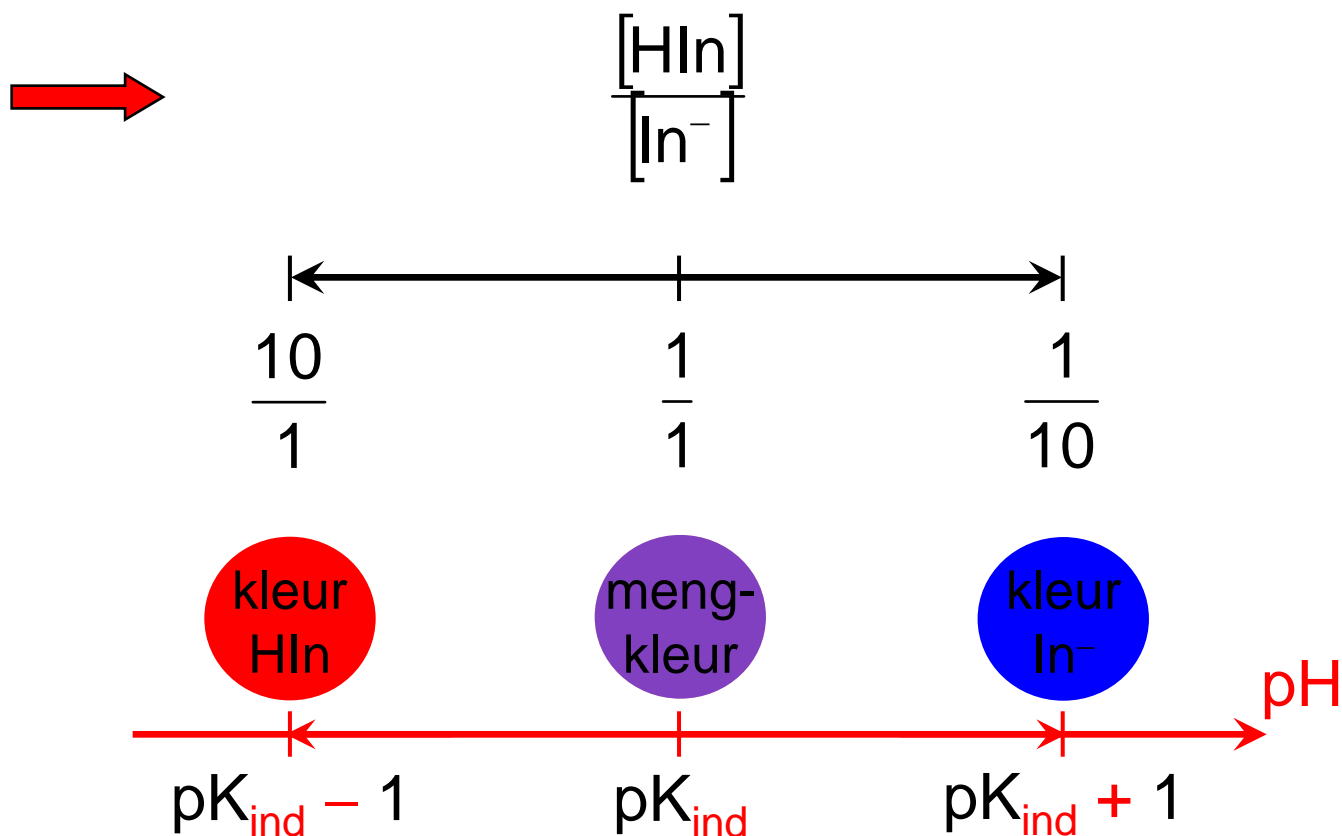
$$\text{met } K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_{\text{ind}}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{opl}}}{K_{\text{ind}}} = \frac{\text{intensiteit kleur}_{\text{HIn}}}{\text{intensiteit kleur}_{\text{In}^-}}$$

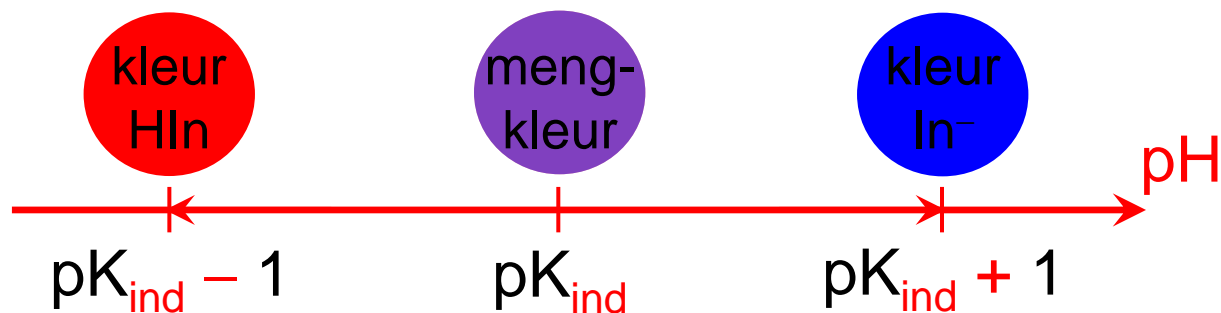
$$\text{Oog: } \begin{cases} \text{kleur HIn als } [\text{HIn}] / [\text{In}^-] \geq 10 / 1 \\ \text{kleur In}^- \text{ als } [\text{HIn}] / [\text{In}^-] \leq 1 / 10 \end{cases}$$



*zuur-base indicatoren*



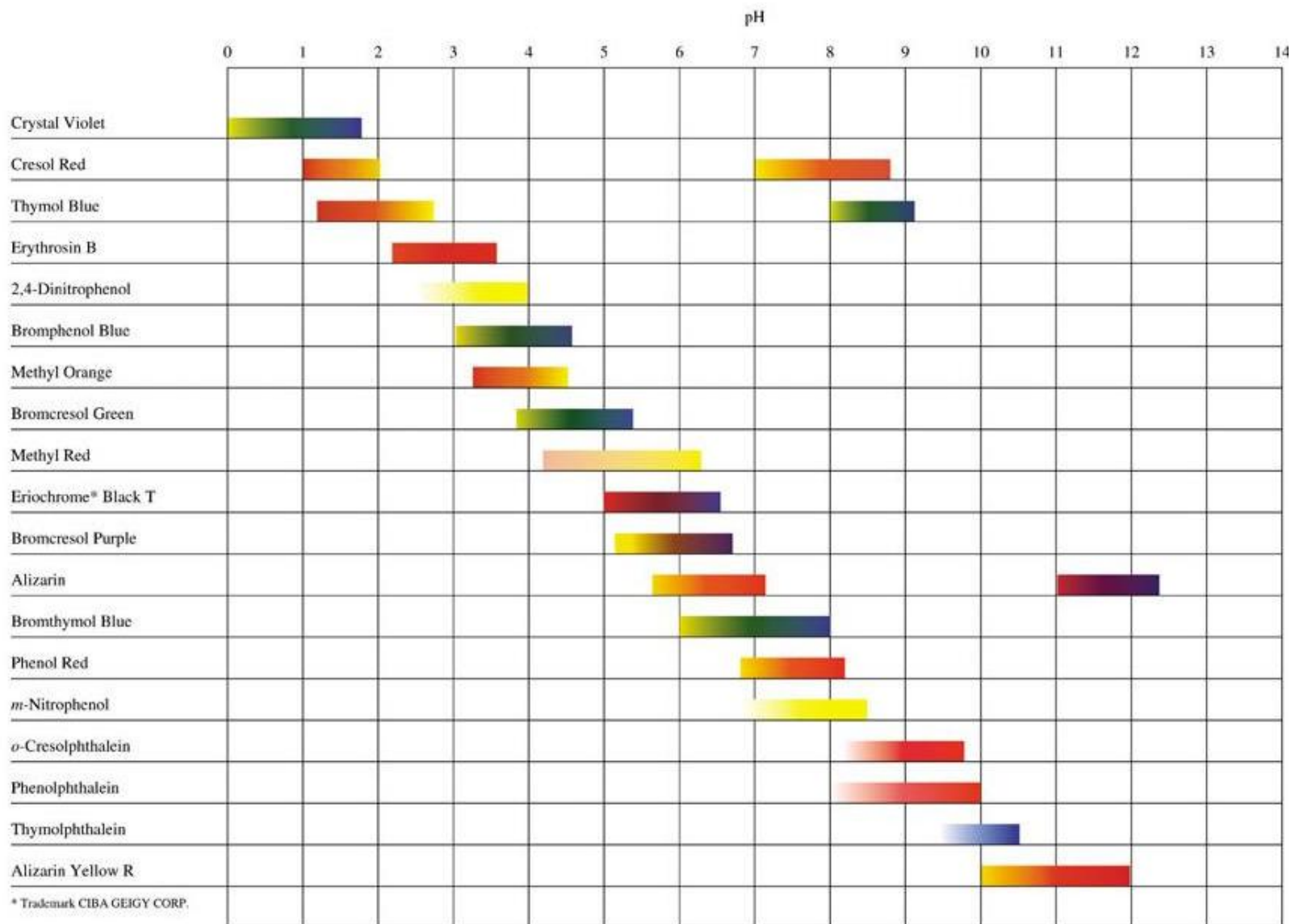
## zuur-base indicatoren



⇒ *Kleuromslag* bij  $\Delta\text{pH} = 2$  rond  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}}$

voorwaarden:

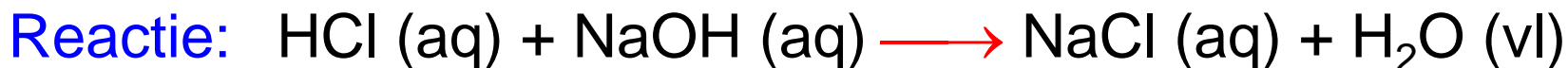
- weinig indicator nemen
- titratie:  $\Delta\text{pH} \geq 2$  bij **SP** om kleuromslag te *zien*
- $\text{pH}_{\text{SP}}$  binnen omslagzone indicator:  $\text{pK}_{\text{ind}} \pm 1$

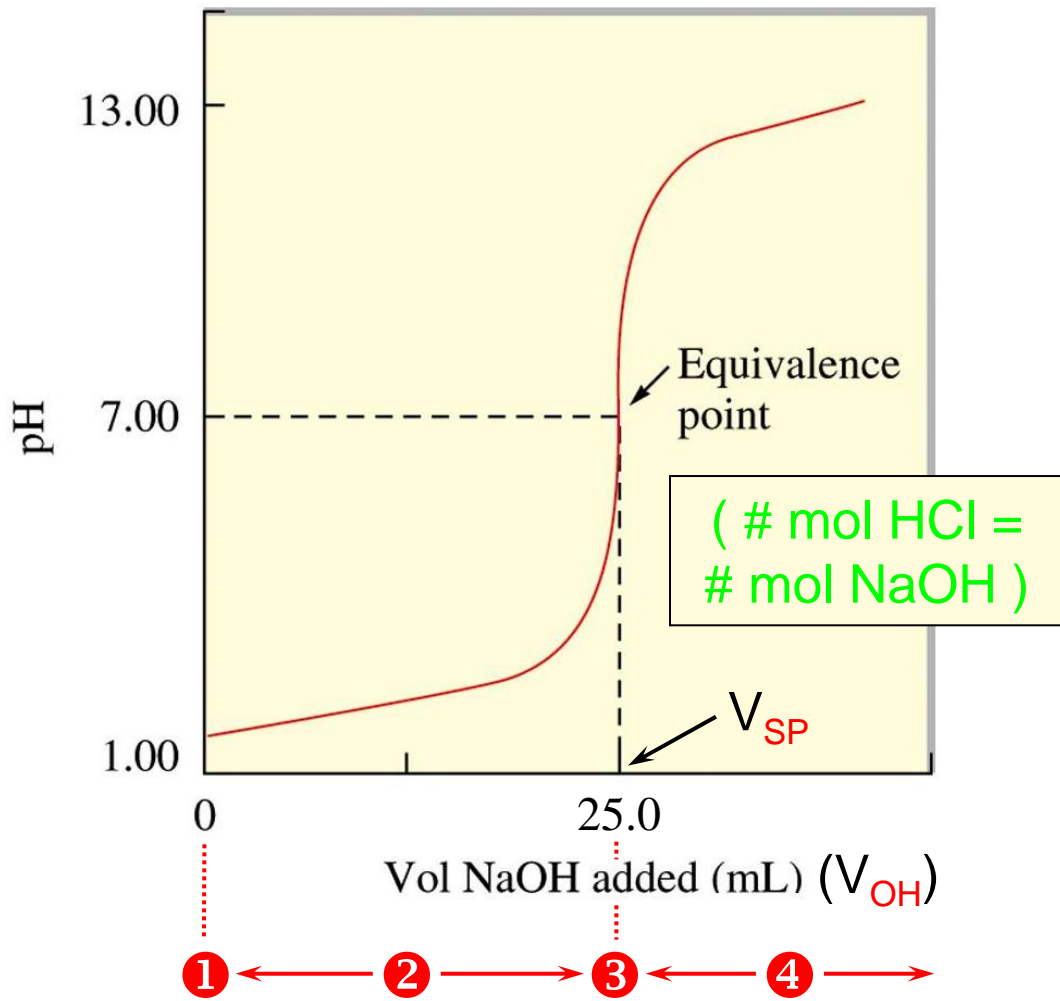


The pH ranges shown are approximate. Specific transition ranges depend on the indicator solvent chosen.

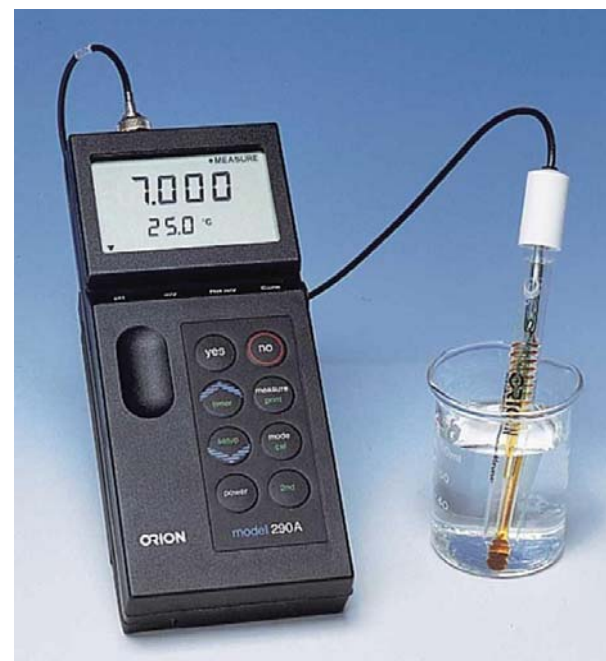
## Titratie STERK ZUUR met STERKE BASE

Vb. 25,00 mL ( $V_0$ ) 0,100 M HCl (aq) met 0,100 M NaOH (aq)





belangrijke titratiepunten of -gebieden  
voor pH-berekening



- ① Beginpunt: nog geen NaOH (aq) toegevoegd:  $V_{\text{OH}} = 0$
- 0,100 M HCl (aq)  $\longrightarrow$   $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = 0,100 \text{ M}$
- $\Rightarrow \text{pH} = -\log c_{\text{HCl}} = 1,00$

② Gedeeltelijke neutralisatie HCl:  $0 < V_{\text{OH}} < V_{\text{SP}}$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \frac{\text{mmol H}^+}{V_{\text{tot}} \text{ (mL)}} = \frac{(\text{mmol HCl})_0 - (\text{mmol OH}^-)}{V_0 + V_{\text{OH}}} \\
 &= \frac{V_0 \cdot c_{\text{HCl}} - V_{\text{OH}} \cdot c_{\text{OH}}}{V_0 + V_{\text{OH}}} = \frac{2,5 - 0,1 \cdot V_{\text{OH}}}{25,00 + V_{\text{OH}}}
 \end{aligned}$$

 pH

③ Stoichiometrisch punt (SP):  $V_{OH} = V_{SP} = 25,00 \text{ mL}$

Stoichiometrische neutralisatie van HCl

In oplossing: NaCl (aq)

⇒ pH = 7,00

⇒ bruikbare indicatoren: fenolftaleïne  
 lakmoes (Tabel 16.1)  
 methylooranje  
 ...



④ Voorbij stoichiometrisch punt (SP):  $V_{OH} > V_{SP}$

Overmaat NaOH (aq), naast NaCl (aq)

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{(\text{mmol OH}^-)_{\text{in overmaat}}}{V_{\text{tot}} \text{ (mL)}} = \frac{(\text{mmol OH}^-)_{\text{tot}} - (\text{mmol HCl})_0}{V_0 + V_{OH}} \\
 &= \frac{V_{OH} \cdot c_{OH} - V_{SP} \cdot c_{OH}}{V_0 + V_{OH}} = \frac{0,1 \cdot V_{OH} - 2,5}{25,00 + V_{OH}}
 \end{aligned}$$

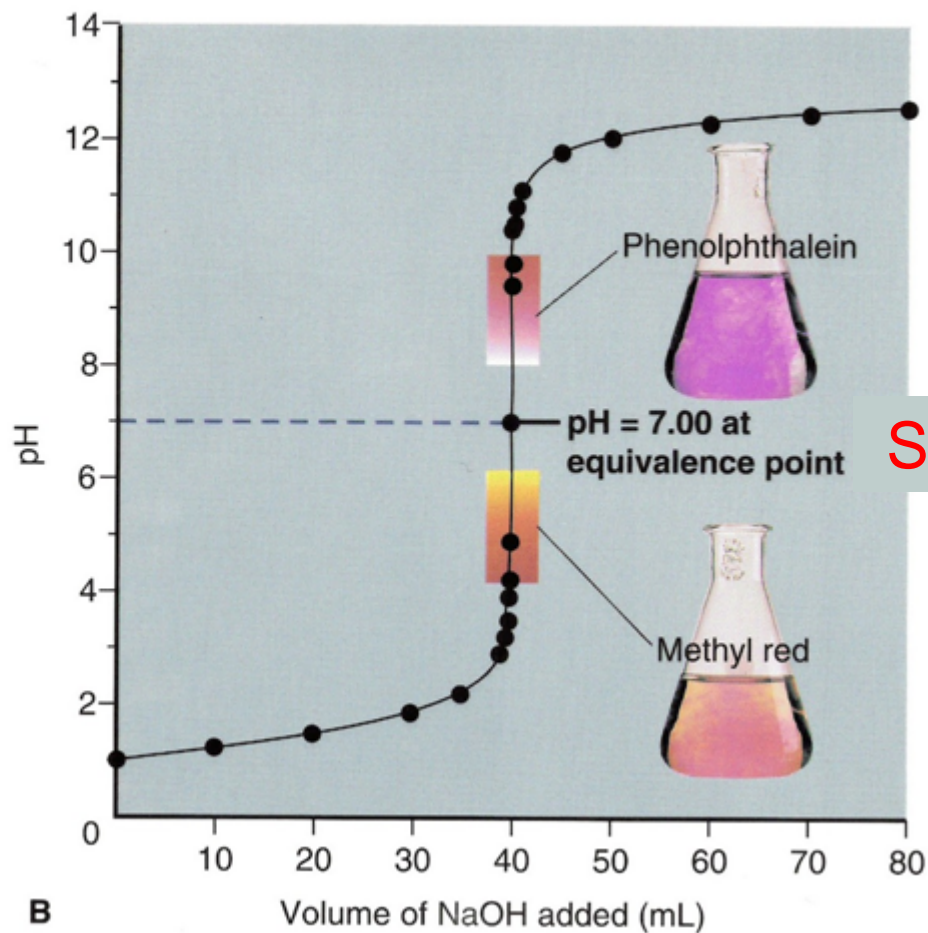
$\longrightarrow$  pOH  $\longrightarrow$  pH

Volume of NaOH added (mL)	pH
00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

SP

A

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl with 0.1000 M NaOH

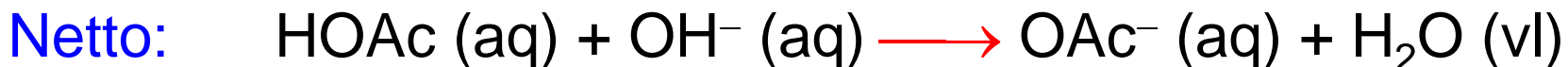
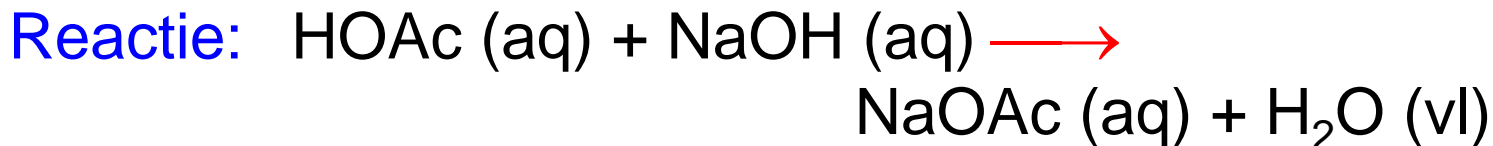


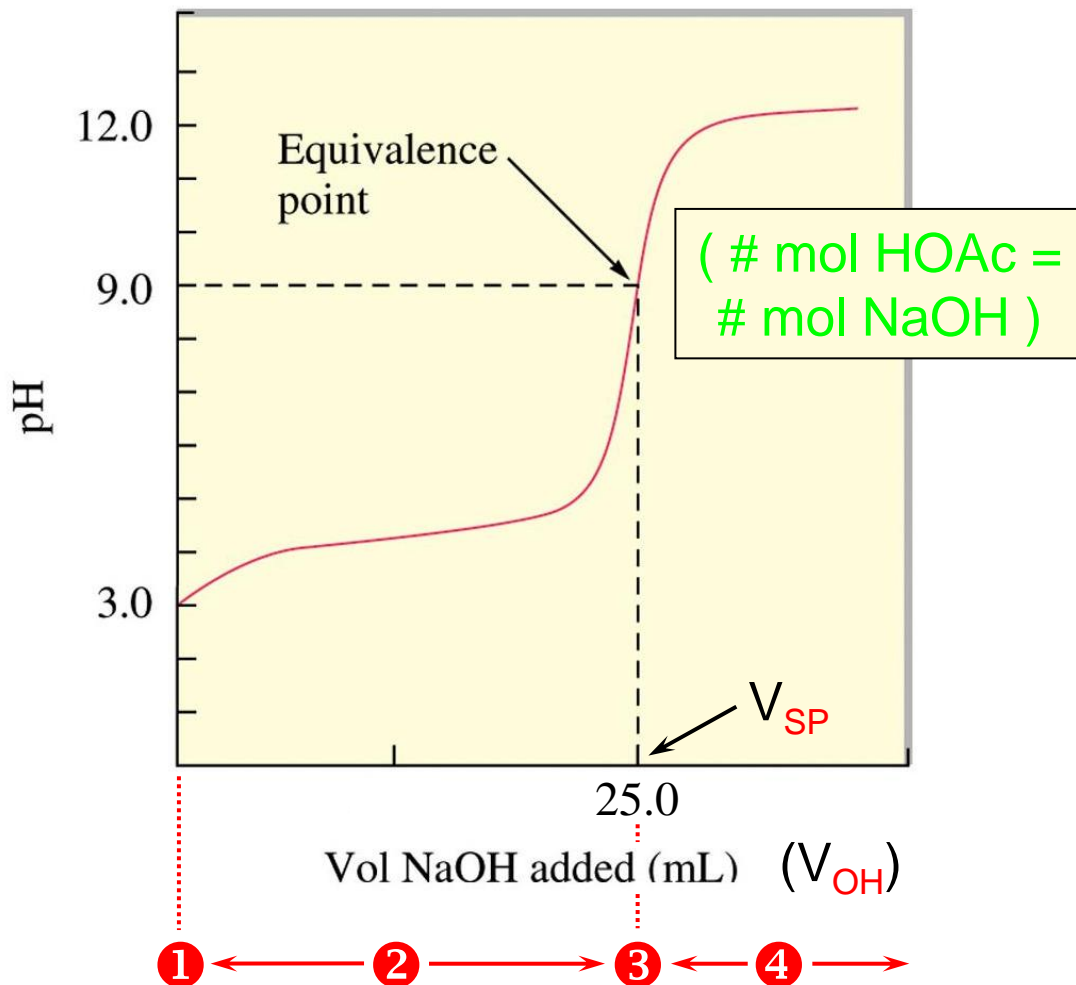
SP

B

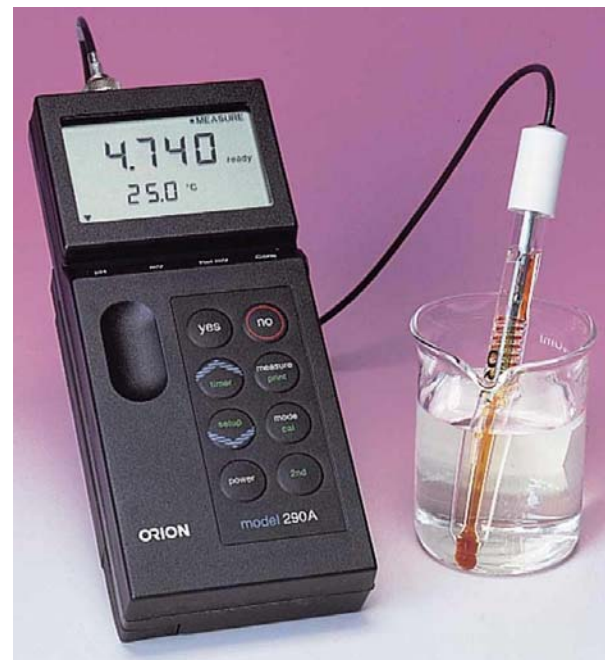
## Titratie ZWAK ZUUR met STERKE BASE

Vb. 25,00 mL ( $V_0$ ) 0,100 M HOAc (aq) met 0,100 M NaOH (aq)

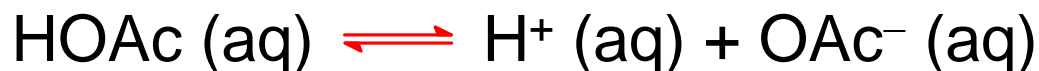




belangrijke titratiepunten of -gebieden  
voor pH-berekening



- ① Beginpunt: nog geen NaOH (aq) toegevoegd:  $V_{\text{OH}} = 0$   
 0,100 M HOAc (aq)  $\longrightarrow$   $[\text{H}^+]$  (zie toepassing 15.3)



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

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

$$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,87$$

② Gedeeltelijke neutralisatie HOAc:  $0 < V_{OH} < V_{SP}$

⇒ HOAc / OAc<sup>-</sup> buffer

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$



$[ ]_0$	2,500	$0,1 \cdot V_{OH}$	0
$\Delta [ ]$	$- 0,1 \cdot V_{OH}$	$- 0,1 \cdot V_{OH}$	$+ 0,1 \cdot V_{OH}$
$[ ]_{ev}$	$2,500 - 0,1 \cdot V_{OH}$	0	$0,1 \cdot V_{OH}$


*werk met hoeveelheden*


② Gedeeltelijke neutralisatie HOAc:  $0 < V_{OH} < V_{SP}$



$[ ]_0$	2,500	$0,1 \cdot V_{OH}$	0
$\Delta[ ]$	$-0,1 \cdot V_{OH}$	$-0,1 \cdot V_{OH}$	$+0,1 \cdot V_{OH}$
$[ ]_{ev}$	$2,500 - 0,1 \cdot V_{OH}$	0	$0,1 \cdot V_{OH}$

$$\Rightarrow [\text{OAc}^-] = \frac{0,1 \cdot V_{OH}}{V_0 + V_{OH}} \quad [\text{HOAc}] = \frac{2,500 - 0,1 \cdot V_{OH}}{V_0 + V_{OH}}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{0,1 \cdot V_{OH}}{2,500 - 0,1 \cdot V_{OH}}$$

② Gedeeltelijke neutralisatie HOAc:  $0 < V_{OH} < V_{SP}$

$$\Rightarrow \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{0,1 \cdot V_{OH}}{2,500 - 0,1 \cdot V_{OH}} = \frac{V_{OH}}{V_{SP} - V_{OH}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_{OH}}{V_{SP} - V_{OH}}$$

*voor een snelle  
berekening*



③ Stoichiometrisch punt (SP):  $V_{OH} = V_{SP} = 25,00 \text{ mL}$

Stoichiometrische neutralisatie van HOAc

In oplossing: NaOAc (aq): reageert *zwak basisch*

$$\begin{aligned}
 c_{\text{NaOAc}} &= \frac{\text{mmol NaOAc}}{V_{\text{tot}}} = \frac{(\text{mmol HOAc})_0}{V_{\text{tot}}} \\
 &= \frac{V_0 \cdot c_{\text{HOAc}}}{V_0 + V_{\text{SP}}} = \frac{25,00 \cdot 0,1}{25,00 + 25,00} \\
 &= 0,05 \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

③ Stoichiometrisch punt (SP):  $V_{OH} = V_{SP} = 25,00 \text{ mL}$

In oplossing: NaOAc (aq): reageert *zwak basisch*

(zie toepassing 15.6)



$$[ ]_0 \quad 0,05$$

$$\Delta[ ] \quad \begin{array}{ccc} -x & +x & +x \end{array}$$

---


$$[ ]_{ev} \quad \begin{array}{ccc} 0,05 - x & x & x \end{array}$$

$$K_h = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,82 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

③ Stoichiometrisch punt (SP):  $V_{\text{OH}} = V_{\text{SP}} = 25,00 \text{ mL}$

$$K_h = \frac{x^2}{0,05 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,82 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 5,30 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 5,28$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 8,72$$

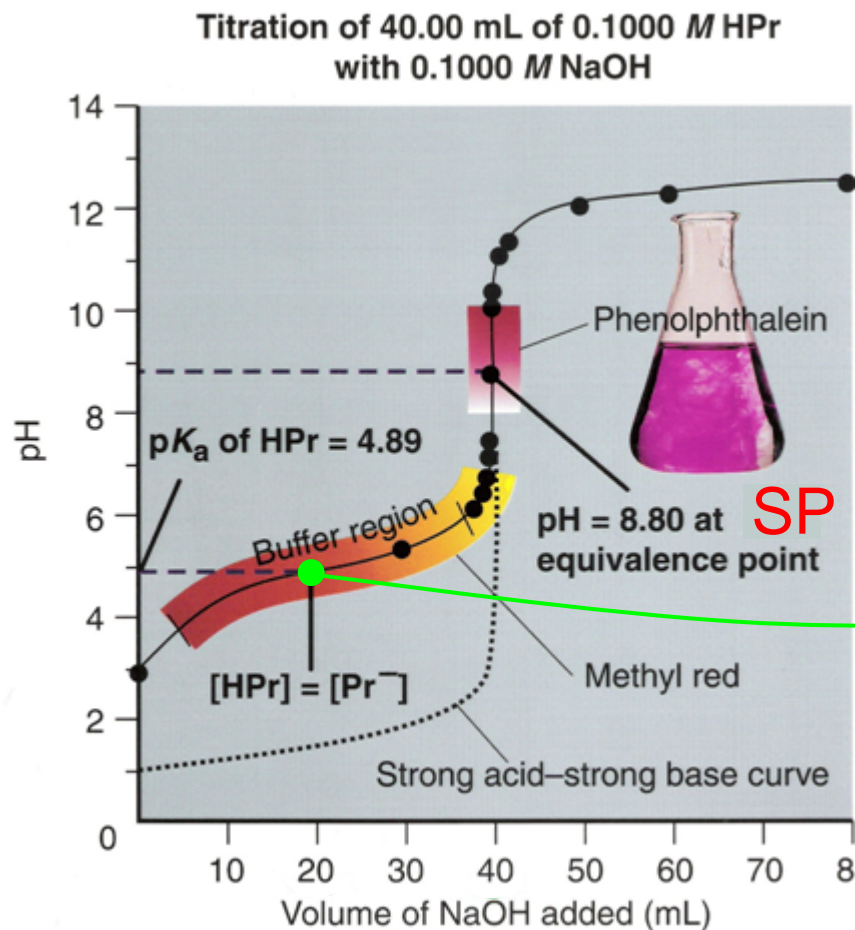
④ Voorbij stoichiometrisch punt (SP):  $V_{OH} > V_{SP}$

Overmaat NaOH (aq), naast ~~NaOAc (aq)~~

↑  
*sterkste base*

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{(\text{mmol OH}^-)_{\text{tot}} - (\text{mmol HOAc})_0}{V_0 + V_{OH}} \\
 &= \frac{V_{OH} \cdot c_{OH} - V_{SP} \cdot c_{OH}}{V_0 + V_{OH}} = \frac{(V_{OH} - 25,00) \cdot 0,1}{25,00 + V_{OH}}
 \end{aligned}$$

→ pOH → pH



HPr = propionzuur  
( $CH_3CH_2COOH$ )

$$pH = pK_a + \log \frac{[Pr^-]}{[HPr]}$$

Bij 50 % neutralisatie:

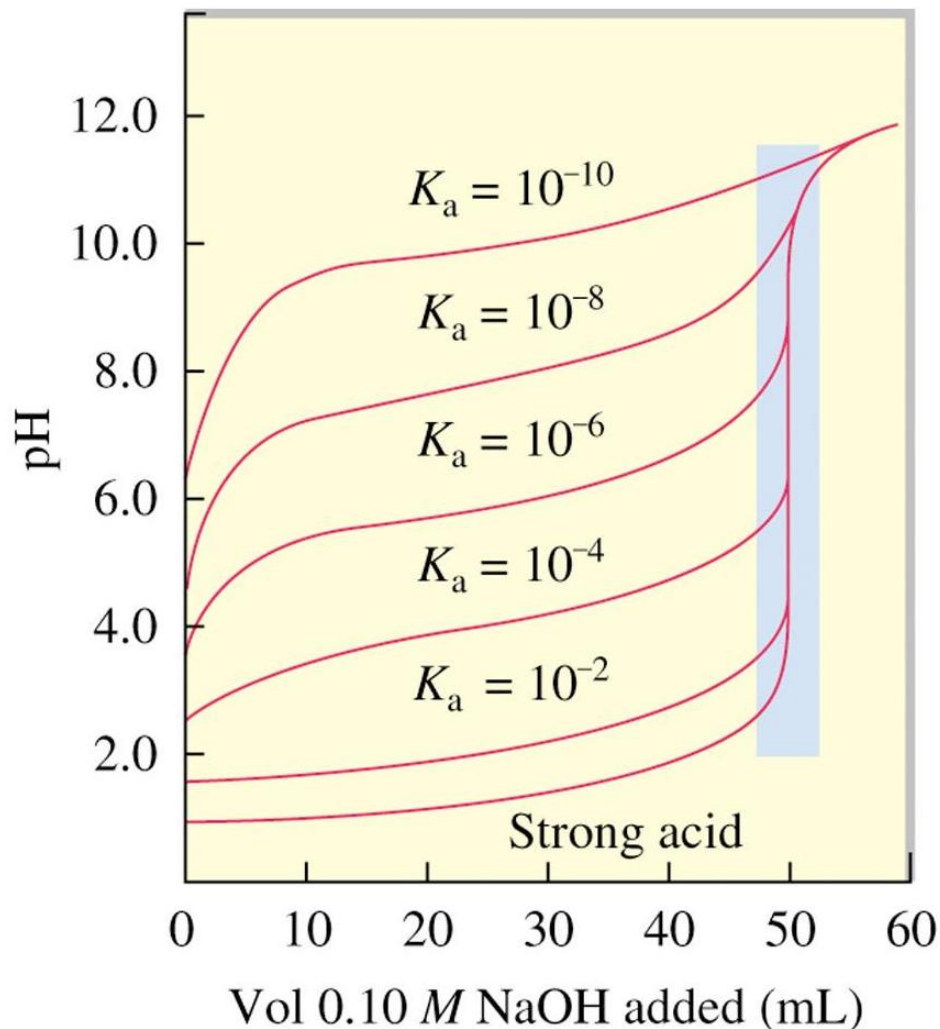
$$[Pr^-] = [HPr]$$

$$\Rightarrow pH = pK_a$$

Hoe *kleiner* de  $K_a$   
van het zwakke zuur,  
hoe *hoger* de pH  
van het buffergebied.

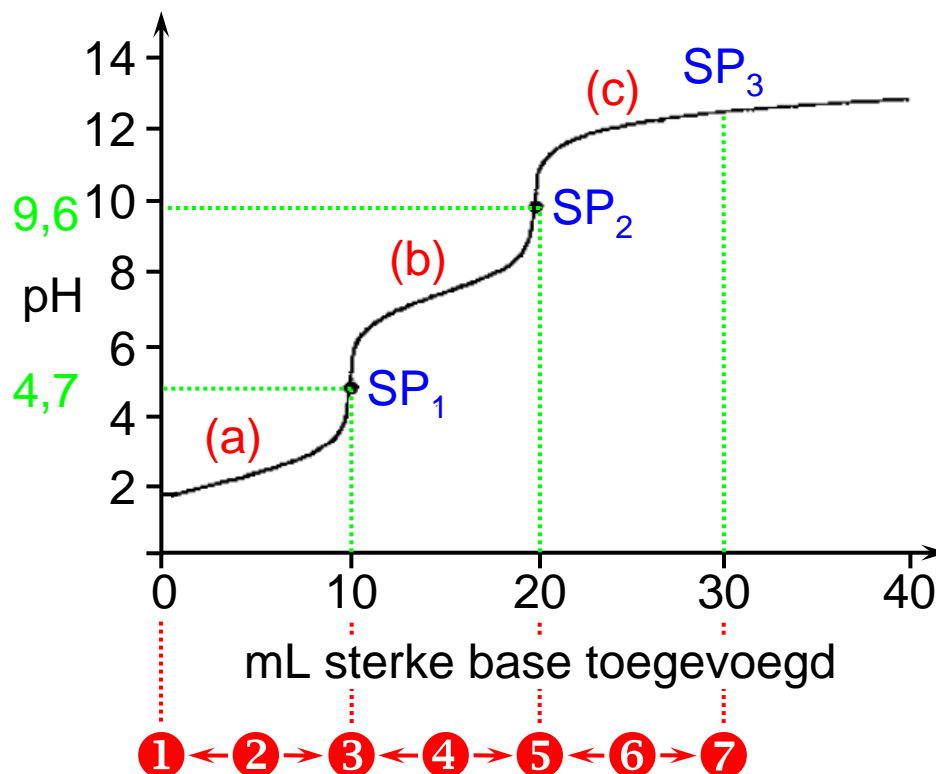


methode voor de  
bepaling van de  $K_a$   
van een zwak zuur



# Titratie POLYPROTISCH ZWAK ZUUR met STERKE BASE

Vb. 10,00 mL ( $V_0$ ) 0,100 M  $H_3PO_4$  (aq) met 0,100 M NaOH (aq)





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

$$\text{p}K_{a1} = 2,16$$

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

$$\text{p}K_{a2} = 7,21$$

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

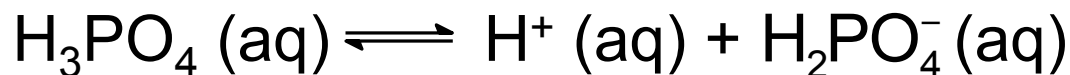
$$\text{p}K_{a3} = 12,32$$



buffergebieden



- ① Beginpunt: nog geen NaOH (aq) toegevoegd:  $V_{\text{OH}} = 0$   
 $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 \text{ (aq)} \longrightarrow [\text{H}^+] \text{ (zie toepassing 15.4)}$



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

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

$$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1,64$$

② Gedeeltelijke neutralisatie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $0 < V_{\text{OH}} < V_{\text{SP}_1}$

$\Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  buffergebied (a)

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,16 + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

waarbij  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \propto V_{\text{OH}}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] \propto V_{\text{SP}_1} - V_{\text{OH}}$

③ Stoichiometrisch punt 1 ( $SP_1$ ):  $V_{OH} = V_{SP_1} = 10,00 \text{ mL}$

In oplossing:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ (aq)}$ : *amfolyt*

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2} \cdot (2,16 + 7,21) = 4,69$$

④ Gedeeltelijke neutralisatie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :  $V_{\text{SP}_1} < V_{\text{OH}} < V_{\text{SP}_2}$

$\Rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  buffergebied (b)

$$\Rightarrow \text{pH} = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

waarbij  $[\text{HPO}_4^{2-}] \propto V_{\text{OH}} - V_{\text{SP}_1}$

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \propto V_{\text{SP}_2} - V_{\text{OH}}$

5 Stoichiometrisch punt 2 ( $SP_2$ ):  $V_{OH} = V_{SP_2} = 20,00 \text{ mL}$

In oplossing:  $Na_2HPO_4 (aq)$ : *amfolyt*

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) = \frac{1}{2} \cdot (7,21 + 12,32) = 9,77$$

⑥ Gedeeltelijke neutralisatie  $\text{HPO}_4^{2-}$ :  $V_{\text{SP}_2} < V_{\text{OH}} < V_{\text{SP}_3}$

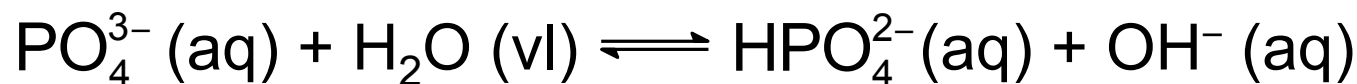
$\Rightarrow \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$  buffergebied (c)

$$\Rightarrow \text{pH} = 12,32 + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

⑦ Stoichiometrisch punt 3 ( $SP_3$ ): *niet waarneembaar !*

$$V_{SP_3} = 3 \cdot V_{SP_1} \quad (\text{uitrekenen})$$

Reden: sterke hydrolyse  $PO_4^{3-}$



$$K_h = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a3}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

Vorming  $HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$  buffer

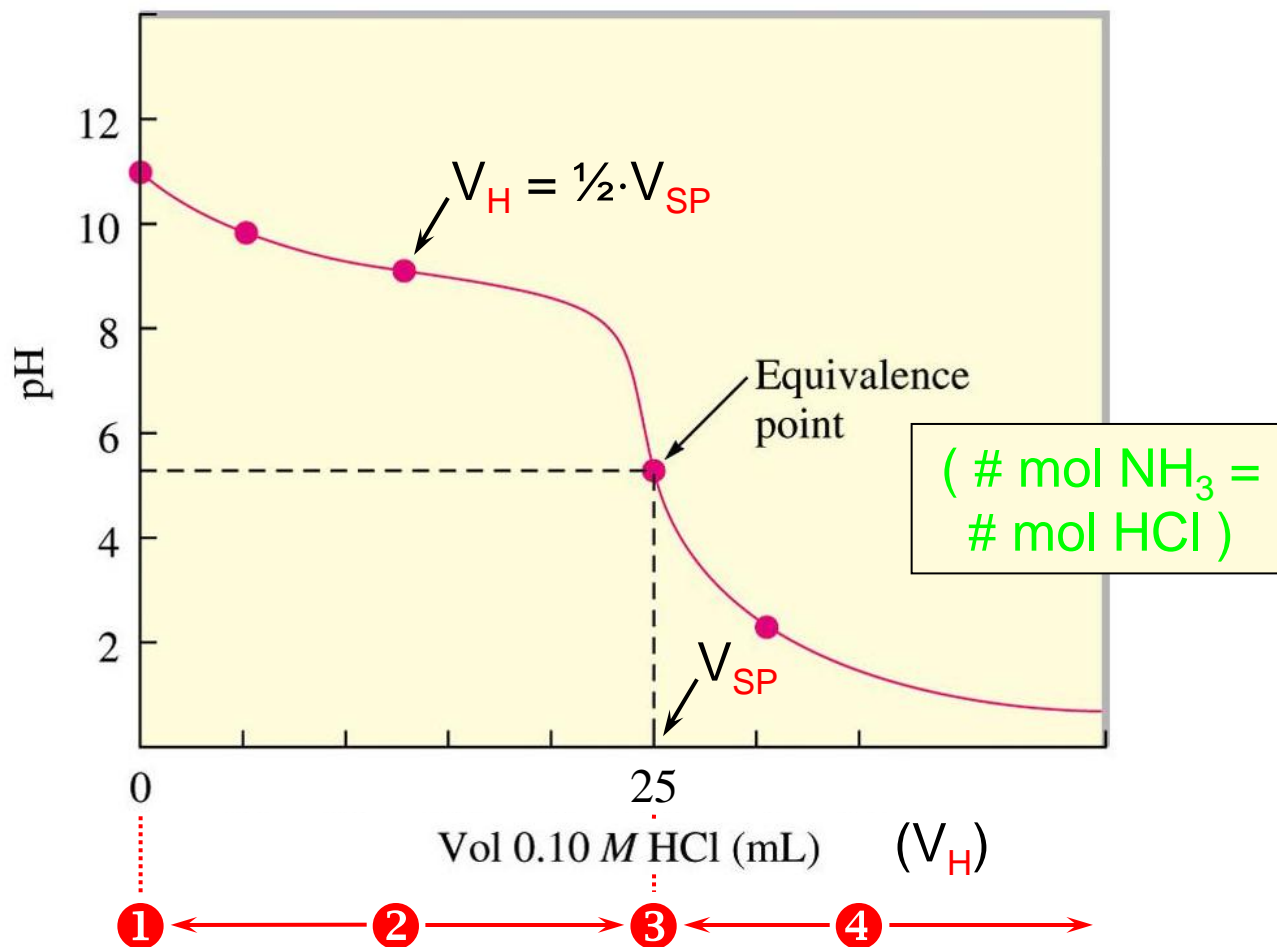
buffergebied (c)  
loopt voorbij  
 $SP_3$  !

## Titratie ZWAKKE BASE met STERK ZUUR

Vb. 25,00 mL ( $V_0$ ) 0,100 M  $\text{NH}_3$  (aq) met 0,100 M  $\text{HCl}$  (aq)







belangrijke titratiepunten of -gebieden voor pH-berekening

- ① Beginpunt: nog geen HCl (aq) toegevoegd:  $V_{\text{H}} = 0$   
0,100 M  $\text{NH}_3$  (aq)  $\longrightarrow$   $[\text{OH}^-]$  (zie toepassing 15.5)  
 $\Rightarrow$  pH = 11,12

② Gedeeltelijke neutralisatie  $\text{NH}_3$ :  $0 < V_H < V_{SP}$

$\Rightarrow \text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$  buffer

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a,\text{NH}_4^+} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Als  $V_H = \frac{1}{2} \cdot V_{SP}$ , dan  $\text{pH} = \text{pK}_{a,\text{NH}_4^+} = 9,25$ .

③ Stoichiometrisch punt (SP):  $V_H = V_{SP} = 25,00 \text{ mL}$

Stoichiometrische neutralisatie van  $\text{NH}_3$

In oplossing:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq): reageert *zwak zuur*

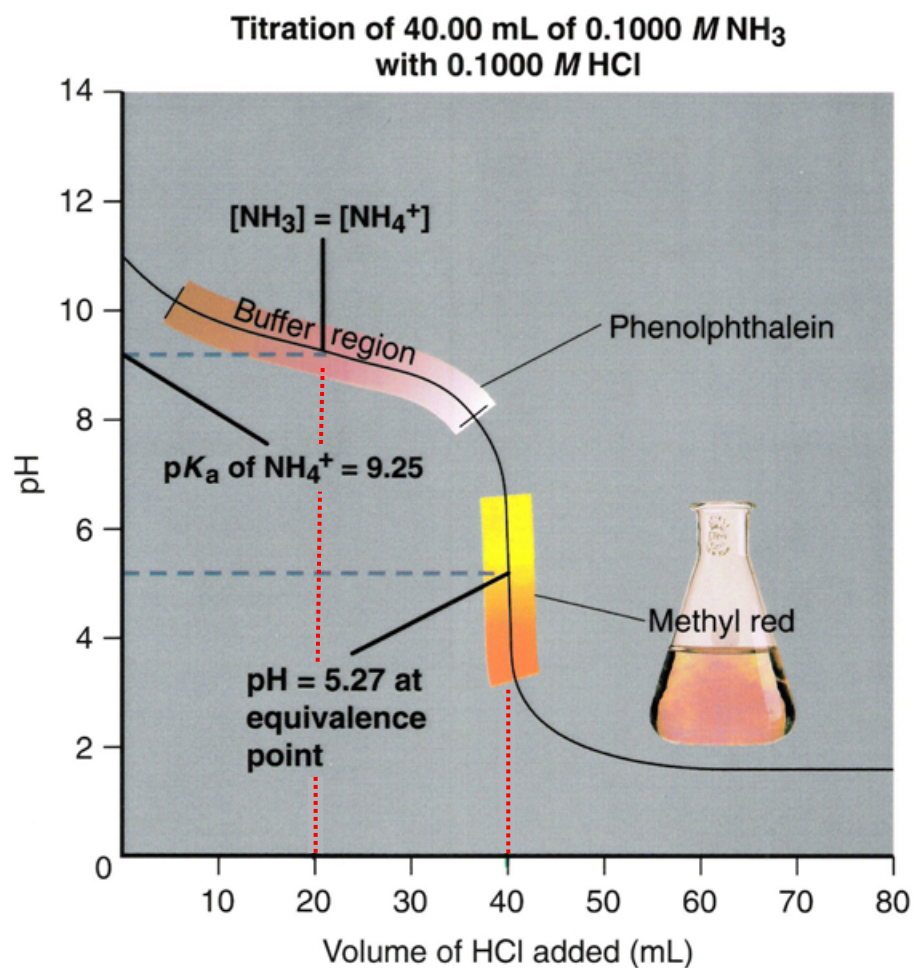
(zie toepassing 15.7)

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{V_0 \cdot C_{\text{NH}_3}}{V_0 + V_{\text{SP}}} \Rightarrow \text{pH} = 5,27$$

④ Voorbij stoichiometrisch punt (SP):  $V_H > V_{SP}$

Overmaat HCl (aq), naast ~~NH<sub>4</sub>Cl (aq)~~

↑  
*sterkste zuur*

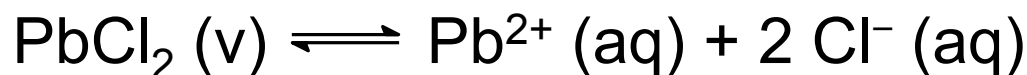


enkel  
**methylrood**  
als indicator !

## 16.3 WEINIG OPLOSBARE IONAIRE VERBINDINGEN

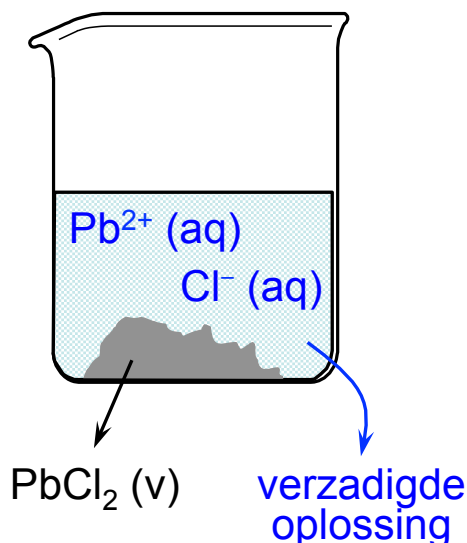
Vb.  $\text{PbCl}_2$  (v): in water: weinig oplosbaar

Toch: *dynamisch* evenwicht:



Evenwichtsconditie:

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2}{[\text{PbCl}_2 (\text{v})]} = c^{\text{te}}$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad (25 \text{ } ^\circ\text{C})$$

“oplosbaarheidsproduct”

Algemeen:  $M_p L_q (v)$  ( $T = c^{te}$ )



met:  $K_S = [M^{m+}]^p \cdot [L^{n-}]^q$

Opmerking: niet altijd *volledige dissociatie*

Vb. verzadigde oplossing van  $PbCl_2 (v)$

Aanwezig:  $Pb^{2+} (aq)$ ,  $Cl^- (aq)$   
 $PbCl^+ (aq)$   
 $PbCl_2 (aq)$



## Berekenen van $K_S$ uit de oplosbaarheid $S$ :

Oplosbaarheid  $S =$

# mol  $M_pL_q$  dat oplost in 1 L water (exp.)



Oplossen:



$$\Rightarrow [Ag^+] = 2 \times 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [CrO_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Berekenen van  $K_S$  uit de oplosbaarheid  $S$ :

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

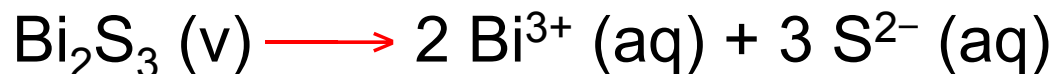
$$\Rightarrow K_S = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 8,8 \cdot 10^{-12}$$

## Berekenen van $K_S$ uit de oplosbaarheid $S$ :



$$K_S = ?$$

Oplossen:



$$\Rightarrow [\text{Bi}^{3+}] = 2 \times 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$$

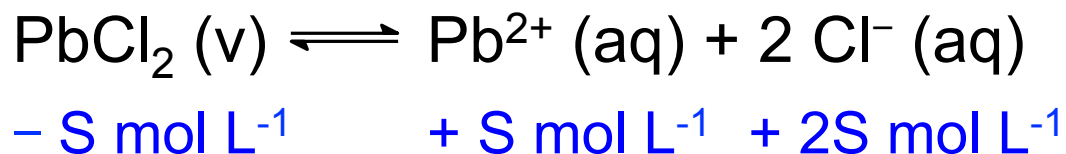
$$\Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 3 \times 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_S = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = 1,1 \cdot 10^{-73} !$$

Berekenen van de oplosbaarheid  $S$  uit  $K_S$ :



$$S = ?$$



$$\Rightarrow K_S = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Berekenen van de oplosbaarheid  $S$  uit  $K_S$ :

Algemeen:

$M_pL_q$  (v) met een gegeven  $K_S$ :

$$S = \frac{[M]}{p} = \frac{[L]}{q} = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{p^p \cdot q^q}}$$

**TOEPASSING 16.4**
*vorming van een neerslag voorspellen*

Voorspel of er een neerslag zal gevormd worden wanneer volgende oplossingen gemengd worden:

10,0 mL  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  (aq)

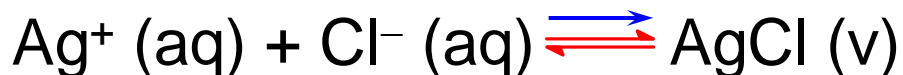
10,0 mL  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  (aq)

Gegeven:  $K_S (\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$

Bereken ook de evenwichtsconcentraties  $[\text{Ag}^+]$  en  $[\text{Cl}^-]$ .

**TOEPASSING 16.4**
*vorming van een neerslag voorspellen*

Ionenreactie:



$$K = 1/K_S = 5,9 \cdot 10^9 \Rightarrow \text{reactie aflopend!}$$

Beginconcentraties:

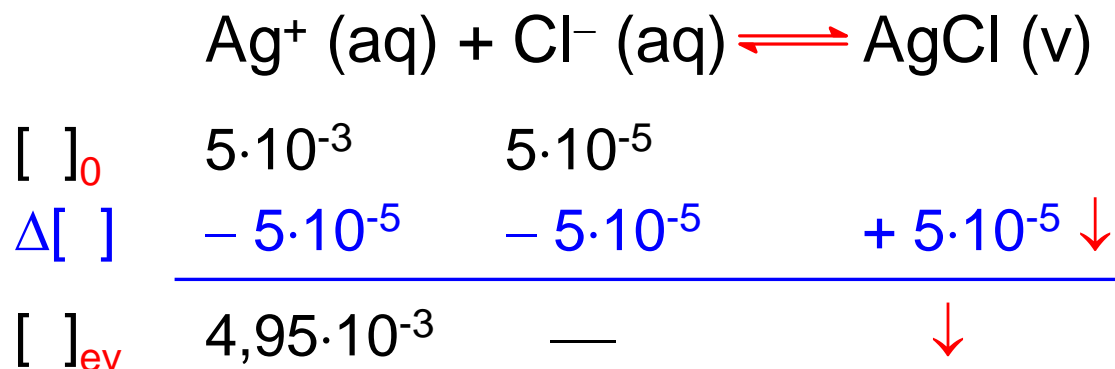
$$[\text{Ag}^+]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$Q_{\text{actueel}} = [\text{Ag}^+]_0 \cdot [\text{Cl}^-]_0 = 2,5 \cdot 10^{-7} > K_S \Rightarrow \text{neerslag!}$$

**TOEPASSING 16.4**
*vorming van een neerslag voorspellen*

Reactie aflopend:

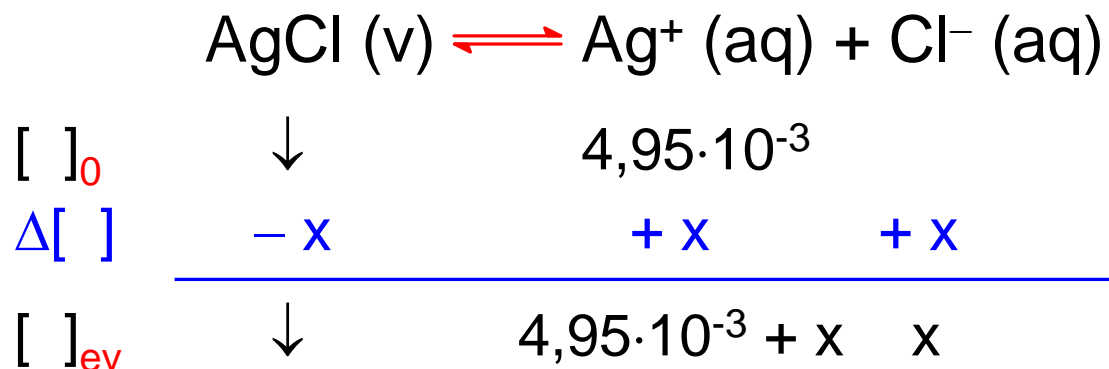


$\Rightarrow$  Bereken  $[\text{Cl}^-]_{ev}$  door evenwichtsinstelling vanuit  $\text{AgCl} (\text{v})$  !



**TOEPASSING 16.4**
*vorming van een neerslag voorspellen*

Evenwichtsinstelling:



$$K_S = 1,7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (4,95 \cdot 10^{-3} + \cancel{x}) \cdot x$$

$$\Rightarrow x = [\text{Cl}^-]_{ev} = 3,43 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

**TOEPASSING 16.4**
*vorming van een neerslag voorspellen*

Evenwichtsconcentraties:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ev}} = 3,43 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{ev}} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**TOEPASSING 16.4** *vorming van een neerslag voorspellen*

Hoeveelheid neerslag:

$$= 5 \cdot 10^{-5} \text{ "mol L}^{-1}\text{"}$$

$$\Rightarrow \text{in 20 mL: } 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol AgCl}$$

$$M (\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{massa AgCl neerslag} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,143 \text{ mg}$$

## Samenvatting:

Na mengen: bereken  $Q_{\text{actueel}}$

Vergelijk  $Q_{\text{actueel}}$  met  $K_S$

Indien  $Q_{\text{actueel}} < K_S \Rightarrow$  geen neerslag

$Q_{\text{actueel}} > K_S \Rightarrow$  neerslagvorming tot  $Q_{\text{ev}} = K_S$

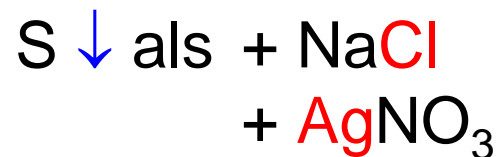
$Q_{\text{actueel}} = K_S \Rightarrow$  juist geen neerslag

## Invloed gemeenschappelijk ion op oplosbaarheid S:

Vb.  $\text{AgCl (v)}$

$S (\text{AgCl, zuiver aq}) > S' (\text{AgCl, + NaCl, aq})$

Le Châtelier:



**TOEPASSING 16.5** *invloed gemeenschappelijk ion*

Bereken de oplosbaarheid van  $\text{BaSO}_4$  in een  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  oplossing van  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (aq).

Gegeven:  $K_S (\text{BaSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-9}$

**TOEPASSING 16.5**
*invloed gemeenschappelijk ion*

Oplossing:

$$K_S (\text{BaSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_S}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,050 \text{ mol L}^{-1} + \cancel{x \text{ mol L}^{-1}} \quad \text{afkomstig van het BaSO}_4 \text{ (v)}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,050} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

## TOEPASSING 16.5 *invloed gemeenschappelijk ion*

Vergelijk:

S (BaSO<sub>4</sub>) in zuiver water:

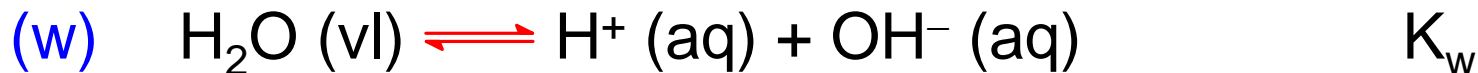
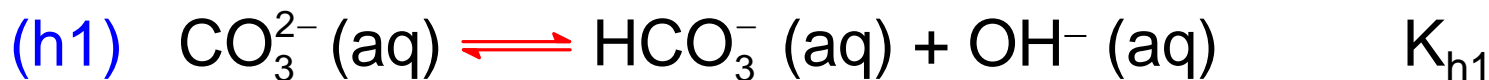
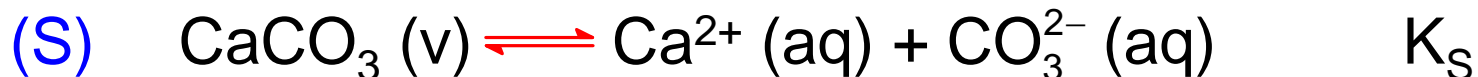
$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-9}} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$



## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid S:

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

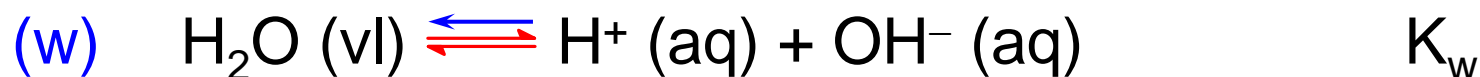
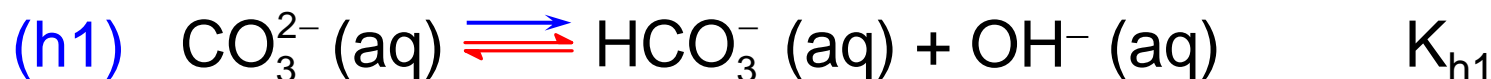
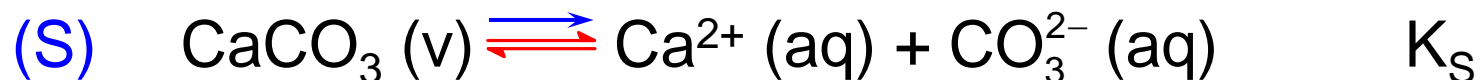
Evenwichten:



## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid S:

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

Evenwichten:



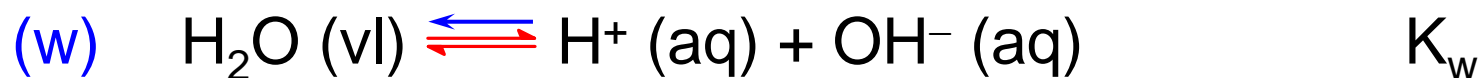
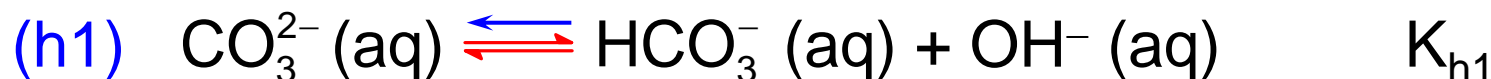
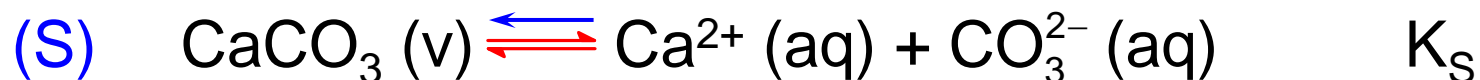
Toevoeging *zuur*: evenwichten verschuiven

S ( $\text{CaCO}_3$ ) *neemt toe* !

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid S:

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

Evenwichten:



Toevoeging *base*: evenwichten verschuiven

S ( $\text{CaCO}_3$ ) *neemt af!*

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid $S$ :

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

⇒ Alle evenwichten verschuiven i.f.v. zuurtegraad

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = \underbrace{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}_{f(K_{h1}, K_{h2}, [\text{H}^+])}$$

⇒ Leid uitdrukking af voor  $S(\text{CaCO}_3)$

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid S:

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{met } K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1}}$$

$$\text{met } K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid $S$ :

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\Rightarrow S(\text{CaCO}_3) = [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$= [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$= \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid $S$ :

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

$$\Rightarrow S (\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$\Rightarrow S^2 = [\text{Ca}^{2+}]^2 = K_s \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$\Rightarrow S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

## Invloed zuurtegraad op oplosbaarheid $S$ :

Vb. verzadigde oplossing  $\text{CaCO}_3$  (v)

$$\Rightarrow S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

↑	als $[\text{H}^+]$	↑
↓	als $[\text{H}^+]$	↓

Analoog voor onoplosbare zouten van



(hydrolyseerbare anionen)



## TOEPASSING 16.6 *scheiden van kationen*

Een oplossing bevat  $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$  en  $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  bij  $\text{pH} = 0,52$ .

De oplossing wordt verzadigd met  $\text{H}_2\text{S}$  tot  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Voorspel welk kation uit de oplossing wordt neergeslagen.

Gegeven:  $K_S (\text{PbS}) = 7 \cdot 10^{-29}$

$K_S (\text{FeS}) = 4 \cdot 10^{-19}$

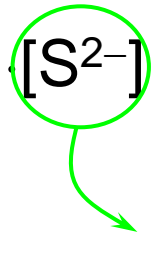
**TOEPASSING 16.6** *scheiden van kationen*

Strategie:

Neerslag als  $Q_{\text{actueel}} > K_S$

$$Q_{\text{actueel}} = [M^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$

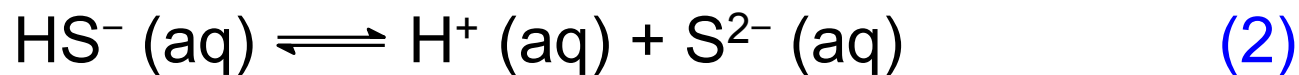
*f* ( [H<sub>2</sub>S], [H<sup>+</sup>] )



⇒ Leid uitdrukking af voor [S<sup>2-</sup>] en bereken [S<sup>2-</sup>].

**TOEPASSING 16.6**    *scheiden van kationen*


$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

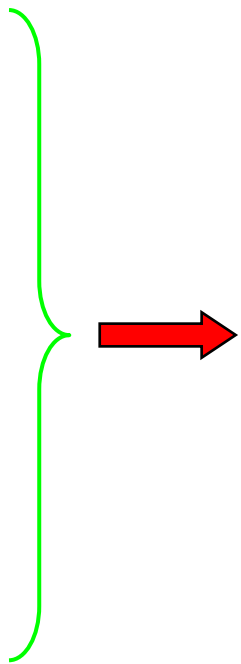
**TOEPASSING 16.6** *scheiden van kationen*

Uit (2) volgt:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]}$$

Uit (1) volgt:

$$[\text{HS}^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]}$$



$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

**TOEPASSING 16.6**     *scheiden van kationen*

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2S]}{[H^+]^2}$$

$$\text{pH} = 0,52 \Rightarrow [H^+] = 0,30 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2S] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{(8,9 \cdot 10^{-8}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-14}) \cdot 0,10}{(0,30)^2} = 9,8 \cdot 10^{-22}$$

## TOEPASSING 16.6 *scheiden van kationen*

$$1) [S^{2-}] = 9,8 \cdot 10^{-22}$$

$$2) Q_{\text{actueel}} ?$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{PbS}} &= [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = (0,050) \cdot (9,8 \cdot 10^{-22}) \\ &= 5 \cdot 10^{-23} > K_S (\text{PbS}) = 7 \cdot 10^{-29} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{FeS}} &= [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = (0,050) \cdot (9,8 \cdot 10^{-22}) \\ &= 5 \cdot 10^{-23} < K_S (\text{FeS}) = 4 \cdot 10^{-19} \end{aligned}$$

⇒ PbS slaat neer, Fe<sup>2+</sup> blijft in oplossing !

## 16.4 EVENWICHTEN MET COMPLEXE IONEN

### Complexe ionen:

- ☞ centraal kation (meestal transitie metaal, lanthanide, actinide, ...)
- ☞ covalent gebonden liganden (neutraal of negatief geladen)

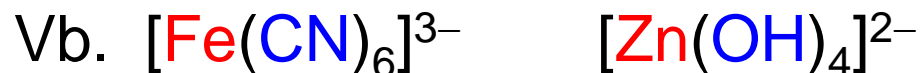


*'coördinatiegetal'*



## Complexe ionen:

- Lewis: zuur-base adduct



- In water: hydratatie





## Complexe ionen:

- Voorbeelden:

NH <sub>3</sub> -complexen:	<i>'ammine'</i>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	kleurloos
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	diepblauw
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	groen / paars

## Complexe ionen:

- Voorbeelden:

CN <sup>-</sup> -complexen:	<i>'cyano'</i>
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	kleurloos
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	kleurloos
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	geel

## Complexe ionen:

- Voorbeelden:

OH<sup>-</sup>-complexen: *'hydroxo'*

[Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> kleurloos

[Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> kleurloos

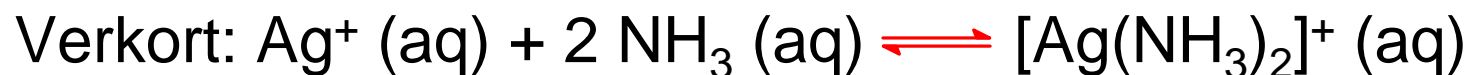
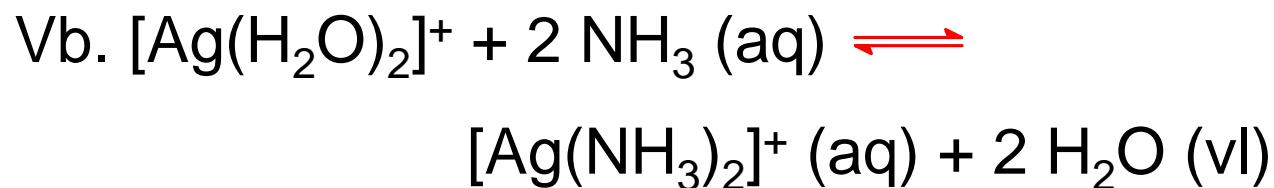
H<sub>2</sub>O-complexen *'aqua'*

in feite alle M<sup>n+</sup> (aq) ionen

+ vele andere liganden: S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, EDTA<sup>4-</sup>, ...

## Complexvorming:

Substitutie = enkelvoudige uitwisselingsreactie

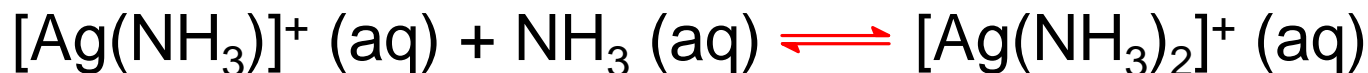


## Complexvorming:

### Stapsgewijze complexvorming:



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{'stabiliteits-constante'}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+] \cdot [\text{NH}_3]} \quad \text{'stabiliteits-constante'}$$

## Complexvorming:

### Globale complexvormingsreactie:



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7 \gg 1$$

*globale stabiliteitsconstante*

**TOEPASSING 16.7**

Bereken de evenwichtsconcentratie aan  $\text{Zn}^{2+}$  ionen wanneer 50 mL van een  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  oplossing van  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  gemengd wordt met 25 mL van een  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{NH}_3 (\text{aq})$  oplossing.

Gegeven:  $\beta_4$  van  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 7,8 \cdot 10^8$

**TOEPASSING 16.7**

Strategie:

Bereken startconcentraties ( $V_{\text{tot}} = 75 \text{ mL}$ )

$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}): c = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

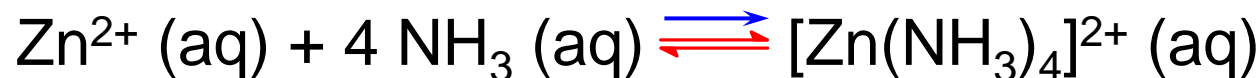
$\text{NH}_3 (\text{aq}): c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$



## TOEPASSING 16.7

Strategie:

$\beta_4 \gg 1 \Rightarrow$  reactie aflopend !



$[ ]_0$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	
$\Delta [ ]$	$-1,33 \cdot 10^{-3}$	$-4 \times 1,33 \cdot 10^{-3}$	$+1,33 \cdot 10^{-3}$
$[ ]_{\text{ev}}$	—	$4,468 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$

$\Rightarrow$  Evenwichtsinstelling vanuit  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

## TOEPASSING 16.7

Oplossing:

Evenwichtsinstelling vanuit  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  :



$[ ]_0$	$1,33 \cdot 10^{-3}$		$4,468 \cdot 10^{-2}$
$\Delta[ ]$	$-x$	$+x$	$+4x$
$[ ]_{\text{ev}}$	$1,33 \cdot 10^{-3} - x$	$x$	$4,468 \cdot 10^{-2} + 4x$

$$K = \frac{1}{\beta_4} = \frac{1}{7,8 \cdot 10^8} = 1,28 \cdot 10^{-9} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

## TOEPASSING 16.7

Oplossing:



$[ ]_0$	$1,33 \cdot 10^{-3}$		$4,468 \cdot 10^{-2}$
$\Delta[ ]$	$-x$	$+x$	$+4x$
$[ ]_{\text{ev}}$	$1,33 \cdot 10^{-3} - x$	$x$	$4,468 \cdot 10^{-2} + 4x$

$$K = 1,28 \cdot 10^{-9} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{x \cdot (4,468 \cdot 10^{-2} + \cancel{4x})^4}{(1,33 \cdot 10^{-3} - \cancel{x})}$$

$$\Rightarrow x = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

## TOEPASSING 16.7

Resultaat:

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{finaal}} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{finaal}} = 4,468 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{finaal}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

## Complexvorming verhoogt de oplosbaarheid:

Vb.  $\text{AgCl (v)} + \text{NH}_3 \text{ (aq)}$



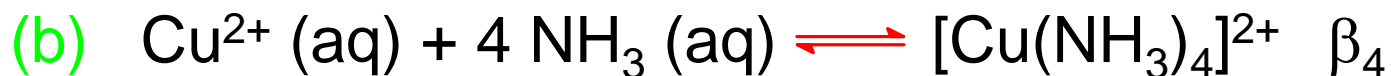
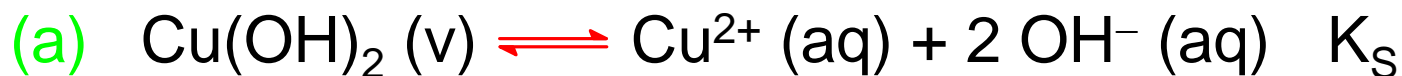
Le Châtelier:  $+ \text{NH}_3 : (b) \xrightarrow{\text{blue}} \rightleftharpoons (a) \xrightarrow{\text{blue}}$   
 $\rightleftharpoons S (\text{AgCl}) \uparrow$

$$K_S = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$$

## Complexvorming verhoogt de oplosbaarheid:

Vb.  $\text{Cu(OH)}_2 (\text{v}) + \text{NH}_3 (\text{aq})$



Le Châtelier:  $+ \text{NH}_3 : (b) \longrightarrow \Rightarrow (a) \longrightarrow$   
 $\Rightarrow S (\text{Cu(OH)}_2) \uparrow$

## TOEPASSING 16.8

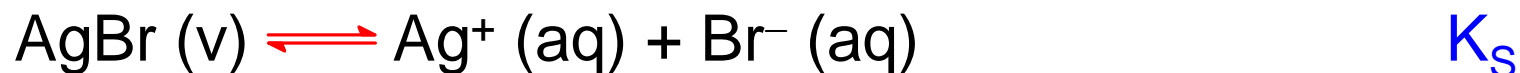
Bereken de oplosbaarheid van AgBr (v) in een 1,0 mol L<sup>-1</sup> oplossing van Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aq).

Gegeven:  $K_S$  (AgBr) =  $5,0 \cdot 10^{-13}$

$\beta_2$  van  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  =  $4,7 \cdot 10^{13}$

## TOEPASSING 16.8

Evenwichten:



Globaal:



$$K = K_S \cdot \beta_2 = \frac{[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 23,5$$



## TOEPASSING 16.8



$[ ]_0$	↓	1,0	—	—
$\Delta[ ]$	- x	- 2x	+ x	+ x
$[ ]_{ev}$	↓	1,0 - 2x	x	x

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{x^2}{(1,0 - 2x)^2} = 23,5$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1,0 - 2x} = \sqrt{23,5} \quad \Rightarrow \quad x = 0,453 \text{ mol L}^{-1}$$

## TOEPASSING 16.8

Resultaat:

$$x = [[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = [\text{Br}^-] = S(\text{AgBr}) = 0,453 \text{ mol L}^{-1}$$

Dus:

per L kan 0,453 mol AgBr (v) opgelost worden in  
1,0 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aq).

$$M(\text{AgBr}) = 187,77 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow 0,453 \text{ mol} \propto 85 \text{ g} !$$

## TOEPASSING 16.8

[Ag<sup>+</sup>] te berekenen vanuit  $K_S$  (AgBr)

of vanuit  $\beta_2$  van [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>

Vanuit  $K_S$ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_S}{[\text{Br}^-]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{0,453} = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

## TOEPASSING 16.8

[Ag<sup>+</sup>] te berekenen vanuit  $K_S$  (AgBr)

of vanuit  $\beta_2$  van [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>

Vanuit  $\beta_2$ :

$$\begin{aligned}
 [\text{Ag}^+] &= \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{\beta_2 \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{0,453}{(4,7 \cdot 10^{13}) \cdot (0,093)^2} \\
 &= 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}$$

## Complexe amfotere hydroxides

- Hydroxiden:

- ☞ weinig oplosbaar

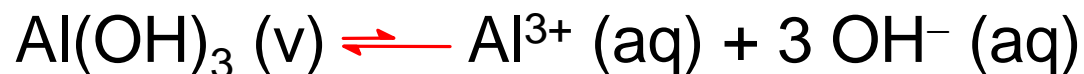
- Vb.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ...

- Uitz.:**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ...

- Amfotere hydroxiden:

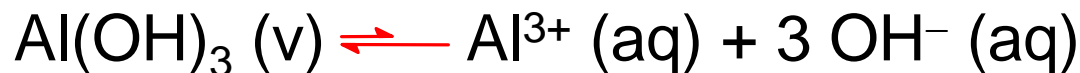
- ☞ oplosbaar door *complexvorming*  
in **basisch milieu**

- Vb.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  weinig oplosbaar

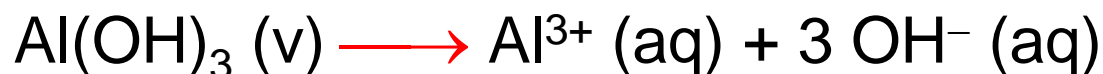


## Complexe amfotere hydroxides

Vb.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  weinig oplosbaar

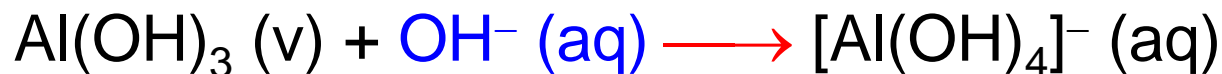


+ sterk zuur:



lost op!

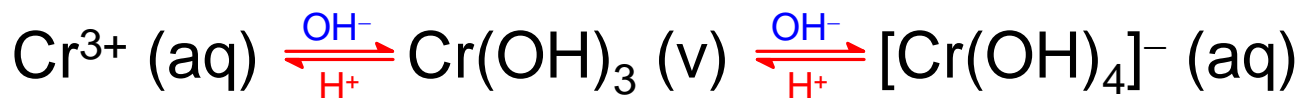
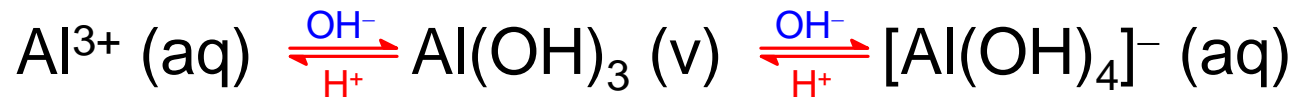
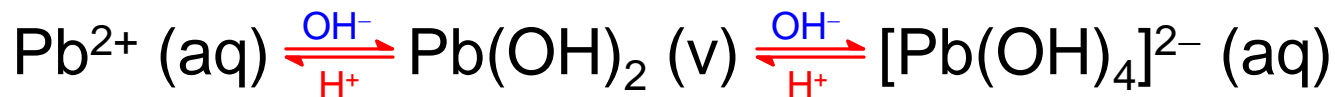
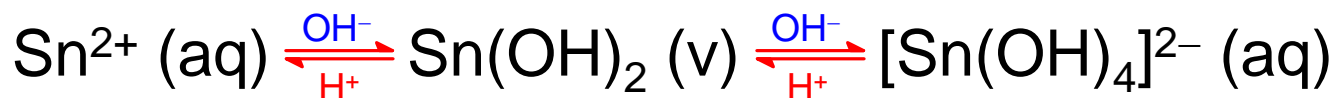
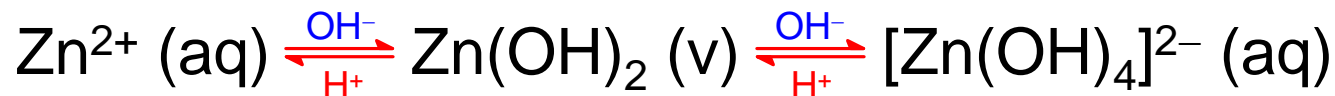
+ sterke base:



lost op!

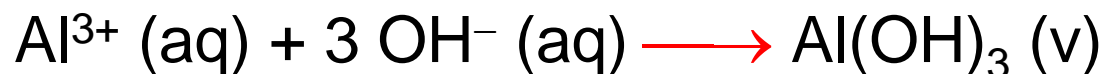
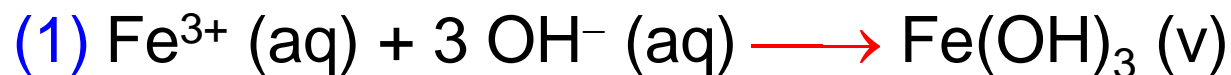
## Complexe amfotere hydroxides

Voorbeelden:

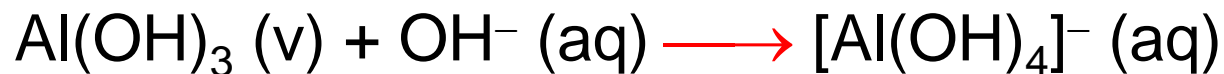


## TOEPASSING

Gegeven een waterige oplossing die  $\text{Fe}^{3+}$ -ionen en  $\text{Al}^{3+}$ -ionen bevat. Men voegt stapsgewijs  $\text{NaOH (aq)}$  toe.



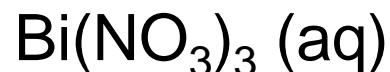
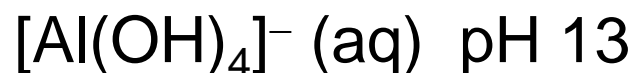
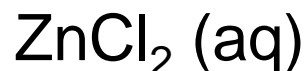
(2) Overmaat  $\text{NaOH (aq)}$ :



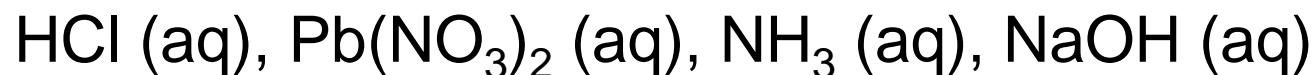


## OEFENING

Je krijgt volgende drie oplossingen (zonder label):



en volgende testreagentia:



Hoe ga je de drie oplossingen kunnen identificeren?

**OEFENING**

	+ HCl (aq)	+ Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	+ NaOH (aq)
ZnCl <sub>2</sub> (aq)				
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (aq)				
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)				

**OEFENING**

	+ HCl (aq)	+ Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	+ NaOH (aq)
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	opl.			
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (aq)	↓, opl.			
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)	opl.			

## OEFENING

	+ HCl (aq)	+ Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	+ NaOH (aq)
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	opl.	↓		
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (aq)	↓, opl.	opl.		
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)	opl.	opl.		

## OEFENING

	+ HCl (aq)	+ Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	+ NaOH (aq)
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	opl.	↓	↓, opl.	
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (aq)	↓, opl.	opl.	opl.	
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)	opl.	opl.	↓	

## OEFENING

	+ HCl (aq)	+ Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (aq)	+ NH <sub>3</sub> (aq)	+ NaOH (aq)
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	opl.	↓	↓, opl.	↓, opl.
[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (aq)	↓, opl.	opl.	opl.	opl.
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq)	opl.	opl.	↓	↓

## OEFENING

Resultaat:

- (1) +  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (aq)  $\Rightarrow$  identificatie  $\text{ZnCl}_2$  (aq)
- (2) +  $\text{NaOH}$  (aq)  $\Rightarrow$  identificatie  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (aq)  
(of +  $\text{NH}_3$  (aq))
- (3)  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (aq) blijft in oplossing  
(of identificatie via  $\text{HCl}$  (aq)).

Einde HOOFDSTUK 16