



Algemene en anorganische chemie

Prof. dr. Isabel Van Driessche

1^{ste} Bachelor Farmaceutische wetenschappen
Academiejaar 2020–2021

Illustraties & Vormgeving
Leo Bergmans

1 Atomen en moleculen: basis van biologische systemen

1.1	Chemische elementen.....	1.1
	<i>Essentiële elementen in het menselijk lichaam.....</i>	<i>1.1</i>
	<i>Biomedisch belangrijke sporenelementen.....</i>	<i>1.2</i>
1.2	Atomen, ionen en moleculen.....	1.3
1.2.1	Atomen.....	1.3
	Rutherford-Bohrmodel.....	1.3
	Golfmechanisch model.....	1.4
	Kwantummechanisch model.....	1.4
	Elektronenconfiguratie.....	1.6
	Algemene structuur van het atoom.....	1.8
	Kern of nucleus.....	1.8
	Elementaire deeltjes.....	1.8
	Isotopenucliden.....	1.8
1.2.2	Ionen en ionbinding.....	1.9
	Edelgassen.....	1.9
	Positieve mono-atomische ionen.....	1.9
	Negatieve mono-atomische ionen.....	1.11
	Ionbinding.....	1.12
	Eigenschappen van de ionverbindingen.....	1.12
	Elektrolyten.....	1.12
1.2.3	Moleculen en covalente binding.....	1.13
	Lewisvoorstelling van de covalente binding.....	1.14
	Valentiebindingstheorie.....	1.16
	Hybridorbitalen.....	1.18
	Polarisatie van covalente bindingen.....	1.22
1.3	Dipolaire binding.....	1.23
1.3.1	Coördinatiecomplexen.....	1.23
1.3.2	Geometrie van coördinatieverbindingen.....	1.25
1.3.3	<i>Complexvorming in biologische systemen.....</i>	<i>1.27</i>
1.4	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	1.30
1.5	Antwoorden en oplossingen.....	1.33

2 Intermoleculaire krachten – Gecondenseerde fasen

2.1	Types intermoleculaire krachten.....	2.1
2.1.1	Dipool-dipoolinteractiekrachten.....	2.1
2.1.2	Londonkrachten (dispersiekrachten).....	2.3
2.1.3	Waterstofbrug.....	2.3
2.2	☞ Intra- en intermoleculaire interacties in biologische macromoleculen.....	2.6
2.3	Aggregatietoestanden en hun specifieke eigenschappen.....	2.8
2.3.1	Vaste toestand.....	2.8
2.3.2	Vloeibare toestand.....	2.9
2.3.3	Gastoestand.....	2.10
	☞☞ Meting van bloeddruk.....	2.11
	☞☞ Ademhaling.....	2.12
	☞☞ Lucht en menselijke fysiologie.....	2.13
2.4	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	2.13
2.5	Antwoorden en oplossingen.....	2.15

3 De chemische reactie

3.1	Stofhoeveelheid - Terminologie.....	3.1
3.2	Chemische vergelijkingen.....	3.2
3.3	Berekeningen i.v.m. chemische vergelijkingen.....	3.3
3.4	Oxidatie- en reductiereacties (redoxreacties).....	3.4
	Oplossingsmethodes voor redoxreacties in waterig milieu.....	3.5
	Oxidatiegetalmethode.....	3.7
3.5	Chemisch evenwicht 3.7	
3.5.1	Afleiding van de evenwichtstoestand.....	3.7
3.5.2	Evenwichtsconstante K – Begrip activiteit.....	3.9
3.5.2.1	Evenwichtsconstante in termen van concentraties.....	3.9
3.5.2.2	Evenwichtsconstante in termen van drukken.....	3.9
3.5.2.3	Verband K_p - K_c	3.10
3.5.2.4	Verband reactievergelijkingen - evenwichtsconstanten.....	3.10
3.5.2.5	Interpretatie van de getalwaarde van de evenwichtsconstante.....	3.10
3.5.2.6	K , Q en de richting van een reactie.....	3.11
3.5.2.7	De evenwichtsconstante voor heterogene evenwichten.....	3.13
3.5.3	Principe van Le Chatelier.....	3.15
3.5.3.1	Concentratieveranderingen.....	3.15
3.5.3.2	Volume- en drukveranderingen.....	3.15
3.5.3.3	Invloed van de temperatuur op de ligging van het evenwicht.....	3.16
3.5.3.4	Invloed van een katalysator op de ligging van het evenwicht.....	3.17
3.6	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	3.19
3.7	Antwoorden en oplossingen.....	3.23

4 Oplossingen: oplosbaarheid en concentratie

4.1	Water als oplosmiddel.....	4.1
	☞ <i>Water: een uitzonderlijke molecule, essentieel voor het leven.....</i>	4.2
4.2	Het oplosproces.....	4.3
4.3	☞ <i>Lichaamsvocht.....</i>	4.4
4.4	Oplosbaarheid.....	4.5
	4.4.1 Oplosbaarheidsproduct K_s	4.5
	4.4.2 Oplosbaarheid S	4.5
	4.4.3 Invloed van druk en temperatuur op de oplosbaarheid.....	4.6
	4.4.4 Invloed van hydrolyse en zuurtegraad.....	4.7
	4.4.5 Invloed van complexvormers.....	4.7
	4.4.6 ☞ <i>Biomedische aspecten van de oplosbaarheid.....</i>	4.8
4.5	Concentratieuitdrukkingen.....	4.9
	4.5.1 Massaconcentratie ρ^*	4.9
	4.5.2 Massafractie w	4.9
	4.5.3 Volumefractie ϕ	4.9
	4.5.4 Stofhoeveelheidsconcentratie c	4.10
	4.5.5 Molale concentratie m	4.11
	4.5.6 Molfractie x	4.11
	4.5.7 ppm en ppb.....	4.11
4.6	☞ <i>Concentratie en giftigheid.....</i>	4.15
4.7	☞ <i>Essentiële elementen in het menselijk lichaam.....</i>	4.18
4.8	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	4.20
4.9	Antwoorden en oplossingen.....	4.26

5 Oplossingen: osmose

5.1	Begrip osmose.....	5.1
5.2	☞ <i>Iso-, hyper- en hypotonisch.....</i>	5.2
5.3	☞ <i>Het bereiden van een fysiologische oplossing.....</i>	5.4
5.4	Osmotische eigenschappen van elektrolytoplossingen – Osmolaliteit en osmolariteit.....	5.4
5.5	☞ <i>Gibbs-Donnanevenwicht: diffusie van ionen in controle van vloeistofbalans.....</i>	5.6
5.6	Colloïden of colloïdale mengsels.....	5.7
5.7	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	5.9
5.8	Antwoorden en oplossingen.....	5.9

6 Biochemische kinetiek

6.1	Reactiesnelheid voor (bio)chemische reacties.....	6.1
6.2	Invloed van de concentratie op de reactiesnelheid.....	6.2
6.3	Verandering van de concentratie met de tijd.....	6.5
	☞ <i>Halveringstijd van radioactieve isotopen.....</i>	6.8
	☞ <i>Radon: een universeel gezondheidsrisico.....</i>	6.10
6.4	Moleculaire verklaring van de reactiesnelheid.....	6.10
6.5	Invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid.....	6.14
6.6	Invloed van een katalysator op de reactiesnelheid.....	6.15
	6.6.1 Natuurlijke katalysatoren of enzymen.....	6.16
6.7	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	6.21
6.8	Antwoorden en oplossingen.....	6.24

7 Chemische reacties: energie en evenwicht

7.1	Energetische aspecten van chemische reacties: energie en warmte	7.1
7.2	Cellen zetten één type energie om in een ander type	7.1
	☞ <i>Metabolisme</i>	7.2
7.3	Calorimetrie.....	7.4
	☞ <i>De "calorie"</i>	7.4
7.4	Wet van behoud van energie.....	7.5
7.5	Enthalpie en enthalpieverandering	7.7
7.6	Berekening van enthalpieveranderingen.....	7.7
7.7	Entropie en spontaneïteit	7.10
7.8	De verandering in vrije energie bepaalt de spontaneïteit van een reactie.....	7.12
	☞ <i>Spontaneïteit in biologische systemen</i>	7.14
7.9	Vrije energie en chemisch evenwicht.....	7.16
7.10	Chemische potentiaal.....	7.18
7.11	Vrije energie en nuttige arbeid.....	7.19
	☞ <i>Nuttige arbeid</i>	7.19
7.12	☞ <i>Gekoppelde reacties – Verwezenlijken van niet-spontane reacties</i>	7.20
7.13	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	7.21
7.14	Antwoorden en oplossingen.....	7.26

8 Zuren en basen

8.1	pH (waterstofionenexponent).....	8.1
	8.1.1 Het ionenproduct van water	8.1
	☞ <i>pH van enkele vloeistoffen</i>	8.3
	☞ <i>Gevaren van zuren en basen</i>	8.4
8.2	De sterkte van Brønstedzuren en –basen	8.5
8.3	Intrinsieke zuursterkte en moleculaire structuur	8.12
	8.2.1 De zuursterkte van covalente hydriden	8.12
	8.2.2 De zuursterkte van oxozuren	8.13
8.4	De pH van sterke zuren en basen.....	8.14
8.5	De pH van zwakke zuren en basen.....	8.16
8.6	pH van mengsels van zuren en/of basen.....	8.18
	☞ <i>Maagzout</i>	8.21
8.7	pH van meerbasische zuren.....	8.21
8.8	pH van oplossingen van zouten	8.24
8.9	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	8.26
8.10	Antwoorden en oplossingen.....	8.28

9 Zuurtegraad en levende materie

9.1	Amfolyten (amfotere bestanddelen)	9.1
9.1.1	Alkali-hydrogeniumzouten van zwakke polyzuren	9.1
	<i>Fosforzuur in biologische systemen</i>	9.2
	<i>Anaëroob en aëroob metabolisme</i>	9.5
9.1.2	<i>Zuur-basegedrag van aminozuren en peptiden</i>	9.6
9.2	Bufferoplossingen.....	9.11
9.2.1	De componenten van een buffer.....	9.11
9.2.2	Werking en pH van een buffer.....	9.12
9.2.3	Controle op de bufferende werking van een buffer	9.12
9.2.4	Buffercapaciteit.....	9.14
	<i>Fysiologische buffers</i>	9.15
	<i>Koolzuur-carbonaatbuffer</i>	9.16
	<i>Acidose en alkalose</i>	9.17
9.2.5	<i>Gebruik van buffers in medische experimenten</i>	9.18
9.3	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	9.20
9.4	Antwoorden en oplossingen.....	9.21

10 Elektrochemie

10.1	Inleiding	10.1
10.2	Galvanische element - Voltacel.....	10.1
10.3	Standaardreductiepotentiaal – Elektromotorische kracht.....	10.2
10.4	Standaard elektromotorische kracht	10.4
10.5	Elektromotorische kracht, concentratie en Gibbs vrije energie.....	10.5
10.5.1	Potentiaalbetrekking van Nernst.....	10.5
10.5.2	Elektrochemisch evenwicht.....	10.6
10.5.3	Concentratiecellen.....	10.7
10.5.4	<i>Biologische concentratiecellen</i>	10.8
10.5.5	<i>Standaard reductiepotentialen in biologische systemen</i>	10.8
10.5.6	<i>Redoxpotentialen in de mitochondriën</i>	10.10
10.6	Elektroforese.....	10.10
10.6.1	Basisprincipes.....	10.10
10.6.2	Elektrische variabelen.....	10.11
10.6.3	Elektrokinetische potentiaal - zètapotentiaal.....	10.11
10.6.4	Ionensterkte	10.12
10.6.5	pH.....	10.12
10.6.6	Temperatuur en viscositeit	10.13
10.6.7	Specifieke interacties.....	10.13
10.6.8	Experimentele aspecten	10.14
10.6.9	Enkele elektroforesemethoden.....	10.15
10.7	Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken.....	10.16
10.8	Antwoorden en oplossingen.....	10.20

3.1 Stofhoeveelheid - Terminologie

In de microschaal (schaal van atomen en moleculen) wordt de massa uitgedrukt in een aangepaste eenheid: de atoommassa-eenheid u (zie hoger $1 \text{ u} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$).

De massa van nucliden, atomen, moleculen, ionen en formule-eenheden kan dan ook in deze schaal weergegeven worden.

Nuclidemassa	Atoommassa	Molecuulmassa	Ionmassa	Formulemassa
massa van één nuclide	massa van één atoom ¹ (zie Periodiek Systeem)	massa van één molecule = som van de atoommassa's van alle atomen in de molecule	massa van een ion = massa van het ongeladen deeltje	massa van een formule-eenheid = som van de ionmassa's
$m_{35,17\text{Cl}} = 34,97 \text{ u}$	$m_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ u}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ = $15,9994 \text{ u} + 2 \cdot (1,0079 \text{ u})$ = $18,0152 \text{ u}$	$m_{\text{Na}^+} = 22,99 \text{ u}$	m_{NaCl} = $22,99 \text{ u} + 35,45 \text{ u}$ = $58,44 \text{ u}$

Atomen en moleculen ($\approx 10^{-24} \text{ g}$) zijn op onze schaal evenwel niet waarneembaar. Alleen grote hoeveelheden ervan zijn waarneembaar, bijv. $12 \text{ g } ^{12}\text{C}$ is waarneembaar. Vandaar dat men gezocht heeft naar een aan ons waarnemingsvermogen aangepaste stofhoeveelheid.

Stofhoeveelheid = aantal gelijksoortige eenheden waaruit ze is opgebouwd.

Een mol stof is een hoeveelheid van die stof die evenveel eenheden bevat als er atomen zijn in 12,000 g ^{12}C .

Dit aantal, het getal van Avogadro, werd experimenteel bepaald: $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23}$.

Door deze specifieke keuze voor de eenheid van hoeveelheid stof bevat elke stof met een massa (uitgedrukt in gram) gelijk aan de getalwaarde van de atoommassa, molecuulmassa, ionmassa of formulemassa (uitgedrukt in u) evenveel entiteiten, n.l. het getal van Avogadro.

Deze keuze voor de hoeveelheid van een stof is dus als volgt op te vatten:

2 deeltjes per paar

12 deeltjes per dozijn

$6,02205 \cdot 10^{23}$ deeltjes per mol

Voorbeelden

1 mol ^{12}C -atomen is $6,02205 \cdot 10^{23}$ ^{12}C -atomen

1 mol F_2 -moleculen is $6,02205 \cdot 10^{23}$ F_2 -moleculen

1 mol I^- -ionen is $6,02205 \cdot 10^{23}$ I^- -ionen

1 mol elektronen is $6,02205 \cdot 10^{23}$ elektronen

¹ Het "gewogen" gemiddelde van de nuclidemassa's van de in de natuur voorkomende isotopen (zie § 2.7)

Molaire massa (molmassa) M
 = de massa van 1 mol van een bestanddeel, uitgedrukt in gram

Voorbeelden

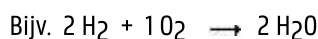
Nuclide	$^{12}_6\text{C}$	$m_{^{12}_6\text{C}} = 12,000 \text{ u}$	$M_{^{12}_6\text{C}} = 12,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Atoom	C	$m_{\text{C}} = 12,011 \text{ u}^2$	$M_{\text{C}} = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Atoom	H	$m_{\text{H}} = 1,0079 \text{ u}^2$	$M_{\text{H}} = 1,0079 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Molecule	H_2	$m_{\text{H}_2} = 2,0158 \text{ u}$	$M_{\text{H}_2} = 2,0158 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Formule-eenheid	LiCl	$m_{\text{LiCl}} = 42,394 \text{ u}$	$M_{\text{LiCl}} = 42,394 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

3

3

3.2 Chemische vergelijkingen

De chemische vergelijking (reactievergelijking) geeft het stoichiometrisch (= mathematisch-chemisch) verband weer tussen **uitgangsstoffen/reagerende stoffen** (links van het reactieteken) en **reactieproducten** (rechts van het reactieteken). De chemische vergelijking zegt dus niets over de manier waarop de reactie gebeurt, of ze m.a.w. al dan niet in meerdere stappen gebeurt.



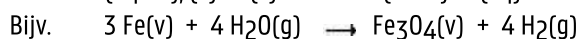
De **voorgetallen** of **coëfficiënten** duiden aan hoeveel entiteiten van elk bestanddeel er moeten genomen worden om de reactie in evenwicht te brengen, d.w.z. opdat het aantal van elk atoom links van het reactieteken gelijk zou zijn aan dit rechts van het reactieteken.

Een chemische vergelijking zoals voorgaande draagt dus volgende informatie met zich:

2 2 moleculen 2 mol 2 x 2 g	H_2	+	1 1 molecule 1 mol 1 x 32 g	O_2	\rightarrow	2 2 moleculen 2 mol 2 x 18 g	H_2O
36 g uitgangsstoffen						36 g reactieproducten	

Deze informatie geeft de stoichiometrie van een reactievergelijking en vormt de basis voor stoichiometrische berekeningen (zie verder).

Indien het belangrijk is worden ook de fysische toestanden van de producten weergegeven: (g) voor gas,(vl) of (l) voor vloeistof (liquid), (v) of (s) voor vast (solid) en(aq) voor waterige oplossing.



² Het "gewogen" gemiddelde van de nuclidemassa's van de in de natuur voorkomende isotopen (zie § 2.7)

³ Vroeger werd de massa, een mol en de molmassa soms gespecificeerd naar de aard van de beschouwde bestanddelen: atoomgewicht, gramatoom, gramatoommassa; molecuulgewicht, grammolecule, grammolecuulmassa, formulegewicht, gramformule, gramformulemassa; equivalentgewicht, gramequivalent, enz. Dit wordt tegenwoordig echter afgeraden.

Soms gebruikt men ook: Relatieve atoommassa (A_r), relatieve molecuulmassa (M_r), enz.. Dit zijn dan dimensieloze grootheden met dezelfde getalwaarde als de molmassa van de bewuste deeltjes.

3.3 Berekeningen i.v.m. chemische vergelijkingen

Aangezien de voorgetallen uit de reactievergelijking de molverhouding uitdrukken waarin de producten met elkaar reageren of gevormd worden, moet:

- de hoeveelheid van een bestanddeel in het probleem eerst worden uitgedrukt in mol,
- uit de stoichiometrie en de gegeven stofhoeveelheid, de stofhoeveelheid van het gezochte bestanddeel berekend worden,
- en tenslotte de gevonden stofhoeveelheid worden omgezet in de gevraagde grootheid.

Voorbeeld

Reactie:



Hoeveel g HCl is nodig om 25,0 g MnO₂ om te zetten en hoeveel g Cl₂ wordt gevormd?

Oplossing

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{25,0 \text{ g}}{86,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,288 \text{ mol}$$

Uit de reactievergelijking volgt:

1 mol MnO₂ vergt 4 mol HCl

0,288 mol MnO₂ vergt $4 \cdot 0,288 = 1,152$ mol HCl

$$1,152 \text{ mol} \cdot 36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 42,0 \text{ g HCl}$$

1 mol MnO₂ levert 1 mol Cl₂

0,288 mol MnO₂ levert 0,288 mol Cl₂

$$0,288 \text{ mol} \cdot 71,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{20,4 \text{ g Cl}_2}$$

In sommige probleemstellingen worden uitgangsstoffen bij elkaar gevoegd waarvan de molverhouding niet overeenstemt met de coëfficiënten uit de reactievergelijking. In dit geval zal dit reagens dat, rekening houdend met de stoichiometrie, in de kleinste mate aanwezig is, het **beperkend reagens** zijn.

Voorbeeld

Hoeveel H₂ kan theoretisch bereid worden uit 4,00 mol Fe en 5,00 mol H₂O?

**Oplossing**

mol	Fe(v)	H ₂ O(g)	Fe ₃ O ₄ (v)	H ₂ (g)
Begin	4,00	5,00	0	0
Δ	-4,00	$-4,00 \cdot \frac{4}{3} = -5,33$	$+4,00 \cdot \frac{1}{3} = +1,33$	$+4,00 \cdot \frac{4}{3} = +5,33$
Onmogelijk: er is maar 5,00 mol H ₂ O(g)				
Δ	$-5,00 \cdot \frac{3}{4} = -3,75$	-5,00	$+5,00 \cdot \frac{1}{4} = +1,25$	$+5,00 \cdot \frac{4}{4} = +5,00$
Eind	0,25	0	1,25	5,00

Er kan dus 5,00 mol H₂ bereid worden uit 4,00 mol Fe en 5,00 mol H₂O.

3

3.4 Oxidatie-reductiereacties (redoxreacties)

Bij redoxreacties ondergaan bepaalde atomen in verbindingen een verandering in oxidatiegetal en worden elektronen van één reagens naar een ander reagens getransfereerd.

Behalve uit de lewisstructuur (zie verder, hoofdstuk 9) kan een oxidatiegetal eenvoudigheidshalve ook via de volgende regels afgeleid worden:

	Oxidatiegetal	
Monoatomische ionen	= lading	
	Cu ²⁺ : +II	
Som van de oxidatiegetallen	= totale lading van het geheel	
	H ₂ O: H ^{+I} , O ^{-II} : 2x(+I) + 1x(-II) = 0 ClO ₄ ⁻ : Cl ^{+VII} , O ^{-II} : 1x(+VII) + 4x(-II) = -1	
In enkelvoudige stoffen	oxidatiegetal = 0	
	Na ⁰ , Cl ₂ ⁰ , P ₄ ⁰ , O ₂ ⁰	
In verbindingen	F: -I	
	H: +I	Metaalhydriden zoals CaH ₂ : -I
	O: -II	Peroxiden zoals H ₂ O ₂ : -I

		Superoxiden zoals NaO ₂ : -1/2
		OF ₂ : +II
Verbindingen van twee metalen	Meest elektronegatieve element: negatief oxidatiegetal Minst elektronegatieve element: positief oxidatiegetal	

Een redoxreactie kan altijd opgedeeld worden in twee halfreacties: een oxidatiereactie en een reductiereactie.

**Bij een oxidatiereactie stijgt het oxidatiegetal.
Bij een reductiereactie daalt het oxidatiegetal.**

Hierbij wordt het reagens dat de elektronen opneemt **oxidans/oxidator** genoemd en het reagens dat de elektronen afgeeft **reductans/reductor**.

3

Oplossingsmethode voor redoxreacties in waterig milieu

1 Schrijf de essentiële begin- en eindproducten van elke deelreactie op (eventueel rekening houdend met elektrolytische dissociatie in waterige oplossing). Balanceer de atomen die veranderen van oxidatiegetal.

2 Balanceer de O- en H-atomen in elke reactie.

Redoxreacties in zuur midden	Redoxreacties in basisch midden
Waar O tekort is: voeg evenveel H ₂ O toe Waar H tekort is: voeg evenveel H ⁺ toe	Waar O tekort is: voeg evenveel H ₂ O toe Waar H tekort is: voeg evenveel H ₂ O toe en aan de andere kant evenveel OH ⁻ toe.

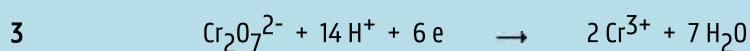
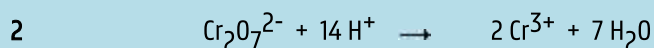
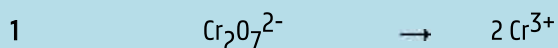
3 Balanceer de ladingen: waar negatieve ladingen tekort zijn, voeg evenveel elektronen toe.

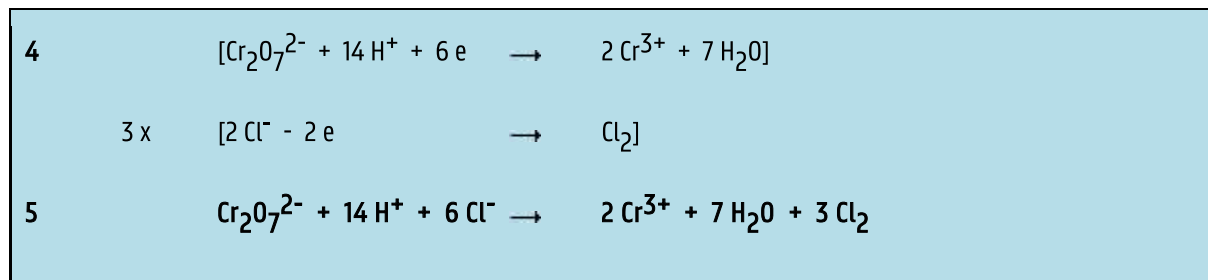
4 Vermenigvuldig elke deelreactie zodanig dat het totaal aantal uitgewisselde elektronen in elke deelreactie gelijk wordt.

5 Sommeer beide deelreacties tot de totaalreactie en vereenvoudig desnoods de voorgetallen.

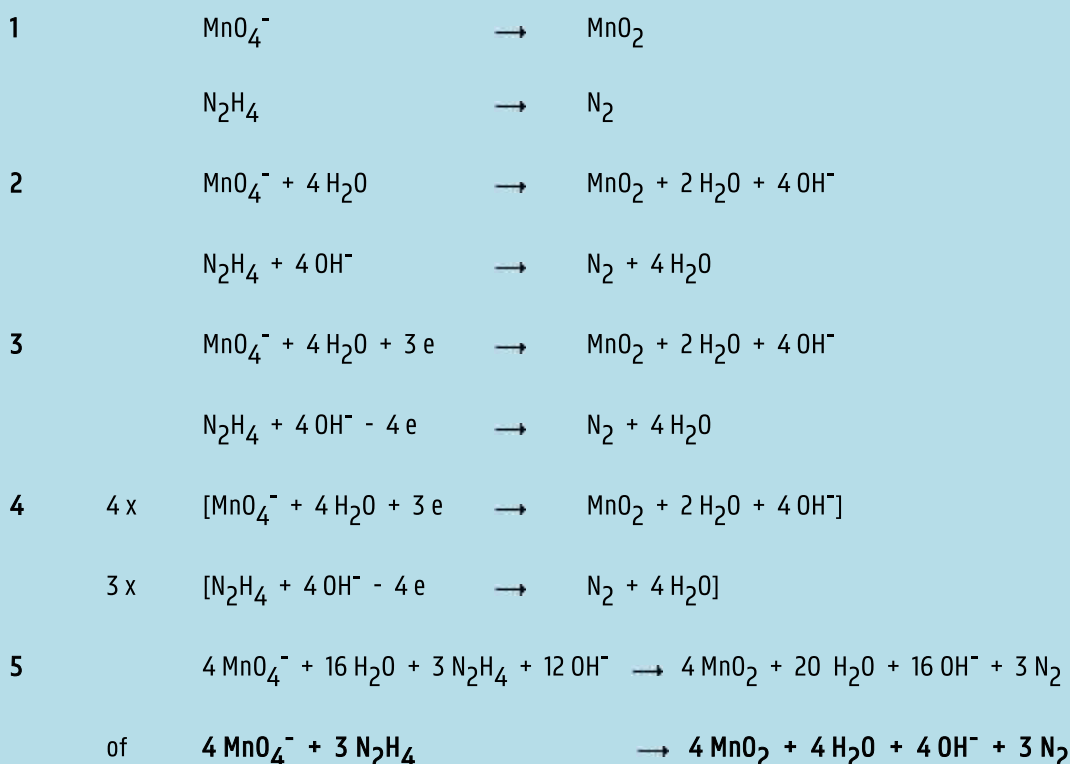
Toepassing

K₂Cr₂O₇(aq) met HCl(aq) (**zuur midden**) geeft: CrCl₃, Cl₂ en KCl.



**Toepassing****3**

$\text{KMnO}_4(\text{aq})$ met $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq})$ in **basisch midden** geeft MnO_2 en N_2

**Oxidatiegetalmethode**

Sommige redoxreacties verlopen niet in oplossing. De oxidatiegetalmethode biedt dan de mogelijkheid om de reactiecoëfficiënten te vinden van de componenten in de reactievergelijking.

Voorbeeld

Voor een reactie verlopende in de gasfase: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Het in balans brengen van deze reactie verloopt in drie stappen.

1 Bepalen van de oxidatiegetallen en oxidatie en reductie toewijzen.



Dus: oxidatie: $\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}} \rightarrow \text{S}^0$

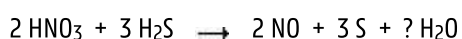
Reductie: $\text{HN}^{+\text{V}}\text{O}_3 \rightarrow \text{N}^{+\text{II}}\text{O}$

2 Invullen van de voorgetallen zodat de totale toename van de oxidatiegetallen in de reductie precies gecompenseerd wordt door de totale afname van de oxidatiegetallen in de oxidatie.

N: verlaging van +V \rightarrow +II, dus -3

S: verhoging van -II \rightarrow 0, dus +2

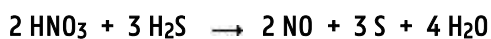
Kleinste gemeen veelvoud van 2 en 3 is 6, dus



3

3 De balans vervolledigen voor de resterende reactiecomponenten, hier H_2O .

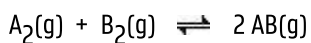
Links zijn 8 H aanwezig, dus indien we rechts zelfde aantal willen bekomen, geeft dit:



3.5 Chemisch evenwicht

3.5.1 Afleiding van de evenwichtstoestand

Beschouwen we de reactie:



Stel dat de reactie in beide richtingen zou verlopen in een éénstapsmechanisme en dat

$$\text{bij } t=0 \quad [\text{A}_2] = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{B}_2] = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{AB}] = 0,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

dan is voor de voorwaartse reactie: $v_f = k_f \cdot [\text{A}_2] \cdot [\text{B}_2] > 0$

en voor de terugwaartse reactie: $v_r = k_r \cdot [\text{AB}]^2 = 0$

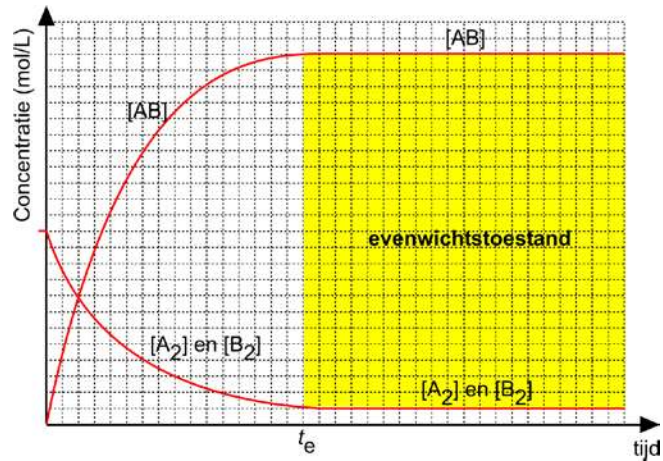
Na verloop van tijd daalt $[A_2]$ en $[B_2]$ en stijgt $[AB]$, waardoor v_f alsmäär afneemt en v_r alsmäär toeneemt, en het concentratiequotiënt $Q = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$ alsmäär verandert (stijgt).

Op een bepaald ogenblik is $v_f = v_r$

of $k_f \cdot [A_2] \cdot [B_2] = k_r [AB]^2$

3

Dit is de zogenaamde dynamische evenwichtstoestand: macroscopisch gezien blijven de concentraties aan uitgangsstoffen en reactieproducten constant:



Afb. 1 Concentratieverandering van reagentia en reactieproducten met de tijd

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB]_{ev}^2}{[A_2]_{ev} \cdot [B_2]_{ev}} = Q_{ev}$$

Elk reactiemengsel streeft naar een evenwichtstoestand waar het concentratiequotiënt Q een welbepaalde waarde bereikt, Q_{ev} , die men de evenwichtsconstante K noemt.

Voor de reactie $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ geldt bij evenwicht: $K_c = \frac{[C]_{ev}^c \cdot [D]_{ev}^d}{[A]_{ev}^a \cdot [B]_{ev}^b} = Q_{ev}$

Voor de omgekeerde reactie $cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$ geldt bij evenwicht: $K'_c = \frac{[A]_{ev}^a \cdot [B]_{ev}^b}{[C]_{ev}^c \cdot [D]_{ev}^d} = \frac{1}{K_c}$

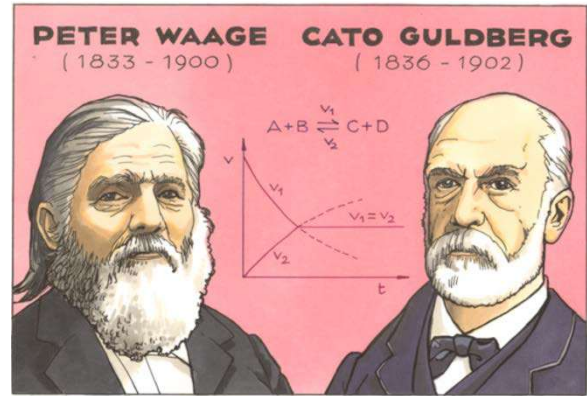
3.5.2 De evenwichtsconstante, K - Begrip

Activiteit (Guldberg en Waage, 1864)

Om correct te zijn zou men in vorig voorbeeld de concentraties van de reagentia in feite moeten vervangen door de overeenstemmende activiteiten:

$$a = \gamma \frac{[\dots]}{c_0} = \gamma \frac{[\dots] \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = Q_{\text{ev}}, \quad \text{waardoor de}$$

thermodynamische evenwichtsconstante in feite luidt:



Noorwegen

Guldberg is wiskundige, zijn zwager Waage chemicus. Ze vinden een verband tussen de concentraties van de reagerende stoffen en de reactieproducten bij in evenwicht verkerende omkeerbare reacties. Hun 'wet' wordt ook de wet van de massawerking genoemd.

3

$$K = \frac{(a_{\text{AB}})_{\text{ev}}^2}{(a_{\text{A}_2})_{\text{ev}} \cdot (a_{\text{B}_2})_{\text{ev}}} = \frac{\gamma_{\text{AB}}^2}{\gamma_{\text{A}_2} \cdot \gamma_{\text{B}_2}} \cdot \frac{\left(\frac{[\text{AB}]}{1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2}{\left(\frac{[\text{A}_2]}{1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot \left(\frac{[\text{B}_2]}{1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)} = K_c \cdot \frac{\gamma_{\text{AB}}^2}{\gamma_{\text{A}_2} \cdot \gamma_{\text{B}_2}}$$

Als we in vorig voorbeeld veronderstellen dat we in verdunde toestand werken zodat de activiteitscoëfficiënten $\gamma = 1$, mogen we ook aannemen dat in de concentratieschaal $a = \frac{[\dots]}{c_0}$ (zie hoger) zodat $K = K_c$ en zodat K_c in feite dimensieloos

is. De gekozen standaardtoestand wordt daarbij vermeld (bijv. $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ of $1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$, of in de drukschaal: 1 bar).

3.5.2.1 De evenwichtsconstante in termen van concentraties: K_c



kan men de evenwichtsconstante K_c weergeven in de concentratieschaal:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{ev}}^2 \cdot [\text{O}_2]_{\text{ev}}}{[\text{SO}_3]_{\text{ev}}^2} = 0,027 \quad (\text{bij } 1100\text{K})$$

3.5.2.2 De evenwichtsconstante in termen van drukken: K_p

Dezelfde evenwichtstoestand kan men weergeven met een evenwichtsconstante waarbij de activiteiten weergegeven zijn in drukken:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^{\text{ev} 2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\text{ev}}}{P_{\text{SO}_3}^{\text{ev} 2}} = 2,47 \quad (\text{bij } 1100\text{K})$$

Aangezien uit de gaswet volgt dat $P = \frac{n}{V} \cdot RT = [\dots] \cdot RT$ waarbij $\frac{n}{V}$ de concentratie voorstelt, geldt:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^{\text{ev}^2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\text{ev}}}{P_{\text{SO}_3}^{\text{ev}^2}} = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{ev}}^2 \cdot [\text{O}_2]_{\text{ev}} \cdot (RT)^2 \cdot (RT)}{[\text{SO}_3]_{\text{ev}}^2 \cdot (RT)^2} = K_c \cdot RT$$

$$K_p = K_c \cdot RT = 0,027 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot 0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 1100\text{K} = 2,47(\text{bar})$$

3.5.2.3 Verband K_p - K_c

3

In het algemeen geldt voor reacties in de gasfase:



$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n(g)}$$

$\Delta n(g)$ = de toename van het aantal mol gas = $(c + d) - (a + b)$

3.5.2.4 Verband reactievergelijkingen - evenwichtsconstanten

Tussen reactievergelijkingen bestaat eenzelfde verband als tussen de logaritme van de desbetreffende evenwichtsconstanten.

Voorbeeld



$$c = a + b \Rightarrow \log K_c = \log K_a + \log K_b \text{ of } \ln K_c = \ln K_a + \ln K_b$$

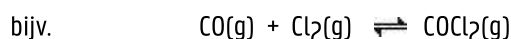
Ander voorbeeld

$$\text{Stel dat} \quad c = 2 \times a - 3 \times b$$

$$\text{dan is} \quad \log K_c = 2 \log K_a - 3 \log K_b \text{ of } \ln K_c = 2 \ln K_a - 3 \ln K_b$$

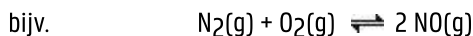
3.5.2.5 Interpretatie van de getalwaarde van de evenwichtsconstante

Indien K zeer groot is duidt dit op een evenwicht dat ver naar rechts ligt, in het limietgeval op een aflopende reactie:



Bij 100°C is
$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_{\text{ev}}}{[\text{CO}]_{\text{ev}} \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{ev}}} = 4,6 \cdot 10^{+9} : \text{aflopend}$$

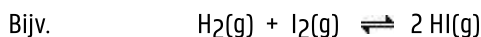
Indien K zeer klein is duidt dit op een evenwicht dat ver naar links ligt, in het limietgeval op een reactie die niet doorgaat:



Bij 2000°C is
$$K_c = \frac{[\text{NO}]_{\text{ev}}^2}{[\text{N}_2]_{\text{ev}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{ev}}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$$

Indien K noch zeer groot, noch zeer klein is hebben we te doen met een reactie die leidt tot een merkbaar evenwicht tussen uitgangsstoffen en reactieproducten.

3



Bij 425°C is
$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{\text{ev}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{ev}} \cdot [\text{I}_2]_{\text{ev}}} = 54,8$$

3.5.2.6 K , Q en de richting van een reactie

Door vergelijking van $K = Q_{\text{ev}}$ en Q_{actueel} kan de richting waarin een reactie verloopt voorspeld worden.

Voorbeeld



Bij 250°C is $K_c = 0,0415$

Als we in een vat van 2,00 L samenbrengen: 0,200 mol PCl_5 , 0,200 mol PCl_3 en 0,200 mol Cl_2 , in welke richting verloopt de reactie dan?

Oplossing

Het actuele concentratiequotiënt Q is:

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,100 \cdot 0,100}{0,100} = 0,100$$

Bij evenwicht is
$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_{\text{ev}} \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{ev}}}{[\text{PCl}_5]_{\text{ev}}} = 0,0415$$

Daaruit volgt dat $Q > K_c$, dus moet, om het evenwicht te bereiken, de teller afnemen en de noemer toenemen, of m.a.w. de reactie naar links doorgaan.

$Q < K \Rightarrow$ reactie naar rechts

$Q > K \Rightarrow$ reactie naar links

$Q = K \Rightarrow$ evenwichtstoestand

Toepassing

Voor $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ geldt bij 750°C : $K_c = 0,771$. Als bij deze temperatuur $0,0050 \text{ mol H}_2$, $0,0100 \text{ mol CO}_2$, $0,0150 \text{ mol H}_2\text{O}$ en $0,0200 \text{ mol CO}$ samengebracht worden in een vat van $0,500 \text{ L}$, wat is na evenwichtinstelling de concentratie van elk bestanddeel in dat vat?

Oplossing

	H_2	CO_2	H_2O	CO
Begintoestand	$\frac{0,0050 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} =$ $0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\frac{0,0100 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} =$ $0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\frac{0,0150 \text{ mol}}{0,50 \text{ L}} =$ $0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\frac{0,0200 \text{ mol}}{0,50 \text{ L}} =$ $0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

In de begintoestand is dus $Q = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{0,0300 \cdot 0,0400}{0,0100 \cdot 0,0200} = 6$. Aangezien $Q > K_c$ treedt reactie op naar links.

Daardoor nemen de concentraties van H_2O en CO af met $x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en stijgen de concentraties aan H_2 en CO_2 in dezelfde mate, zodat bij evenwicht geldt:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
Begintoestand	$0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,0400 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Δ	$+x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$+x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$-x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$-x \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Evenwicht	$(0,0100 + x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0200 + x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0300 - x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$(0,0400 - x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}} \cdot [\text{CO}]_{\text{ev}}}{[\text{H}_2]_{\text{ev}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{ev}}} = \frac{(0,0300 - x) \cdot (0,0400 - x)}{(0,0100 + x) \cdot (0,0200 + x)} = 0,771$$

$$0,229 x^2 - 0,09313 x + 0,0010458 = 0$$

Oplossen van deze vierkantsvergelijking levert twee oplossingen: $x = 0,395 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en $x = 0,01156 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Vermits x kleiner moet zijn dan $0,0300 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, is enkel de tweede oplossing chemisch aanvaardbaar.

	H_2	CO_2	H_2O	CO
Evenwicht	$0,02156 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,03156 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,01844 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$0,02844 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

3

3.5.2.7 De evenwichtsconstante voor heterogene evenwichten

Evenwichtstoestanden waarbij bestanddelen in meerdere fasen voorkomen noemt men heterogene evenwichten.



Bij dit evenwicht zijn 3 fasen en 3 componenten betrokken:

de component CaCO_3 in de vaste fase CaCO_3 ,

de component CaO in de andere vaste fase CaO ,

de component CO_2 in de gasfase.

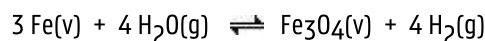
De activiteit van CaO in de vaste fase CaO is gelijk aan 1 ($[\text{CaO}(\text{v})]$ /concentratie van $\text{CaO}(\text{v})$ in de standaardtoestand = 1, want de standaardtoestand is zuiver $\text{CaO}(\text{v})$). Hetzelfde geldt voor $\text{CaCO}_3(\text{v})$.

3

Voor dit heterogeen evenwicht geldt:

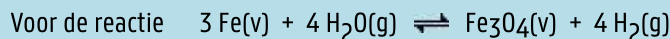
$$K_c = [\text{CO}_2]_{\text{ev}} \quad \text{en} \quad K_p = p_{\text{CO}_2}^{\text{ev}}$$

Zo geldt voor het heterogeen evenwicht:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ev}}^4}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}}^4} \quad \text{en} \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{ev}4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ev}4}}$$

Toepassing



bedraagt bij 900 °C $K_c = 5,1$. Als 0,050 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en 1,00 mol ijzer geplaatst worden in een vat van 1,000 L bij 900 °C, wat zijn na evenwichtinstelling de concentraties van $\text{H}_2(\text{g})$ en $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en hoeveel gram Fe_3O_4 is dan gevormd?

Oplossing



	Fe(v)	H ₂ O(g)	Fe ₃ O ₄ (v)	H ₂ (g)
Begintoestand	1,00 mol	0,050 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0 mol	0 mol
Δ	- 3x mol	- 4x $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	+ x mol	+ 4x $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Evenwicht	(1,00 - 3x) mol	(0,050 - 4x) $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	x mol	4x $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Bij evenwicht geldt:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]_{\text{ev}}^4}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ev}}^4} = \frac{(4x)^4}{(0,050 - 4x)^4} = 5,1$$

$$\Rightarrow \frac{(4x)}{(0,050 - 4x)} = \sqrt[4]{5,1} = 1,50 \Rightarrow 4x = 0,075 - 6x \Rightarrow x = 0,0075$$

	Fe(v)	H ₂ O(g)	Fe ₃ O ₄ (v)	H ₂ (g)
Evenwicht		0,020 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,0075 mol ↓ x 231,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ 1,74 g	0,030 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

3 Besluit

In de uitdrukking voor K staan de activiteiten van de reactieproducten in de teller, deze van de uitgangsstoffen in de noemer, elk verheven tot de exponent gelijk aan de coëfficiënt in de reactievergelijking.

De activiteiten van vaste producten en vloeistoffen (bijv. oplosmiddelen) worden in de uitdrukking weggelaten (activiteit gelijk aan 1).

Voor een bepaald evenwicht is de waarde van K constant! K varieert alleen met de temperatuur.

De grootte van K geeft een aanduiding over de ligging van het evenwicht:

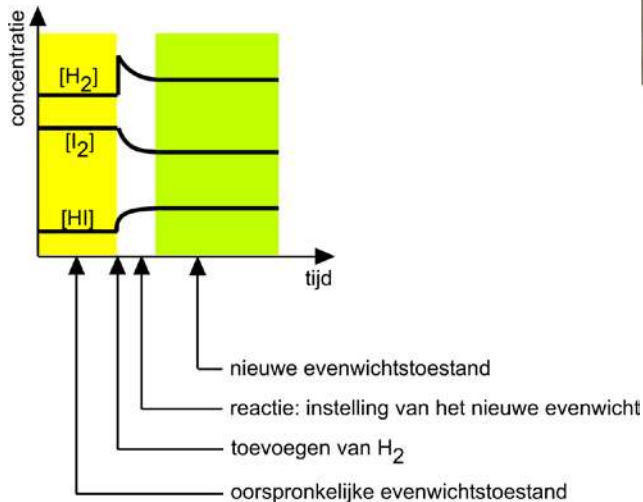
- rechts als K groot is,
- links als K klein is,
- merkbaar evenwicht als K intermediair is.

In verdunde omstandigheden is $\gamma = 1$ zodat we de getalwaarden van de concentraties (K_c - mol/L) of partieldrukken (K_p - bar) mogen invullen.

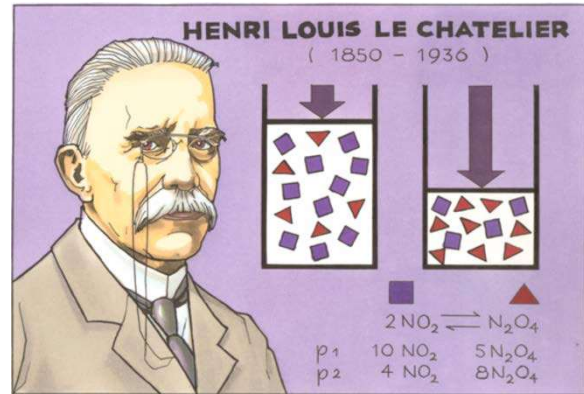
3.5.3 Het principe van Le Chatelier

Een systeem in evenwicht waarop een invloed van buitenaf wordt uitgeoefend reageert zo dat het die invloed zal tegenwerken ter bereiking van een nieuw evenwicht.

3.5.3.1 Concentratieveranderingen



Afb. 2 Principe van Le Chatelier - Invloed van het van buitenaf toevoegen van reagens: herinstelling van het evenwicht zodat het systeem streeft naar een afname van het toegevoegde reagens.

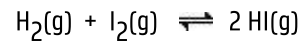


Frankrijk

Hij bepaalt de warmtecapaciteit van gassen en silicaten. Hij verklaart de invloed van uitwendige factoren (druk, temperatuur) en de concentratie op het evenwicht van een chemische reactie (beginsel van de kleinste dwang).

3

Indien we aan een evenwichtsmengsel:



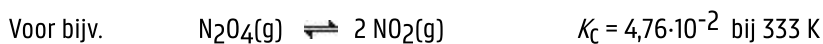
een extra hoeveelheid H_2 toevoegen zal, volgens Le Chatelier, het systeem zo reageren dat de $[\text{H}_2]$ afneemt. Dit kan alleen door reactie naar rechts, om zo een nieuwe evenwichtstoestand te bereiken waarbij opnieuw aan de evenwichtsvoorwaarde voldaan is.

Omgekeerd kan ook het wegnemen van een van de reactieproducten een merkbaar reversibel evenwicht volledig aflopend maken:



Door afzuigen van het gevormde $\text{CO}_2(\text{g})$ kan deze in se reversibele reactie compleet aflopend gemaakt worden.

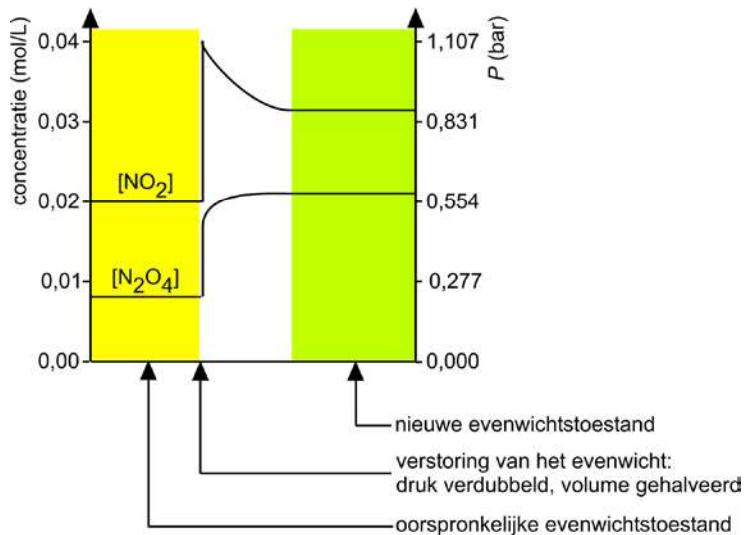
3.5.3.2 Druk- en volumeveranderingen



Daar in het rechterlid het aantal gasmoleculen groter is dan in het linkerlid, zal een uitwendige drukverhoging (of volumeafname) volgens Le Chatelier een inwendige drukverlaging bij het systeem opwekken, wat kan door de reactie naar links te laten opgaan.

V = 2 L						V = 1 L					
$n_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,0166	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	0,0083	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,231	$n_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,0208	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	0,0208	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	0,575
n_{NO_2}	0,0400	$[\text{NO}_2]$	0,0200	P_{NO_2}	0,554	n_{NO_2}	0,0315	$[\text{NO}_2]$	0,0315	P_{NO_2}	0,871
n_{tot}	0,0566	[tot]	0,0283	P_{tot}	0,785	n_{tot}	0,0523	[tot]	0,0523	P_{tot}	1,446

3



$$T = 333\text{K}$$

$$K_C = 4,76 \cdot 10^{-2}$$

$$K_P = 1,32$$

Verstoring:

$$P_{\text{ext}} \times 2$$

$$V / 2$$

Voor sommige reacties is $\Delta n(g) = 0$ en heeft

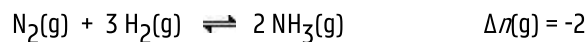
de drukverandering geen invloed op de ligging van het evenwicht.



Voor systemen waar uitsluitend vaste stoffen of vloeistoffen bij betrokken zijn is het effect van de druk uiteraard gering en meestal te verwaarlozen.

Voor evenwichten waar gassen bij betrokken zijn is de invloed van de druk veel groter en is dan ook van groot belang om de voorwaarden te bepalen waarin de productie van een bestanddeel optimaal verloopt.

Zo zal de productie van NH_3 :

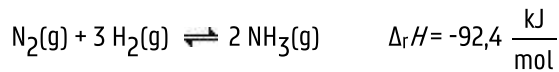


bevorderd worden bij hoge druk.

3.5.3.3 Invloed van de temperatuur op de ligging van het evenwicht

De temperatuursinvloed wordt bepaald door het warmte-effect dat aan de reactie gekoppeld is.

Bij exotherme reacties zal bij temperatuurverhoging het reactie-evenwicht naar links verschuiven.

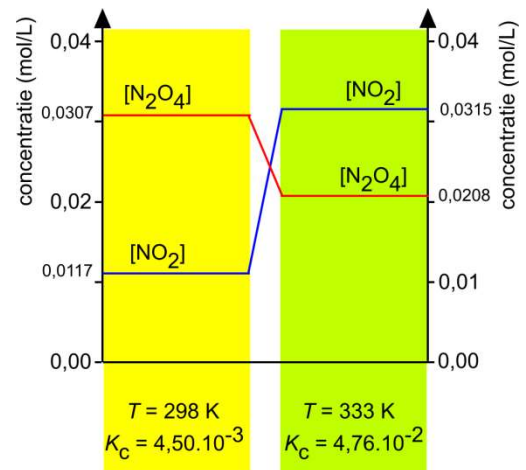


De voorwaartse reactie produceert warmte. Als bijgevolg van buitenaf warmte aan het systeem toegevoegd wordt (waardoor de temperatuur stijgt) zal het systeem daarop reageren door die warmte weg te werken, wat kan door de reactie naar links te laten opgaan.

Bij endotherme reacties zal temperatuursverhoging het evenwicht naar rechts verschuiven:



Let wel: ook de evenwichtsconstante is op dezelfde manier van de temperatuur afhankelijk (zie verder hoofdstuk Thermodynamica):



3

Voor exotherme reacties daalt K met de temperatuur.

Voor endotherme reacties stijgt K met de temperatuur.

3.5.3.4 Invloed van een katalysator op de ligging van het evenwicht

Een katalysator heeft geen invloed op de ligging van het evenwicht, maar bevordert alleen de snelheid waarmee het evenwicht bereikt wordt.

Toepassing

Voor $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ bedraagt bij een bepaalde temperatuur $K_p = 2,280$

Als bij die temperatuur een bepaalde hoeveelheid PCl_5 in een fles gebracht wordt, is na evenwichtinstelling de druk van PCl_5 0,253 bar.

- Wat zijn de evenwichtsdrukken van $\text{PCl}_3(\text{g})$ en $\text{Cl}_2(\text{g})$?
- Wat was voor evenwichtinstelling de druk van $\text{PCl}_5(\text{g})$?
- Hoeveel (mol)procent PCl_5 is gedissocieerd?

Oplossing

Bij evenwicht geldt: $K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3}^{\text{ev}} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{\text{ev}}}{P_{\text{PCl}_5}^{\text{ev}}} = 2,28$

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Begintoestand	P_{oorspr}	0	0
Δ	- x bar	+ x bar	+ x bar
Evenwicht	0,253 bar	x bar	x bar

$$a) K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3}^{\text{EV}} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{\text{EV}}}{P_{\text{PCl}_5}^{\text{EV}}} = 2,280 = \frac{x^2}{0,253} \Rightarrow x^2 = 0,577 \Rightarrow x = 0,759$$

	PCl ₅ (g)	PCl ₃ (g)	Cl ₂ (g)
Evenwicht	0,253 bar	0,759 bar	0,759 bar

$$b) P_{\text{Oorspr}} = P_{\text{evenwicht}} + P_{\text{verdwenen}} = 0,253 \text{ bar} + 0,759 \text{ bar} = \mathbf{1,012 \text{ bar}}$$

$$c) \% \text{ gedissocieerd: } \frac{x}{1,012} \cdot 100\% = \frac{0,759}{1,012} \cdot 100\% = \mathbf{75 \text{ mol\%}}$$

3

Men moet attent zijn op de verschillende interpretatie en invloeden voor reactie-evenwichten en reactiekinetiek. Daarom wordt het onderscheid hier samengevat.

Een (bio)chemische evenwicht wordt gekenmerkt door een reactiemengsel dat streeft naar een bepaalde verhouding van eindproducten/beginproducten:

Elk reactiemengsel streeft naar een evenwichtstoestand waar het concentratiequotiënt Q een welbepaalde waarde bereikt, Q_{ev} , die men de evenwichtsconstante K noemt.

$$\text{Voor de reactie } a A + b B \rightleftharpoons c C + d D \text{ geldt bij evenwicht: } K_c = \frac{[C]_{\text{ev}}^c \cdot [D]_{\text{ev}}^d}{[A]_{\text{ev}}^a \cdot [B]_{\text{ev}}^b} = Q_{\text{ev}}$$

$$\text{Voor de omgekeerde reactie } c C + d D \rightleftharpoons a A + b B \text{ geldt bij evenwicht: } K'_c = \frac{[A]_{\text{ev}}^a \cdot [B]_{\text{ev}}^b}{[C]_{\text{ev}}^c \cdot [D]_{\text{ev}}^d} = \frac{1}{K_c}$$

De evenwichtsconstante kan ook uitgedrukt worden in termen van drukverhouding en wordt in dat geval K_p genoemd.

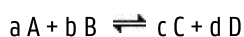
Indien K groot is zal het evenwicht naar rechts liggen (veel eindproduct wordt gevormd en weinig beginproduct blijft over), indien K zeer klein is ligt het evenwicht naar links.

Door vergelijking van $K = Q_{\text{ev}}$ en Q_{actueel} (bij het begin van de reactie) kan de richting waarin een reactie verloopt voorspeld worden. Hierbij geldt:

$Q < K \Rightarrow$ reactie naar rechts
 $Q > K \Rightarrow$ reactie naar links
 $Q = K \Rightarrow$ evenwichtstoestand

Indien op een systeem in evenwicht een invloed van buitenaf wordt uitgevoerd, zal het systeem hierop reageren zodat het die invloed zal tegenwerken ter bereiking van een nieuw evenwicht. Dit wordt het principe van Le Chatelier genoemd. Hierbij wordt steeds gestreefd naar het opnieuw bereiken van de verhouding tussen eind- en beginproducten, gelijk aan de waarde van de evenwichtsconstante K .

Nemen we een standaardbeschrijving voor een chemisch evenwicht:



Mogelijke invloeden zijn:

- 1) concentratieveranderingen: Bij verhoging van de concentratie van A en/of B verschuift het evenwicht naar rechts, bij verhoging van de concentratie van C en/of D verschuift het evenwicht naar links. Omgekeerd bij daling.
- 2) Drukveranderingen (belangrijk voor reacties waar gassen optreden). Bij verhoging van de uitwendige druk, zal het systeem de inwendige druk willen verlagen door te verschuiven naar de kant waar het minste gasdeeltjes aanwezig zijn. Omgekeerd bij verlaging van de uitwendige druk.
- 3) Temperatuursverandering. Voor een endotherme reactie verschuift het evenwicht naar rechts, voor een exotherme reactie verschuift het evenwicht naar links.
Enkel in het derde geval treedt een wijziging in getalwaarde van K op! In geval 1) en 2) wijzigen de verhouding eindproducten/beginproducten, maar de waarde van K blijft onveranderd!
- 4) Een katalysator heeft geen invloed op de ligging van het evenwicht, noch op de waarde van K .

3

3.6 Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken

De meeste vraagstukken vind je terug op de site [Interactieve Oefeningen](http://www.chemint.ugent.be). Daar kan je de vraagstukken begeleid oplossen. De site is te bereiken via een link op Minerva of via www.chemint.ugent.be.

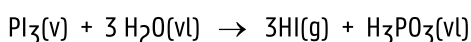
3.1

Balanceer volgende reactievergelijkingen:

- a) $\text{Al} + \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{H}_2$
- b) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{ZnS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$
- d) $\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
- e) $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$

3.2

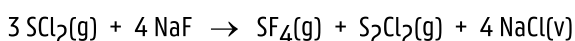
Voor de reactie



Hoeveel gram HI kan maximaal bereid worden uitgaande van 5,00 g PI_3 ?

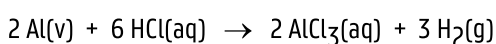
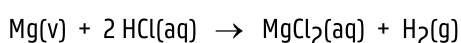
3.3

Hoeveel gram $\text{SF}_4(\text{g})$ kan bereid worden uit 6,00g $\text{SCl}_2(\text{g})$ en 3,50 g $\text{NaF}(\text{v})$?



3.4

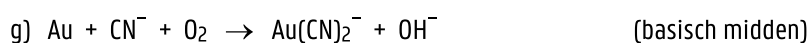
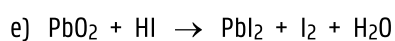
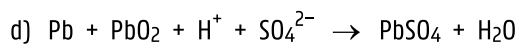
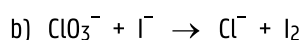
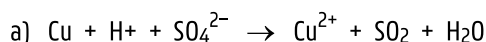
Bij toevoegen van een overmaat HCl aan 32,4 g van een legering van Mg en Al ontstaat 1,66 mol $\text{H}_2(\text{g})$:



Hoeveel massa% Mg bevat deze legering?

3.5

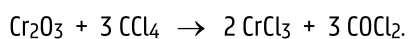
Breng volgende redoxreacties via de deelreacties in evenwicht:



3

3.6

Men laat 5,00 g Cr_2O_3 reageren met 12,0 g CCl_4 volgens de reactie



- A. het limiterend reagens is CCl_4 en er blijft en er blijft 1,05 g Cr_2O_3 over
- B. het limiterend reagens is CCl_4 en er blijft en er blijft 3,70 g Cr_2O_3 over
- C. het limiterend reagens is Cr_2O_3 en er blijft en er blijft 6,75 g CCl_4 over
- D. het limiterend reagens is Cr_2O_3 en er blijft en er blijft 10,0 g CCl_4 over

3.7

20 mg van de verbinding C_xH_y wordt verbrand. Bij deze verbranding ontstaat er 60 mg CO_2 en 33 mg H_2O . Voor x en y vindt men:

- A. $x = 1 / y = 4$
- B. $x = 2 / y = 4$
- C. $x = 3 / y = 6$
- D. $x = 3 / y = 8$

3.8

Elektrolyse van een NaCl -oplossing:

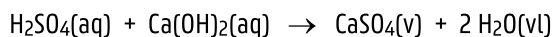
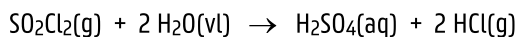
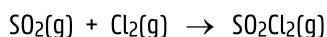


Wat is het rendement van de reactie als men uit 10,0 g NaCl in water 3,85 g Cl_2 bekomt?

- A. 19,3 %
- B. 19,6 %
- C. 38,5 %
- D. 63,4 %

3.9

Het verwijderen van SO_2 uit de lucht kan bij 95°C via onderstaande reacties:



Het rendement van dit proces is 95 %.

Hoeveel gram CaSO_4 wordt gevormd uit 100 g SO_2 ?

- A. 44,8 g
- B. 87,2 g
- C. 202 g
- D. 212 g

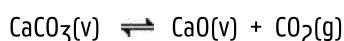
3**3.10**

Voor de reactie $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ is $K_c = 17$ bij een bepaalde temperatuur. Als de beginconcentraties zijn:

$\text{NH}_3 = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; $\text{N}_2 = 1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; $\text{H}_2 = 1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, hoeveel bedraagt het concentratiequotiënt en in welke richting verloopt de reactie?

3.11

Vast CaCO_3 wordt in een vacuüm gezogen vat gebracht bij 800 K.



De evenwichtsdruk van CO_2 bedraagt 0,220 bar. Hoeveel bedraagt K_p en K_c ?

3.12

In een evenwichtsmengsel $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ bedraagt de partiële druk van N_2O_4 0,50 bar en deze van NO_2 ook 0,50 bar bij een bepaalde temperatuur. Als de totaal druk opgedreven wordt tot 2,00 bar bij constante temperatuur, wat zijn dan de partiële drukkens van elke component?

3.13

Voor de evenwichtsreactie $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ zijn bij aanvang de partieeldrukken van $\text{PCl}_5 = 0,050$ bar, van $\text{PCl}_3 = 0,150$ bar en van $\text{Cl}_2 = 0,250$ bar.

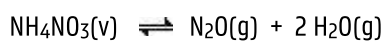
$K_p = 2,15$ bij 250°C .

Bereken de totaal druk bij evenwicht.

- A. 0,350 bar
- B. 0,450 bar
- C. 0,477 bar
- D. 0,680 bar

3**3.14**

In een luchtledig, afgesloten vat verhit men vast NH_4NO_3 . De volgende reactie treedt op:



Bij 500°C is bij evenwicht de totale druk in het vat 3,20 bar. Bereken K_p .

- A. 1,23
- B. 2,56
- C. 4,10
- D. 4,85

3.15

Ammoniak wordt gevormd uit stikstofgas en waterstofgas. Bij 200°C brengt men in een afgesloten container 1,0 bar stikstofgas en 2,0 bar waterstofgas. Bij evenwicht is de totaal druk 2,0 bar. Bereken K_p .

- A. $2,65 \cdot 10^{-2}$
- B. $6,25 \cdot 10^{-2}$
- C. 8,75
- D. 16,0

In voorgaand hoofdstuk bespraken we een aantal eenvoudige systemen van zuren en basen die de zuurtegraad (pH) van een oplossing kunnen beïnvloeden: sterke zuren en basen, zwakke zuren en basen, zouten, meerprotische zuren en mengsels van zuren en basen. In dit hoofdstuk gaan we dieper in op meer specifieke zuur-basesystemen en plaatsen die in de context van de menselijke biologie.

9.1 Amfolyten (amfotere bestanddelen)

Amfolyten of amfotere bestanddelen zijn bestanddelen die zowel een zuur als basisch gedrag vertonen, ze kunnen ook gezien worden als (interne) mengsels van een zwak zuur en een zwakke base.

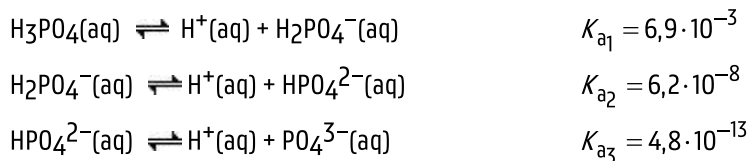
9.1.1 Alkali-hydrogeniumzouten van zwakke polyzuren

De **zure zouten** van meerbasische zuren ioniseren in waterige oplossingen met vorming van anionen die in water zowel zure als basehydrolyse kunnen ondergaan, bijv. NaHS, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, NaHCO₃. In dit geval wordt de pH van de oplossing, of de feitelijke [H⁺] berekend uit alle evenwichten waarin de H⁺ ionen betrokken zijn.

Voorbeeld

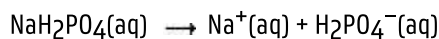
Wat is de pH van een oplossing die formeel $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan NaH₂PO₄?

Gegeven: voor H₃PO₄:



Antwoord

Dissociatie



1 Eerste hydrolysemogelijkheid: **zure hydrolyse**



of anders opgeschreven: $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

2 Tweede hydrolysemogelijkheid: **basische hydrolyse**



of anders opgeschreven: $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$

$$K_{b3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot K_w}{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,9 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12}$$

Uit de waarden van de twee evenwichtsconstanten ($6,2 \cdot 10^{-8}$, $1,4 \cdot 10^{-12}$) volgt dat, kwantitatief gezien, geen van beide noemenswaardig doorgaat. M.a.w. de concentratie $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ blijft wat ze formeel is: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

3 Het eigenionisatie-evenwicht van water:



zal evenwel door die uiterst geringe hydrolyse wel beïnvloed worden.

Daar de eerste hydrolyse ($6,2 \cdot 10^{-8}$) beter doorgaat dan de tweede ($1,4 \cdot 10^{-12}$) zal de oplossing zuur reageren.

Oplossingsmethode

We willen de details hier niet behandelen, maar van dergelijke oplossingen kan de pH berekend worden op de volgende manier.

In het algemeen geldt voor amfolytoplossingen bij benadering

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K'_a)$$

waar K_a de zuurconstante is van het amfolytdeeltje zelf en K'_a de zuurconstante van het geconjugeerde zuur van het amfolytdeeltje.

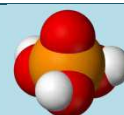
Uit deze betrekking kan de juiste pH van de oplossing afgeleid worden, op voorwaarde dat de hydrolyse minimaal is, of de feitelijke concentratie aan ionen gelijk is aan de formele concentratie c .

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(2,16 + 7,21) = 4,68$$

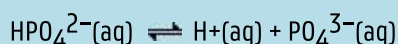
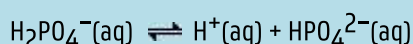
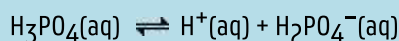


9

Fosforzuur H_3PO_4 in biologische systemen



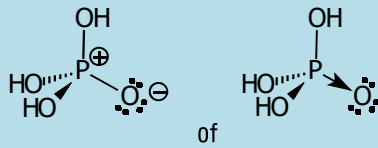
Waternvrij en zuiver fosforzuur H_3PO_4 (orthofosforzuur) is in thermodynamische standaardomstandigheden een witte, hygroscopische vaste stof. In het laboratorium en de industrie wordt het zuur doorgaans als een stroperige waterige oplossing gebruikt. Het is een zwak, driebasisch zuur waarvoor we de bekende, opeenvolgende dissociatiestappen kunnen noteren:



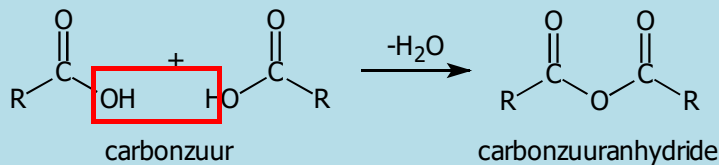
$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

Dank zij deze opeenvolgende ionisaties, kunnen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} -zouten van orthofosforzuur veel voorkomende buffersystemen in biologische media vormen.

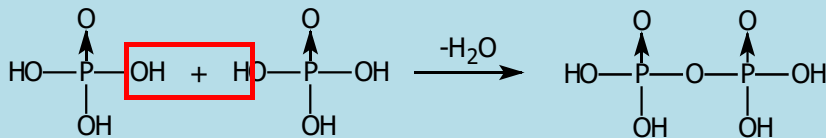
In orthofosforzuur, evenals in de daarvan afgeleide fosfaten, bevindt P zich in tetraëdrische omringing.



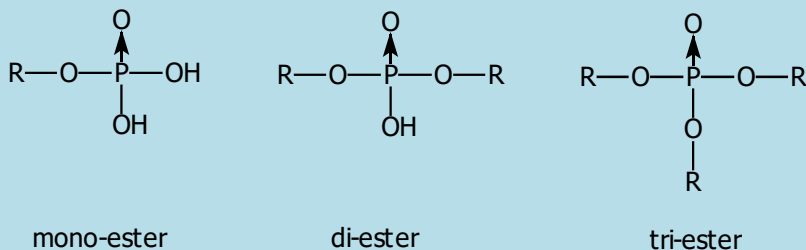
Zoals bij carboxuren, kan fosforzuur (een anorganisch zuur) dimeriseren via dehydratatie om fosforzuuranhydriden te vormen.



In de organische chemie kan dit als een veresteringsreactie tussen een carboxyde groep en een alcohol-functie beschreven worden.



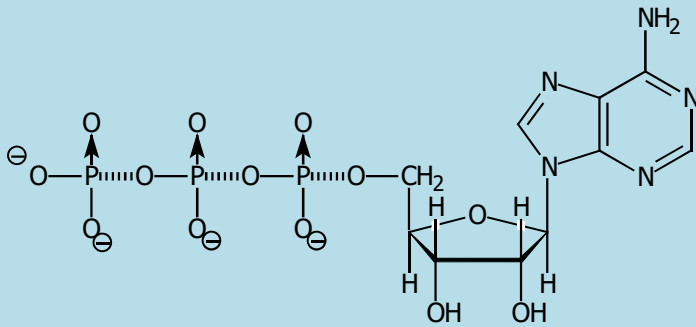
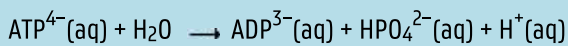
In fosforzuur zijn hiervoor drie -OH-functies per zuurmolecule aanwezig. Afhankelijk van de graad van vernetting, kunnen mono-, di- en tri-esters gevormd worden.



Mono- en di-esters zijn levensnoodzakelijk en vertegenwoordigen de belangrijkste biologische moleculen.

Wordt voor de verestering een -OH-functie van een ander fosforzuurmolecuul gebruikt, dan ontstaat een difosfaat-, respectievelijk trifosfaatester. Zij vormen de sleutelcomponenten van de energiebronnen die ADP en ATP als biologisch actieve moleculen voorstellen.

De theorie van de gemeenschappelijke oorsprong van alle levende wezens op aarde wordt versterkt door het feit dat alle organismen dezelfde aminozuren gebruiken om proteïnen te bouwen. Bovendien wordt door elk levend wezen dezelfde moleculen gebruikt om chemische energie te produceren: adenosinetrifosfaat ATP. In ATP zijn er drie fosforanhydride-bindingen aanwezig (P-O-P).

ATP⁴⁻-ion

$$\Delta_r G^{\circ'} = -30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta_r H^{\circ} = -20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta_r S^{\circ} = +34 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

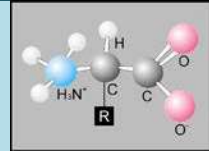
De hydrolyse van P–O–P-bindingen in ATP is een licht exotherme, spontane reactie ($\Delta_r G < 0$) die toelaat een aantal andere niet-spontane maar biochemisch noodzakelijke reacties uit te voeren indien een gekoppeld systeem van enzymatisch gekatalyseerde reacties kan gevonden worden. (Een gedetailleerde biochemische beschrijving in verband met energieproductie en de reacties waarbij fosforzure esters in de biochemie betrokken zijn is te vinden in *Molecular Cell Biology*, Lodish e.a. p. 41 en volgende.)

De voornaamste oorzaak van de spontaneïteit van de hydrolyse van ATP ligt in de grote elektrostatische repulsie die uitgaat van vier dicht bij elkaar gelegen negatieve ladingen in ATP⁴⁻. Derhalve is de spontaneïteit van de hydrolyse ook bijzonder temperatuurafhankelijk. Alhoewel biochemici de P–O–P-binding een **hoge-energie-binding** noemen, is de absolute waarde van de bindingssterkte heel wat lager dan wat men in de chemie voor een sterke binding aanneemt ($500 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Het belang van de P–O–P-binding ligt juist in zijn intermediair karakter: ze kan gemakkelijk

gebroken worden en als energiedonor een aantal acceptoren van $30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ vrije energie voorzien.



9.1.2 Zuur-basegedrag van aminozuren en peptiden



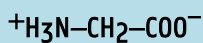
Aminozuren zijn belangrijke amfolyten die de bouwstenen van de levende materie vormen.

Deze organische zuren bevatten meerdere functionele zuur-base groepen (basische aminogroepen en zure carboxylfuncties)

Zo bevat glycine of aminoazijnzuur $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$:

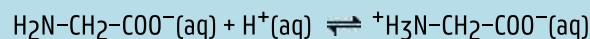
- een basische aminogroep $-\text{NH}_2$ $K_b' = 5,9 \cdot 10^{-5}$ $K_a' = 1,7 \cdot 10^{-10}$
- een zure carboxylgroep $-\text{COOH}$ $K_a = 4,5 \cdot 10^{-3}$ $K_b = 2,2 \cdot 10^{-12}$

In feite komt glycine niet voor onder de vorm $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, maar onder de zogenaamde **zwitterionvorm**:



Alhoewel een glycinemolecule in haar geheel neutraal is, vormt zij, zoals alle aminozuren, ionaire verbindingen die het hoge smeltpunt en de grote oplosbaarheid van deze verbindingen kan verklaren.

Volgens de K -waarden kan men inzien dat de aminegroep een relatief sterkere base ($K_b' = 5,9 \cdot 10^{-5}$) is dan dan de geconjugeerde base $-\text{COO}^-$ ($K_b = 2,2 \cdot 10^{-12}$) van de carboxylgroep. Bij voorkeur zal een proton dat aan de meest basische vorm wordt toegevoegd, door de aminegroep opgenomen worden.



Opname van een tweede proton gebeurt door de carboxylaatgroep:



Glycine kan dus voorkomen in verschillende zoutvormen, bijv.:

$\text{Cl}^- \cdot {}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$:	glycinehydrochloride	uitwendig zout
${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$:	glycine zwitterion	inwendig zout
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^- \cdot \text{Na}^+$:	natriumglycinaat	uitwendig zout

Ook voor deze amfolytoplossingen geldt bij benadering:

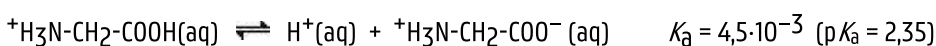
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_a')$$

K_a = zuurconstante is van de carboxylgroep

K_a' = zuurconstante van de ammoniumgroep

Het is duidelijk dat de waarde van de pH een invloed zal hebben op de relatieve concentraties van de verschillend geladen vormen. De pH die aanleiding geeft tot een aminozuuroplossing waarbij de concentratie van de "aminozuurkationen" gelijk is aan de concentratie van de "aminozuuranionen" (alles in de zwitterionvorm) wordt het **iso-elektrisch punt IEP** genoemd (Dat is dus de pH waar de molecule 'neutraal' is. Onder deze pH waarde is de molecule positief geladen door opname van protonen, boven deze pH is de molecule negatief geladen door afgifte van protonen).

Beschouw het eerste protolyse-evenwicht:



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COOH]}$$

$$\frac{[{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COOH]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

Dit betekent dat als:

$$\frac{K_a}{[H^+]} = 1$$

$$[H^+] = K_a$$

$$pH = pK_a = 2,35$$

$$\frac{K_a}{[H^+]} = 100$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{100}$$

$$pH = pK_a + 2 = 4,35$$

$$\frac{K_a}{[H^+]} = 0,01$$

$$[H^+] = \frac{K_a}{0,01}$$

$$pH = pK_a - 2 = 0,35$$

$$\Rightarrow \frac{[{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COOH]} = 1$$

$$\Rightarrow [{}^+H_3N-CH_2-COO^-] = [{}^+H_3N-CH_2-COOH]$$

Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 50/50

$$\Rightarrow \frac{[{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COOH]} = 100$$

$$\Rightarrow [{}^+H_3N-CH_2-COO^-] = 100 \cdot [{}^+H_3N-CH_2-COOH]$$

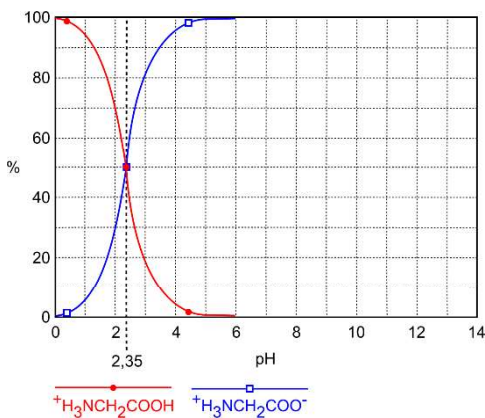
Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 99/1

$$\Rightarrow \frac{[{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COOH]} = 0,01$$

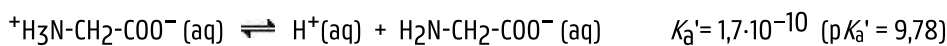
$$\Rightarrow [{}^+H_3N-CH_2-COO^-] = 0,01 \cdot [{}^+H_3N-CH_2-COOH]$$

Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 1/99

Dit levert volgende (gedeeltelijke) distributiecure op:



Beschouw het tweede protolyse-evenwicht:



$$K_a' = \frac{[H^+] \cdot [H_2N-CH_2-COO^-]}{[{}^+H_3N-CH_2-COO^-]}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-]} = \frac{K'_a}{[\text{H}^+]}$$

Dit betekent dat als:

$$\frac{K'_a}{[\text{H}^+]} = 1$$

$$[\text{H}^+] = K'_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_a = 9,78$$

$$\frac{K'_a}{[\text{H}^+]} = 100$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K'_a}{100}$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_a + 2 = 11,78$$

$$\frac{K'_a}{[\text{H}^+]} = 0,01$$

$$[\text{H}^+] = 100 \cdot K'_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K'_a - 2 = 7,78$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-]} = 1$$

$$[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-] = [\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]$$

Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 50/50

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-]} = 100$$

$$[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-] = 0,01 \cdot [\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]$$

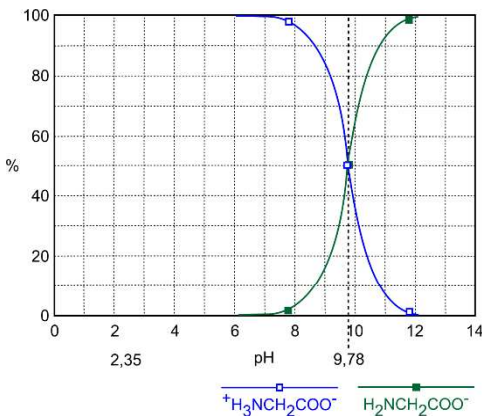
Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 1/99

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-]} = 0,01$$

$$[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-] = 100 \cdot [\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]$$

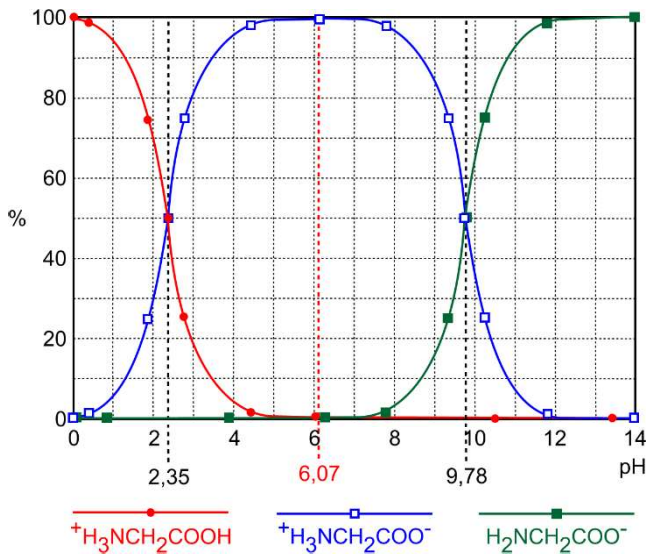
Beide vormen zijn aanwezig in de verhouding 99/1

Dit levert volgende (gedeeltelijke) distributiecure op:



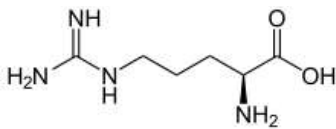
9

Voor beide evenwichten samen ziet de distributiecure er als volgt uit:

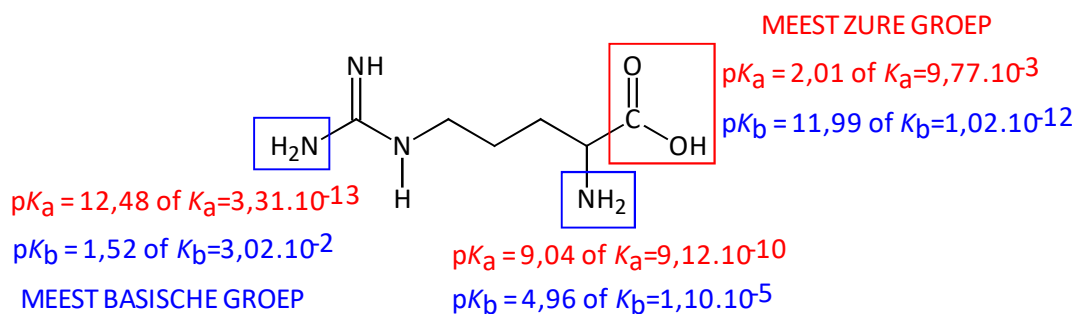


Dit betekent dat bij een bepaalde pH (6,07) uitsluitende ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ aanwezig is. Deze vorm draagt een positieve en een negatieve lading en is dus globaal genomen neutraal. De pH waarbij dat het geval is noemt men het iso-elektrisch punt.

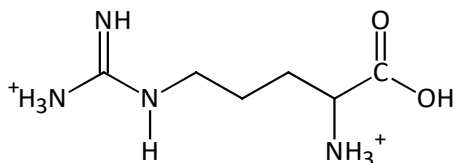
Heel wat aminozuren bevatten drie functionele groepen. We illustreren dit aan de hand van arginine:



Het aminozuur heeft volgende pK_a -waarden: 2,01 (carboxylgroep); 9,04 (alfa-aminogroep) en 12,48 (aminogroep in zijketen).

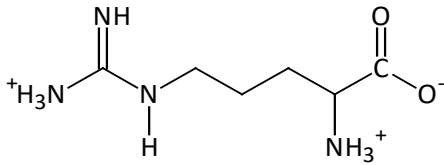


De volledig zure vorm is:



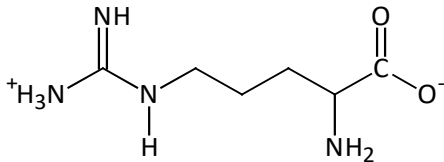
Deze vorm heeft een positieve lading (2+). Die treffen we enkel aan bij zeer lage pH (< 2,01).

Bij toevoegen van sterke base zullen in eerste instantie protonen afkomstig van de carboxylgroep (meest zure groep) opgenomen worden en dan krijgen we:



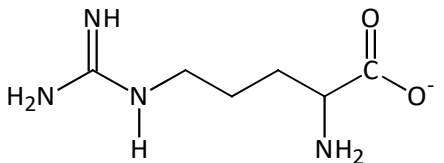
Deze vorm heeft, globaal genomen, een positieve lading (1+).

Voegen we verder sterke base toe, dan zullen er protonen afkomstig van de α -NH₃⁺-groep opgenomen worden en dan krijgen we:



Deze vorm heeft een positieve en een negatieve lading en is dus globaal genomen **neutraal**.

In een laatste fase zullen de protonen afkomstig van de andere NH₃⁺-groep opgenomen worden en dan krijgen we:



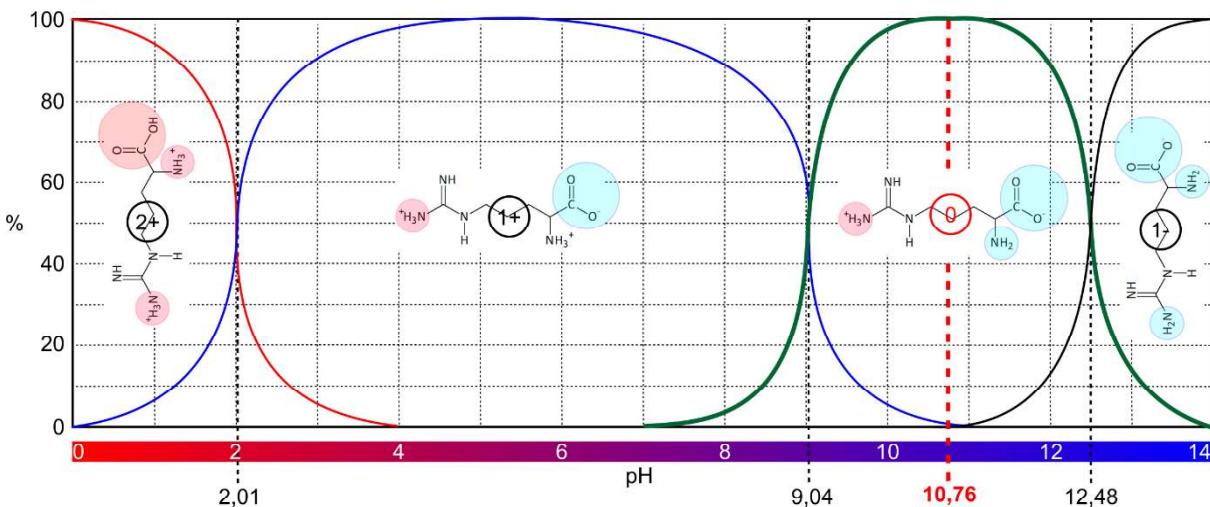
Deze vorm heeft, globaal genomen, een negatieve lading (1-). We treffen hem enkel aan in sterk basisch milieu.

De neutrale vorm komt (voor meer dan 50%) voor bij een pH tussen 12,48 en 9,04.

Het iso-elektrisch punt ligt dus bij een pH:

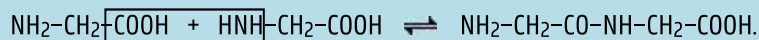
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K'_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9,04 + 12,48) = 10,76$$



Alfa-aminozuren vormen peptiden wanneer tussen de aminogroep van een aminozuur en de carboxylgroep van een ander aminozuur aan amidebinding wordt gevormd.

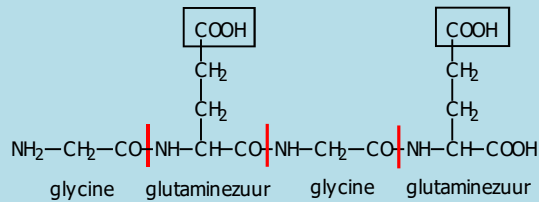
Bvb Glycyl-glycine:



Door de peptidebinding worden de zuur-base-eigenschappen van de betrokken amino- en carboxylgroep opgeheven

De molecule wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van één eindstandige carboxylgroep en één eindstandige aminogroep die wel nog zuur-base-eigenschappen vertonen.

Wanneer echter peptidebindingen gevormd worden tussen glycinemoleculen en glutaminezuurmoleculen bvb, zullen de alfa-carboxylgroepen van glutaminezuur geen peptidebinding aangaan en wordt de molecule dus gekenmerkt door extra vrije carboxylgroepen:



Peptiden kennen dus verschillende ioniseerbare groepen. Indien men de pK_a waarden van deze groepen kent, kan men voorspellen in welke vorm ze voorkomen bij welke pH, welke lading de globale molecule dus heeft, wat de oplosbaarheid is en naar welke elektrode ze bewegen in elektroforese.

Voor proteïnen die uit verschillende aminozuren bestaan, is de stabiliteit bij het IEP het kleinst. Inderdaad valt daarbij de stabiliserende werking van de positieve en negatieve ladingen op proteïnen weg.

9.2 Bufferoplossingen

Soms wenst men een reactie te bestuderen bij een welbepaalde constante pH. Bij geschikte keuze van opgeloste bestanddelen kan een oplossing bereid worden die slechts een kleine verandering in pH ondergaat, zelfs bij toevoegen van sterk zuur of base. Dergelijke mengsels van bestanddelen noemt men buffers: ze bufferen de oplossing tegen een verandering in pH. De oplossing zelf is dan gebufferd en deze oplossingen noemt men bufferoplossingen. Het bufferconcept is heel belangrijk in vele toepassingen van de chemie en biochemie.

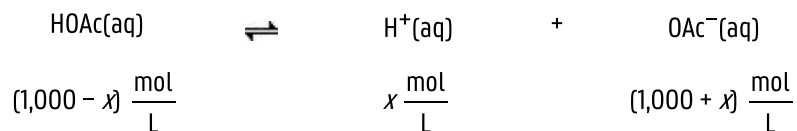
9.2.1 De componenten van een buffer

Een bufferoplossing bestaat uit een oplossing van corresponderend brønstedzuur en brønstedbase (meestal toegevoegd als oplosbaar zout van het betreffende zuur) in relatief hoge concentraties, waarvan de verhouding $\frac{\text{zuur}}{\text{base}}$ zowat ligt tussen: $\frac{10}{1} > \frac{\text{zuur}}{\text{base}} > \frac{1}{10}$.

Zo bevat bloed, waarin organische zuren terecht komen die door metabolisme gevormd worden, een $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -buffer die de pH van het bloed constant houdt.

9.2.2 Werking en pH van een buffer

Een oplossing die bijv. formeel $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan HOAc en $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan NaOAc, is een bufferoplossing. In deze oplossing is het NaOAc (zout) volledig gedissocieerd in Na^+ en OAc^- , zodat deze oplossing naast het brønstedzuur HOAc ook de corresponderende brønstedbase OAc^- bevat. Tussen beide vormen bestaat in oplossing het evenwicht:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Aangezien in deze omstandigheden $x \ll 1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ geldt:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \text{p}K_a + \log \frac{1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \text{p}K_a = 4,74$$

Evenzo geldt voor een oplossing die $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan HOAc en $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan OAc^- :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \text{p}K_a + \log \frac{1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,500 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \text{p}K_a + \log 2 = 4,74 + 0,30 = 5,04$$

Algemeen geldt voor een bufferoplossing de zogenaamde Henderson–Hasselbalch–vergelijking:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{corresponderende base}]}{[\text{corresponderend zuur}]}$$

Een dergelijke bufferoplossing werkt bufferend zolang de verhouding $\frac{10}{1} > \frac{[\text{zuur}]}{[\text{base}]} > \frac{1}{10}$ gerespecteerd blijft.

9.2.3 Controle op de bufferende werking van een bufferoplossing

9

Gegeven

1 L van een bufferoplossing A: $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ aan HOAc en $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ aan OAc^-

1 L van een oplossing B: zuiver water

Stel dat we aan beide oplossingen 0,001 mol HCl toevoegen.

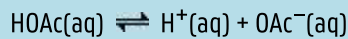
Wat is de oorspronkelijke pH van A en B?

Wat is de pH van A en B na toevoegen van 0,001 mol HCl?

Wat is de verandering in pH van beide oplossingen?

Antwoord

Oplossing A: buffer



$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \\ &= 4,74 + \log \frac{1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \mathbf{4,74} \end{aligned}$$

Toevoegen van 0,001 mol HCl in 1 L oplossing A

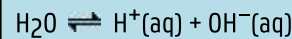


$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	OAc ⁻	H ⁺	HOAc
Formeel	1,000	0,001	1,000
Δ	- 0,001	- 0,001	+ 0,001
Evenwicht	0,999	-	1,001

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

ΔpH = - **0,001** (te verwaarlozen)

Oplossing B: zuiver water



$$\text{pH} = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14,00) = \mathbf{7,00}$$

Toevoegen van 0,001 mol HCl in 1 L oplossing B

Toename in [H⁺]:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} \approx [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$$

[H⁺]_{H₂O} te verwaarlozen (zeer zwak zuur)

$$\text{dus } [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \mathbf{3,00}$$

ΔpH = - **4,00** (zeer groot)**Nota**

- 1 Een oplossing die formeel $1,000 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan HOAc bevat feitelijk ook corresponderend zuur en base: $[\text{OAc}^-] = 0,004 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en $[\text{HOAc}] = 0,996 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dit is evenwel geen bufferoplossing omdat zuur en base niet in vergelijkbare concentraties aanwezig zijn:

$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{0,004 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,996 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \frac{1}{250} \ll \frac{1}{10}$$

- 2 Een oplossing die $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan HCl en $0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan NaCl is evenmin een bufferoplossing. Feitelijk is in deze oplossing aanwezig:

- uit HCl (sterk zuur, volledig gedissocieerd): $[\text{H}^+] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en $[\text{Cl}^-] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

- uit NaCl (zout, volledig gedissocieerd): $[\text{Na}^+] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en $[\text{Cl}^-] = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Dus de oplossing bevat wel de corresponderende base Cl^- : $[\text{Cl}^-] = 0,200 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, maar niet het corresponderende zuur HCl!

9.2.4 Buffercapaciteit

Het is altijd mogelijk zoveel sterke base toe te voegen dat het aanwezige brønstedzuur volledig opgebruikt wordt, of zoveel sterk zuur dat de aanwezige brønstedbase opgebruikt wordt. De buffercapaciteit wordt bepaald door de concentraties van het aanwezige brønstedzuur en -base. Vooraleer een bufferoplossing te bereiden moet men beslissen welke uiterste grenzen in pH toelaatbaar zijn in het uit te voeren experiment, bijv. 0,1 of 0,2 pH-eenheden of wat anders. Nadien wordt de stofhoeveelheid van elk op te lossen bestanddeel berekend, rekening houdend met een vooropgestelde toelaatbare verandering in pH van de buffer.

Toepassing

1,00 L van een bufferoplossing, waarin de formele concentratie aan NaOAc = $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ en deze aan HOAc = $1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, is bedoeld voor een experiment waarbij (zonder volumeverandering) 0,15 mol H_3O^+ vrijgesteld worden. Is de buffercapaciteit voldoende om de pH binnen de limiet van 0,10 pH-eenheid te houden?

Gegeven: K_a van HOAc is $1,8 \cdot 10^{-5}$

Antwoord

De bufferoplossing heeft oorspronkelijk een pH gegeven door:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 4,74 + \log \frac{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 4,74$$

Bij toevoegen van 0,15 mol H^+ verdwijnt door aflopende reactie evenveel OAc^- en wordt evenveel HOAc gevormd:



$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{OAc}^-(\text{aq})$	HOAc(aq)
Oorspronkelijk	0,15	1,00	1,00
Δ	- 0,15	- 0,15	+ 0,15
Na reactie	-	0,85	1,15

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 4,74 + \log \frac{0,85 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 4,61$$

Besluit: de buffercapaciteit is net niet voldoende om de pH binnen de limiet van 0,10 pH-eenheid te houden.



Fysiologische buffers



Alhoewel vele zuur-basesystemen bufferwerking kunnen vertonen, wordt hun mogelijk aantal door fysiologische vereisten beperkt. Inderdaad moet hun concentratie in het lichaam voldoende groot zijn (buffercapaciteit) en bovendien moet hun pK in de buurt van 7,4 liggen. Vier buffersystemen komen hiervoor in aanmerking in de extracellulaire vloeistof: hemoglobine, plasmaproteïnen, de fosfaatbuffer en de koolzuurbuffer.

Hemoglobinebuffer

Naast de belangrijke rol die dit eiwit speelt in het zuurstoftransport, bevat het protoneerbare aminegroepen die een bufferwerking vertonen die 80% van deze van de carbonaatbuffer is.

Plasmaproteïnen

Na de hemoglobinebuffer zijn de verschillende proteïnen die in het bloedplasma aanwezig zijn, belangrijke fysiologische buffers. Onder hen heeft **albumine** de grootste concentratie en buffercapaciteit.

Fosfaatbuffer

Dank zij het feit dat de pK van tweede ionisatiestap van fosforzuur (6,8 bij 37°C) in het goede gebied ligt, kan dit systeem ook bijdragen tot de totale buffercapaciteit van het extracellulair vocht. Wegens de geringe absolute concentraties van $H_2PO_4^-$ en HPO_4^{2-} is de buffercapaciteit slechts 5% van deze van hemoglobine.

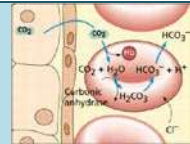
Koolzuur-carbonaatbuffer

De interactie van dit zuur-basesysteem met de uitwisseling van gasvormig CO_2 tussen weefsel en omgeving, maakt het tot de belangrijkste buffer in het menselijk lichaam (zie verder).





Koolzuur-carbonaatbuffer



CO_2 kan in water oplossen via de trage reactie: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

en koolzuur is een zwak zuur dat op zijn beurt dissocieert: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Gesommeerd: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

wat aanleiding geeft tot een buffersysteem waarin H_2CO_3 de zure component en HCO_3^- de corresponderende base is.

In het menselijk lichaam wordt dit gekatalyseerd door een enzym (koolzuuranhydrase) zodat vrij H_2CO_3 nooit ontstaat en de bovenstaande reactie vereenvoudigd wordt tot:



De oplosbaarheid van CO_2 in water is laag ($2,26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}}$).

Door de formule van Henderson-Hasselbalch toe te passen op dit buffersysteem, vinden we

$$\text{pH} = \text{p}K + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{zuur}}}$$

$$\text{pH} = 6,1(37^\circ\text{C}) + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$= 6,1 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2,26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

$$= 6,1 + \log \frac{24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2,26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}} \cdot 5,32 \cdot 10^{-2} \text{ bar}}$$

$$= 6,1 + \log 20$$

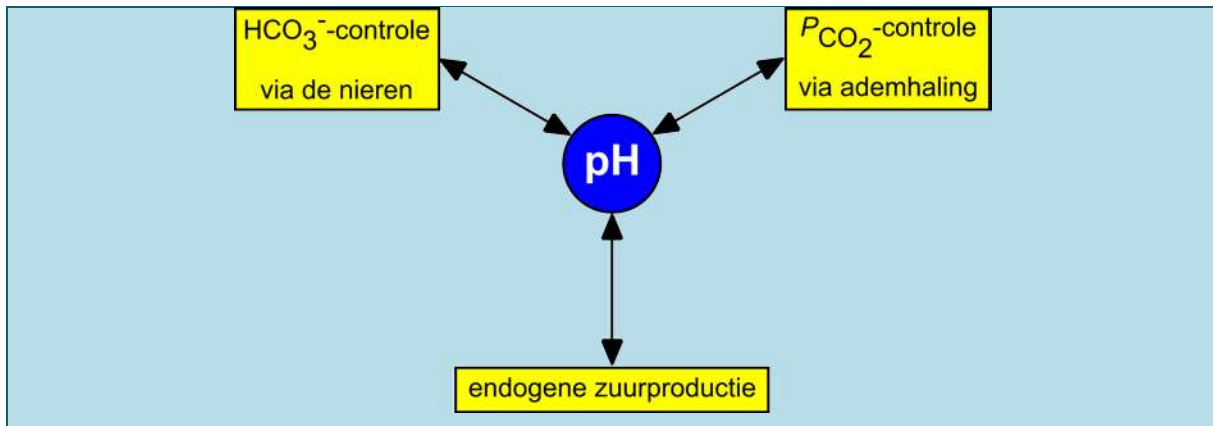
$$= 7,40$$

9

Dit is de gemiddelde waarde van de pH in extracellulaire vloeistoffen (ECF-pH)

De regulatie van de pH in ons lichaam berust echter niet uitsluitend op de uitademing van $\text{CO}_2(\text{g})$. Samenvattend interageren drie belangrijke fysiologische wegen bij het bepalen van de pH:

- de regulatie van de arteriële P_{CO_2} in bloedplasma via ademhaling,
- de endogene productie van zuren als bijproducten van het voedselmetabolisme,
- de werking van de nieren die vermijden dat HCO_3^- -ionen in de urine terecht komen en die HCO_3^- -ionen genereren om het verlies door neutralisatie van endogeen geproduceerd zuur te compenseren.



Acidose en alkalose



De pH van bloed is normaal tussen 7,35 en 7,45 gelegen. Onder deze waarde heerst een toestand die acidose, erboven een die alkalose wordt genoemd. Acidose leidt tot uitschakeling van het zenuwstelsel, bewustzijnsverlies en coma. Alkalose leidt tot overstimuleren van het zenuwstelsel en krampen. Beide hebben op termijn de dood voor gevolg.

Een van de oorzaken van acidose is hypoventilatie waarbij de patiënt die in ademnood raakt, het CO_2 -gas dat in de longen wordt vrijgesteld niet meer kan uitademen. De vorming van het corresponderende zwakke zuur HCO_3^- wordt hierdoor bevorderd.

Bij hyperventilatie, een toestand van te snelle en diepe ademhaling kan zelfs de omgekeerde reactie, alkalose, optreden.

Naast deze vormen van respiratoire acidose en alkalose kent men ook metabolische vormen. Metabolische alkalose kan optreden bij overmatig braken waardoor veel zuur uit de maaginhoud verloren gaat wat toename van de bloed pH tot gevolg heeft. Metabolische acidose komt voor in gevallen van ondervoeding en overdadige fysieke inspanningen. Om analoge redenen is het ook een zeer bekend verschijnsel bij diabetes. Daar de patiënt onvoldoende insuline produceert, kan de gebrekkige afbraak van koolhydraten niet meer voor voldoende energie zorgen. Door aanspreken van eigen vetreserves wordt een overmatige hoeveelheid ketonen (vetverbrandingsproducten met zure eigenschappen) in het bloed vrijgesteld. Een karakteristieke ketongeur is soms in de uitgeademde lucht te ruiken en diabetes resulteert in te grote dosissen suikers in de urine.



9.2.5 Gebruik van buffers in medische experimenten

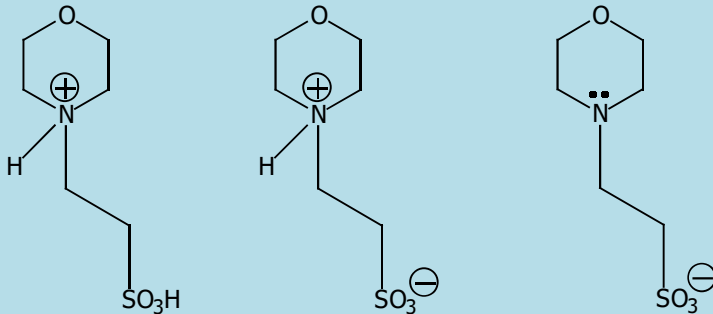
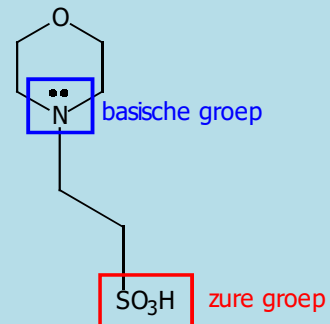


Biologische processen gebeuren meestal in een pH-interval van 6 tot 8. Om bij medische experimenten een geschikte constante pH te creëren worden buffers gebruikt. De populaire fosfaatbuffer $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$, met een pH tussen 6,5 en 7,5, kan vaak niet gebruikt worden omdat:

- de fosfaationen vaak neerslagen vormen met positieve ionen,
- de fosfaationen soms complexen vormen met positieve ionen,
- de fosfaationen soms zelf betrokken zijn in de bestudeerde reacties.

De gekozen buffer moet, naast de geschikte pK_a -waarde, meestal ook voldoen aan andere eisen. Chloroplasten, mitochondriën en andere biologische deeltjes bezitten een membraan, waar sommige buffers gemakkelijk doorheen dringen en op die manier de samenstelling van en de reacties in die deeltjes beïnvloeden.

Buffers afgeleid van zwitterionen vertonen dit fenomeen niet en worden dus vaak gebruikt. Een voorbeeld is de MES-buffer. MES is de afgekorte naam: 2-(N-Morfolino)EthaanSulfonzuur. De molecule bevat een zure en een basische groep, waardoor inwendige protonoverdracht mogelijk is, waarbij het zwitterion ontstaat:



volledig zure vorm

zwitterion

volledig basische vorm

9

In onderstaande tabel vind je de belangrijkste met de bijhorende pK_a -waarden:

Naam	pK_a	Naam	pK_a	Naam	pK_a
MES	6,15	ADA	6,60	PIPES	6,80
ACES	6,90	MOPS	7,20	TES	7,50
HEPES	7,55	TRICINE	8,15	BICINE	8,35
Glycylglycine	8,40	CHES	9,50	CAPS	10,40

Andere buffers (niet afgeleid van zwitterionen) die vaak gebruikt worden in biochemisch onderzoek zijn:

Naam	pK_a	Naam	pK_a	Naam	pK_a
Fosforzuur (1)	2,12	Citroenzuur (1)	3,06	Mierenzuur	3,75
Citroenzuur (2)	4,74	Azijnzuur	4,75	Citroenzuur (3)	5,40
BIS-TRIS Propaan	6,80	Imidazool	7,00	Diethylmalonzuur	7,20
Fosforzuur (2)	7,21	HEPPS	8,00	Glycineamidehydrochloride	8,20
TRIS	8,30	Boorzuur	9,24	Fosforzuur (3)	12,31

De buffersystemen moeten aan enkele voorwaarden voldoen:

- de buffercomponenten moeten goed oplosbaar zijn in water. Dit is het geval voor PIPES, TES, HEPES en TRIS, met oplosbaarheden van 1 tot 3 mol/L.
- de buffercomponenten mogen slechts heel beperkt reageren met positieve metaalionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}). Dit is het geval voor PIPES, TES, HEPES en TRIS.
- de buffercomponenten mogen niet door de membranen van de biopartikels kunnen dringen (PIPES, TES, HEPES).
- de buffer moet stabiel zijn (niet geoxideerd worden door luchtzuurstof, geen desintegratie vertonen, niet reageren met subcellulaire deeltjes die zich in het systeem bevinden).
- De buffer mag slechts minimale zouteffecten vertonen (moet isotoon blijven met de biopartikels).

Het gewenste pH-buffergebied is natuurlijk de primaire keuzefactor. Daarbij moet terdege rekening gehouden worden met de temperatuur. Voor PIPES-, TES- en HEPES-buffers daalt pK_a (en dus ook pH) met 0,02 eenheden als de temperatuur stijgt met 1°C, bij de TRIS-buffer zelfs met 0,03 eenheden. Dit kan grote verschillen opleveren. Biologische processen verlopen normaal gezien bij 37°C, terwijl in een laboratorium temperaturen van slechts 20°C heersen. Bij een gebufferd systeem dat in de koelkast (4°C) bewaard wordt is de temperatuur 33°C lager dan de lichaamstemperatuur! Dit betekent een pH-verandering van 0,66 (PIPES, TES en HEPES) tot 0,99 (TRIS) eenheden.

9.3 Probleemstellingen, meerkeuzevragen en vraagstukken

De meeste vraagstukken vind je terug op de site Interactieve Oefeningen. Daar kan je de vraagstukken begeleid oplossen. De site is te bereiken via een link op Minerva of via www.chemint.ugent.be.

9.1

Wat is, bij benadering, de pH van een oplossing die $0,500 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ is aan Na_2HPO_4 ?

9.2

Een mengsel wordt bekomen door samenvoegen van:

$$10,0 \text{ mL } 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NaOH}$$

$$20,0 \text{ mL } 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ H}_3\text{PO}_4$$

$$30,0 \text{ mL } 0,015 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ HCl}$$

$$40,0 \text{ mL } 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NaCl}$$

Bereken de pH van de mengoplossing.

9.3

Men wil 0,500 L bufferoplossing maken met een pH = 10,00.

Men beschikt over volgende oplossingen:

$$0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NaOH}$$

$$0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ NH}_3$$

$$0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ HCl}$$

$$0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

9

Verklaar welke combinatie van oplossingen het meest geschikt is en hoeveel mL van elk moet genomen worden om die buffer te bereiden.

9.4

Hoeveel mmol HCl moet men toevoegen aan 100 mL 0,10 mol/L methylamine (CH_3NH_2 / $K_b = 4,4 \cdot 10^{-4}$) om een buffer met pH 10,0 te bereiden?

- A. 8,0 mmol
- B. 12,7 mmol
- C. 18,7 mmol
- D. 41,1 mmol