

## EVENWICHTEN BIJ PROTOLYSEREACTIONEN

### De waterconstante en de pH

Water is een amfotere stof, dat wil zeggen dat het zowel zure als basische eigenschappen heeft. In zuiver water treedt daarom een reactie van water met zichzelf op:



Omdat dit een protolysereactie van water met zichzelf is, spreekt men van autoprotolyse. Het is een evenwicht dat ver naar links ligt. De evenwichtsconstante wordt gegeven door:

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

We drukken de ligging van dit evenwicht echter nooit uit in deze evenwichtsconstante. De reden hiervan is dat de concentratie van  $\text{H}_2\text{O}$  erin voorkomt; deze is vrijwel constant. In de uitdrukking van de evenwichtsconstante wordt ze daarom niet opgenomen. In plaats daarvan gebruiken we de waterconstante:

$$K_w = K.[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+].[\text{OH}^-]$$

Met een voorbeeld zullen we laten zien:

- dat de  $[\text{H}_2\text{O}]$  constant is.
- hoe de waarde van  $K_w$  berekend kan worden uit de waarde van  $K$ .

#### Voorbeeld

We berekenen de  $[\text{H}_2\text{O}]$  in zuiver water (dat vrijwel niet geprotolyseerd is).

1 Liter water heeft een massa van 1000 gram (we nemen aan dat de dichtheid 1,000 g/ml is). De hoeveelheid stof ( $n$ ) is:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol. De concentratie is dan } 55,56 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Bij de autoprotolyse van water is er slechts een zeer klein gedeelte dat in ionen splitst. Bij 298 K is de waarde van de evenwichtsconstante  $K$  gelijk aan  $3,24 \cdot 10^{-18}$ . Het evenwicht ligt dus ver naar links. Als we het aantal mol water dat geprotolyseerd is  $x$  noemen kunnen we een berekening maken van het  $[\text{H}^+]$  en  $[\text{OH}^-]$ .

$$K = \frac{[\text{H}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{55,56} = 1,80 \cdot 10^{-16}$$

Hieruit volgt:  $x = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (Reken dit na!)

We controleren of de afname van  $[\text{H}_2\text{O}]$  terecht verwaarloosd is:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,56 - 1 \cdot 10^{-7} = 55,56 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (geen probleem!)}$$

Bij deze temperatuur (298 K) bedraagt de waterconstante:

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ (mol}^2\text{.l}^{-2}\text{)}. \rightarrow$$

Vanaf nu wordt het evenwicht in water beschreven met de waterconstante  $K_w$ . Ook deze hangt alleen af van de temperatuur (zie BINAS tabel 50a).

Omdat in de chemie vaak gewerkt moet worden met heel kleine getallen, en de schrijfwijze ervan soms verwarring kan geven, gebruikt men vaak de zogenaamde p-waarden van grootheden. Hiermee bedoelt men de negatieve logaritme van de grootheid, dus:

$$pK_w = -\log K_w \text{ (de 10 laten we meestal weg)}$$

En ook:

$$pH = -\log [H^+] \text{ en } pOH = -\log [OH^-]$$

Voor zuiver water van 298 K geldt nu:

$$K_w = 10^{-14} \text{ Hieruit volgt: } pK_w = 14$$

Als we dit toepassen op vergelijking (8.1), kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} K_w &= [H^+].[OH^-] \\ pK_w &= -\log([H^+].[OH^-]) \\ pK_w &= -\log [H^+] + (-\log [OH^-]) \\ pK_w &= pH + pOH = 14 \end{aligned}$$

De grootheden pH en pOH gebruiken we vaak om het zure of basische karakter van een oplossing aan te geven. Meestal werken we met de pH. Denk maar aan pH-meter, pH-papier, de berichtgeving over de pH van zure regen en dergelijke. Bij berekeningen aan basische oplossingen is de pOH echter ook erg handig.

Bij 298 K (25°C) geldt (zie ook BINAS tabel 50a):

$$pH + pOH = 14$$

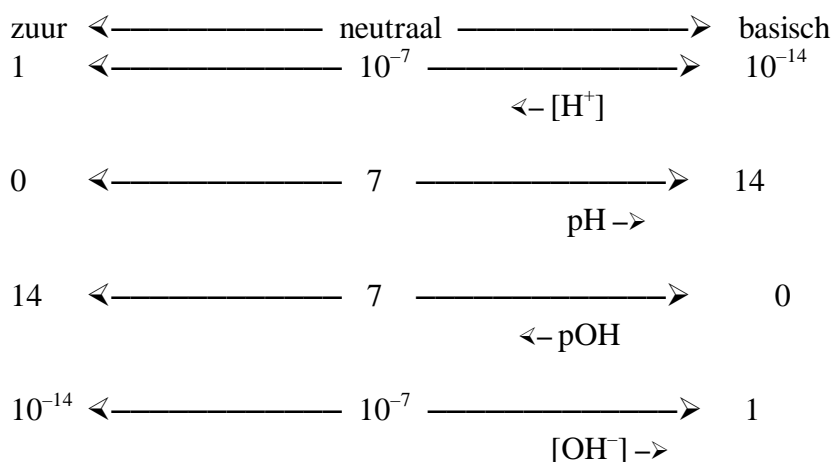
en voor zuiver water bij die temperatuur geldt:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \longrightarrow pH = pOH = 7$$

Als aan zuiver water een zuur wordt toegevoegd zal de  $[H^+]$  toenemen en de pH zal afnemen.

Voegen we aan zuiver water een base toe, dan zal de  $[OH^-]$  stijgen.

De pH ligt voor vrijwel alle oplossingen tussen 0 en 14. Het verband tussen diverse grootheden staat weergegeven in figuur 8.1.



Figuur 8.1 Verband tussen pH, pOH,  $[H_3O^+]$  en  $[OH^-]$

### opdracht A

a Bereken de pH als:

- |   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| 1 | $[H^+] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  | 3 | $[H^+] = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| 2 | $[H^+] = 2,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ | 4 | $[H^+] = 1,0 \text{ mmol.mL}^{-1}$             |

b Bereken de pH van de onderstaande oplossingen:

- 1 6 mmol  $H^+$  in 120 ml water.
- 2 0,02 mol  $H^+$  in 19850 ml water
- 3 0,15 mmol  $H^+$  in 126,5 ml water

c Bereken de  $[H^+]$  (in  $\text{mol.L}^{-1}$ ) voor onderstaande oplossingen:

- |   |           |   |            |
|---|-----------|---|------------|
| 1 | pH = 8,45 | 3 | pH = -1,30 |
| 2 | pH = 0,02 | 4 | pH = 14,00 |

d Bereken de pH van de volgende oplossingen:

- |   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| 1 | $[OH^-] = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | 4 | $[OH^-] = 1,45 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| 2 | $[OH^-] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$                | 5 | $5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mmol OH}^-$ in 0,75 l |
| 3 | 0,1 mmol $OH^-$ in 2050 ml                      |   |  |

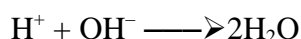
## Berekening van de pH: sterke zuren en basen

Sterke zuren en basen protolysen in water volledig. Voor zuren wil dat zeggen dat ze al hun protonen afstaan, en voor basen dat ze al hun  $\text{OH}^-$ -ionen afstaan (of allemaal een proton opnemen). Hierdoor verandert de  $[\text{H}^+]$  en  $[\text{OH}^-]$  in de oplossing.

Hieronder worden een aantal voorbeelden uitgewerkt, waarmee de berekening van de pH uit de doeken wordt gedaan.

Daarbij moet je op de volgende zaken letten:

- Meerwaardige zuren of basen kunnen per mol meer dan 1 mol  $\text{H}^+$  of  $\text{OH}^-$  afsplitsen. Wat dan telt is niet de analytische concentratie van het zuur of de base, maar de resulterende  $[\text{H}^+]$  of  $[\text{OH}^-]$ .
- Bij het mengen van oplossingen van zuren en basen treedt een neutralisatiereactie op:

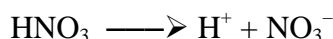


Bepalend voor de pH van het resterende mengsel is de concentratie van de deeltjessoort ( $\text{H}^+$  of  $\text{OH}^-$ ) die na reactie overblijft.

### Voorbeeld 8.4

Bereken de pH van een oplossing die gemaakt wordt door 25 ml 0,2 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>-oplossing te verdunnen tot 500 ml.

Uitwerking:



Omdat HNO<sub>3</sub> een zeer sterk zuur is, is het volledig geprotolyseerd. We berekenen eerst de  $[\text{H}^+]$ , dan de pH.

Het volume van de oplossing is 0,5 l.

Het aantal mol HNO<sub>3</sub> in 25 ml 0,2 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> is gelijk aan:

$$n(\text{HNO}_3) = V \cdot c = 25 \cdot 10^{-3} \text{ (l)} \cdot 0,2 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

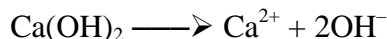
De concentratie van  $\text{H}_3\text{O}^+$  in de resulterende oplossing is dan:

$$[\text{H}^+] = \frac{n}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ (mol)}}{0,5 \text{ (l)}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \longrightarrow \text{pH} = 2$$

### Voorbeeld 8.5

Bereken de pH van een oplossing die 1,48 gram Ca(OH)<sub>2</sub> per 750 ml bevat.

Uitwerking:



We berekenen eerst het aantal mol  $\text{OH}^-$  dat er per 750 ml vrijkomt.

$$m(\text{Ca(OH)}_2) = 1,48 \text{ g}$$

$$n(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,48 \text{ (g)}}{74,1 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} = 0,020 \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = 2 \cdot 0,020 = 0,040 \text{ mol} = 40 \text{ mmol}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{40 \text{ (mmol)}}{750 \text{ (ml)}} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \longrightarrow \text{pOH} = 1,27$$

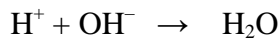
De pH is dan gelijk aan  $14 - \text{pOH} = 12,73$

### **Voorbeeld 8.6**

Bereken de pH van de oplossing die ontstaat door het mengen van 560 ml  $0,090 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH (oplossing A) en 315 ml  $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (oplossing B).

#### Uitwerking:

We berekenen eerst het aantal mol  $\text{H}^+$  en  $\text{OH}^-$  dat zich in beide oplossingen bevindt. Bij het mengen zal een neutralisatiereactie optreden:



Een van beide deeltjessoorten zal dan overblijven. Daarvan is de hoeveelheid stof vlot te berekenen. De rest volgt.

Oplossing A:  $n(\text{OH}^-) = V \cdot c = 560 \cdot 0,09 = 50,4 \text{ mmol}$

Oplossing B:  $n(\text{H}^+) = V \cdot c = 315 \cdot 0,02 \cdot 2 = 12,6 \text{ mmol}$

Bij mengen van de twee oplossingen zal er  $\text{OH}^-$  overblijven:

$$n(\text{OH}^-) = 50,4 - 12,6 = 37,8 \text{ mmol OH}^-$$

Het volume van de oplossing is dan  $V = 560 + 315 = 875 \text{ ml}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V} = \frac{37,8 \text{ (mmol)}}{875 \text{ (ml)}} = 0,0432 \text{ mol.L}^{-1}$$

dus:  $\text{pOH} = 1,36$  en:  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,64 \approx 12,6$

### **opdracht B**

Je mengt 320 ml zoutzuur met een pH van 0,80 met 640 ml natronloog met een pH van 13,00. Bereken de pH van de resulterende oplossing.

- »»» **Bij de berekening van de pH houden we geen rekening met de hoeveelheid  $\text{H}^+$  en  $\text{OH}^-$  die uit de protolysereactie van water onstaat. Dit is ook geen enkel probleem:**
- **Vrijwel altijd is een  $[\text{H}^+]$  of  $[\text{OH}^-]$  van  $10^{-7}$  zeer veel kleiner dan de hoeveelheden die bij de protolyse van sterke zuren of basen vrijkomen.**
  - **De autoprotolyse van water (een evenwichtsreactie) wordt daarbij sterk teruggedrongen door de toevoeging van  $\text{H}^+$  of  $\text{OH}^-$ :**

De hoeveelheden die dan nog overblijven hebben geen enkele invloed op de feitelijke  $[H^+]$  of  $[OH^-]$ .

De verwaarlozing van de autoprotolyse van water is alleen bij erg verdunde oplossingen van zwakke protolyten niet toegestaan. Deze oplossingen zullen we echter niet behandelen.

### opdracht C

a Bereken de pH van:

- 1  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  HI-oplossing
- 2  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  zwavelzuur-opl.

b Op de labzaal staat een fles waarin 250 ml  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  zwavelzuur-oplossing en 150 ml  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  salpeterzuur-oplossing wordt gegoten.

- 1 Bereken de pH van beide oplossingen.
- 2 Bereken de pH van het resulterende mengsel.

c Van een  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  zwavelzuur-oplossing wordt 25 ml met demi-water aangevuld tot 5 liter .

- 1 Bereken de pH van de onverdunde zwavelzuur-oplossing.
- 2 Bereken de pH van de verdunde zwavelzuur-oplossing.

d Een analiste mengt:

- 20 ml  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$   $H_2SO_4$ -oplossing
- 50 ml  $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$   $HClO_3$ -oplossing
- 90 ml  $0,121 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH-oplossing

Bereken de pH van de resulterende oplossing.

### 8.3 Opgaven

- 1 Bereken de pH van de volgende oplossingen:
  - a  $0,12 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$  (pH=0,92)
  - b  $0,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (pH=1,22)
  - c  $0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$  (pH=13,18)
  
- 2 Bereken de  $[\text{H}^+]$  van de volgende oplossingen:
  - a zoutzuur met een pH van 2,31 ( $4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )
  - b zwavelzuur-oplossing met een pH van 1,16 ( $3,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )
  
- 3 Bereken de analytische concentratie van de volgende oplossingen:
  - a een KOH-oplossing met pH = 12,16 ( $1,445 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )
  - b een  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -oplossing met pH = 9,41 ( $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )
  
- 4 In een bekeerglas hebben we één liter natronloog met een pH van 11. Hoe groot wordt de pH als de oplossing wordt verdund tot 2 liter? (pH=10,70)
  
- 5 100 ml oplossing van een sterke base (pH = 12) wordt gevoegd bij 50 ml oplossing van een sterk zuur met pH 2. het mengsel wordt aangevuld tot 1 liter.  
Bereken de pH van de verkregen oplossing. (pH=10,70)
  
- 6 Bij 50 °C is de pH van zuiver water gelijk aan 6,63. Bij dezelfde temperatuur maakt men een oplossing van  $0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH}$ .
  - a bereken de waterconstante bij die temperatuur. ( $K_w=5,5 \cdot 10^{-14}$ )
  - b Bereken de pH van de natronloog. (pH=11,56)