

ZUUR-BASE BUFFERS

Samenvatting voor het VWO

versie december 2017

INHOUDSOPGAVE

1. Vooraf
2. Wat is een buffer ?
3. Hoe werkt een buffer ?
4. Geconjugeerd zuur/base-paar
5. De pH van een buffer

De volgende onderdelen behoren sinds het schooljaar 2009-2010 niet meer tot de eindexamenstof.

6. Berekeningen bij toevoeging van een weinig zuur of base aan een buffer
7. Voor de liefhebbers van zuur-baseberekeningen...
 - 7.1. Berekeningen bij toevoeging van een sterk zuur aan een oplossing die uitsluitend ethaanzuur bevat.
 - 7.2. Berekeningen bij toevoeging van een sterke base aan een oplossing die uitsluitend ethaanzuur bevat.
 - 7.3. Samenvattend.

Dit document is samengesteld ter ondersteuning van het vak scheikunde voor VWO. Het dient als richtlijn en is niet bedoeld als vervanging of complete weergave van de les- en examenstof, noch als indicatie van de (eind)exameneisen.

Wijzigingen, spel-, typ- en zetfouten voorbehouden.

Alle rechten voorbehouden. Vermenigvuldiging en distributie van dit document is uitsluitend toegestaan voor persoonlijk gebruik. Enig ander gebruik is zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de auteur niet toegestaan.

Voor zover het maken van kopieën is toegestaan op grond van de Nederlandse Auteurswet 1912, art. 16 en 17, dient men de daarvoor verschuldigde vergoedingen aan de auteur te voldoen.

©2008-2017 dr.ir. R.C.M. Jakobs, Arnhem

rob@rob-jakobs.nl

ZUUR-BASE BUFFERS

1. Vooraf

- Als hier wordt gesproken over een oplossing, zonder nadere aanduiding, dan wordt een oplossing in water bedoeld.
- Alle ionen dienen in waterige oplossingen eigenlijk als gehydrateerde ionen ("aq") te worden genoteerd. Om de formules overzichtelijk te houden, wordt de toevoeging "aq" hier meestal achterwege gelaten. Ook is voor vaste stoffen de aanduiding "s" achterwege gelaten.
- Voor de algemene theorie van zuren en basen is een separate samenvatting voor het VWO beschikbaar, waarin de definities van sterke en zwakke zuren en basen, alsmede eenvoudige berekeningen met de zuur/baseconstante (K_z en K_b) worden besproken. Deze stof wordt in deze samenvatting als bekend verondersteld. De samenvatting is te downloaden op <http://www.innato.nl/scheikunde>
- Deze samenvatting maakt gebruik van het 'nieuwe' BINAS tabellenboek (zesde editie).

2. Wat is een buffer ?

Het scheikundige begrip buffer kan men vergelijken met de voorraad die een kruidenier van een artikel aanhoudt om schommelingen in de verkoop van dat artikel op te vangen; de kruidenier noemt dit een buffervoorraad.

Een scheikundige buffer vangt schommelingen in de zuurgraad van een oplossing op. Bij de toevoeging van een hoeveelheid zuur of base aan een buffer, zal bij een goede bufferwerking de pH weinig veranderen.

De hoeveelheid zuur- of basetoevoeging die een buffer kan opvangen, wordt bepaald door de *buffercapaciteit* van de buffer. Hoe groter de buffercapaciteit van de oplossing, des te meer zuur of base kan worden toegevoegd zonder een grote pH-verandering te krijgen.

3. Hoe werkt een buffer ?

Als een bufferoplossing in staat moet zijn om een toevoeging van zuur op te vangen, oftewel een toevoeging van H_3O^+ ionen, dan zullen er in de bufferoplossing deeltjes aanwezig moeten zijn die de toegevoegde H_3O^+ ionen zoveel mogelijk 'opeten' (neutraliseren). Deze deeltjes zullen dan een base moeten zijn.

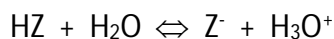
Een goede buffer moet ook een toevoeging van base kunnen opvangen. De toegevoegde base zal OH^- ionen willen doen ontstaan, die dan door de bufferoplossing zoveel mogelijk moeten worden geneutraliseerd. In zo een bufferoplossing zullen dus ook zure deeltjes aanwezig moeten zijn.

Kortom: een goede bufferoplossing bestaat uit een oplossing van een zuur en een base.

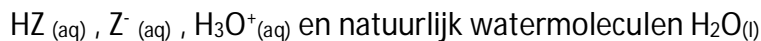
Dit lijkt vreemd, want zuren en basen reageren tenslotte met elkaar. Dat is waar, zeker als het zuur of de base sterk is, maar als men een combinatie neemt van een zwak zuur met zijn geconjugeerde base, dan ontstaat er een bijzondere situatie waarvan bij een buffer gebruikt wordt gemaakt.

4. Geconjugeerd zuur/base-paar

Als een zwak zuur met algemene formule HZ wordt opgelost, zal een deel hiervan een H⁺ ion afstaan aan een watermolecuul volgens:



Als het evenwicht zich heeft ingesteld, bevinden zich in de oplossing de volgende deeltjes:



Hoe zwakker het zuur, des te kleiner het deel van de toegevoegde HZ -deeltjes dat een H⁺ ion zal afstaan en des te kleiner de hoeveelheid Z⁻ en H₃O⁺ die hierbij ontstaat.

Lossen we bijvoorbeeld 0,1 mol ethaanzuur (azijnzuur, CH₃COOH) op in 1 liter water, dan staat slechts 1 op de circa 100 ethaanzuurmoleculen een H⁺ ion af, de overige 99 ethaanzuurmoleculen bevindt zich als CH₃COOH_(aq) in de oplossing.

De bovenstaande reactievergelijking is als een evenwicht genoteerd. Het deeltje HZ kan een H⁺ ion af staan (reactie naar rechts) en het deeltje Z⁻ kan een H⁺ ion opnemen (reactie naar links). HZ is dus een zuur en Z⁻ is een base.

De deeltjes HZ en Z⁻ horen bij elkaar, ze kunnen uit elkaar ontstaan, ze worden daarom een geconjugeerd zuur/base-paar genoemd.

Z⁻ is de geconjugeerde base van HZ, terwijl HZ het geconjugeerde zuur is van Z⁻. Het woord *geconjugeerd* heeft hier de betekenis "aan elkaar verbonden".

5. De pH van een buffer

Zoals bij §3 reeds gezegd, treedt er een bijzondere situatie op als we een oplossing maken van een zwak zuur en zijn geconjugeerde base.

Als voorbeeld nemen we het zwakke zuur ethaanzuur, CH₃COOH.

In elke oplossing van ethaanzuur stelt zich het volgende evenwicht in:



Men kan berekenen dat in een niet al te verdunde oplossing van ethaanzuur de meeste ethaanzuurmoleculen hun H⁺ ion niet hebben afgestaan (bij een 0,1 M oplossing zijn dit ongeveer 99 van de 100 moleculen). Het bovenstaande evenwicht ligt dan dus ver naar links. Dit komt omdat ethaanzuur een zwak zuur is.

Uit bovenstaande reactievergelijking blijkt, dat er bij de afsplitsing van een H^+ ion steeds één CH_3COO^- ion en één H_3O^+ ion ontstaat. Het aantal aanwezige CH_3COO^- en H_3O^+ ionen is daarmee aan elkaar gelijk. Als er weinig CH_3COO^- ionen zijn, moeten er dus ook weinig H_3O^+ ionen zijn.

Voegen we aan een oplossing van ethaanzuur nog eens extra CH_3COO^- ionen toe, dan zal het evenwicht zich hier tegen verzetten door nòg verder naar links te gaan. Dit kan doordat de CH_3COO^- ionen die aanvankelijk uit het evenwicht waren ontstaan zich weer binden aan de (eveneens aanvankelijk ontstane) H_3O^+ ionen. Als de H_3O^+ ionen 'op' zijn, kan het evenwicht niet meer verder naar links.

Als we voldoende CH_3COO^- ionen toevoegen, kunnen we eigenlijk stellen dat het evenwicht zo ver naar links ligt, dat geen enkel CH_3COOH -molecuul zijn H^+ ion heeft afgesplitst. Oftewel: de concentratie van CH_3COOH is gelijk aan de oorspronkelijke hoeveelheid ethaanzuur (in mol) die per liter oplossing is toegevoegd. Deze concentratie geven we aan met $[CH_3COOH]_0$.

We hebben aan de oplossing echter niet alleen ethaanzuur toegevoegd, dat nu alleen als CH_3COOH aanwezig is, maar ook nog eens CH_3COO^- ionen. We hebben dit bijvoorbeeld gedaan door een hoeveelheid van het natriumzout van ethaanzuur (natriumethanoaat CH_3COONa) op te lossen.

Alle natriumzouten lossen goed op (BINAS tabel 45) en splitsen volledig in ionen, in dit geval in Na^+ en CH_3COO^- .

De toegevoegde CH_3COO^- ionen willen wel een H^+ ion opnemen (want het is een base), maar er zijn (vrijwel) geen H_3O^+ ionen meer die het benodigde H^+ ion kunnen afstaan.

De concentratie van de CH_3COO^- ionen blijft daarmee gelijk aan het aantal mol CH_3COONa dat per liter oplossing is opgelost. Deze concentratie geven we aan met $[CH_3COO^-]_0$.

Voor de evenwichtsvoorwaarde van het bovenstaande ethaanzuur-evenwicht geldt, zoals altijd:

$$K_z = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{(formule 1)}$$

Als we aannemen dat de temperatuur van de oplossing 298 K is, dan kunnen we de waarde van K_z opzoeken in BINAS tabel 49: $K_z = 1,7 \times 10^{-5}$.

We weten de concentraties $[CH_3COO^-]$ en $[CH_3COOH]$. Die zijn namelijk gelijk aan $[CH_3COO^-]_0$ en $[CH_3COOH]_0$ zie de uitleg die zojuist gegeven is.

Dus kunnen we formule 1 als volgt aanpassen:

$$K_z = \frac{[CH_3COO^-]_0 \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]_0} \quad \text{(formule 2)}$$

Hierin is K_z gelijk aan $1,7 \times 10^{-5}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$ de concentratie van het opgeloste natriumethanoaat (in mol L^{-1}) en $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ de concentratie van het oorspronkelijk opgeloste ethaanzuur (ook in mol L^{-1}).

Voorbeeld:

We lossen 30 gram ethaanzuur en 30 gram natriumethanoaat op en vullen de oplossing aan tot 1,0 liter.

De molmassa van ethaanzuur is $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ en die van natriumethanoaat is $82,03 \text{ g mol}^{-1}$.

30 gram ethaanzuur is $30 / 60,05 = 0,4996 \text{ mol}$ ethaanzuur.

30 gram natriumethanoaat is $30 / 82,03 = 0,3657 \text{ mol}$ natriumethanoaat, hieruit ontstaat $0,3657 \text{ mol CH}_3\text{COO}^-$ ionen.

Dus: $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,4996 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = 0,3657 \text{ mol L}^{-1}$.

Invullen in formule 2 geeft uiteindelijk $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,322 \times 10^{-5}$ (ga dit na!).

De pH van de oplossing is daarmee $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(2,322 \times 10^{-5}) = 4,63$.

We kunnen formule 2 ook omwerken tot:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_z \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0} \quad \text{(formule 3)}$$

en aangezien K_z constant is (bij een bepaalde temperatuur), zien we dat $[\text{H}_3\text{O}^+]$ alleen maar afhankelijk is van de verhouding van de concentraties $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ en $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$.

Als we de oplossing uit het zojuist gegeven voorbeeld met een factor 2 verdunnen, dus het totaalvolume tot 2,0 liter vergroten door de toevoeging van 1,0 liter water, dan worden beide concentraties $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ en $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$ een factor 2 lager, maar hun verhouding blijft gelijk. De pH van de oplossing verandert dus niet door verdunning ! Dit is het geval zolang de verdunning niet extreem is.

In het geval waarbij gelijke molaire concentraties $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ en $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$ worden gebruikt, bijvoorbeeld beide $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, verandert formule 3 in:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_z \quad \text{(formule 4)}$$

oftewel:

$$\text{pH} = \text{p}K_z \quad \text{(formule 5)}$$

6. Berekeningen bij toevoeging van een weinig zuur of base aan een buffer

De onderwerpen in dit hoofdstuk zijn sinds het schooljaar 2009-2010 geen onderdeel meer van het eindexamenprogramma. Zij worden hier behandeld voor de 'liefhebber'.

We nemen als voorbeeld een 1,0 liter bufferoplossing die 0,10 mol L⁻¹ ethaanzuur en 0,20 mol L⁻¹ natriumethanoaat bevat.

Volgens formule 3 is [H₃O⁺] dan gelijk aan 8,5 x 10⁻⁶ en de pH gelijk aan 5,07.

We voegen nu aan deze oplossing 10 mL 1,0 M zoutzuur toe.

Zoutzuur is een sterk zuur dus 10 mL 1,0 M zoutzuur bevat 10 mmol H₃O⁺, oftewel 1,0 x 10⁻² mol H₃O⁺.

H₃O⁺ is een sterk zuur en de toegevoegde 1,0 x 10⁻² mol H₃O⁺ zal aflopend reageren met 1,0 x 10⁻² mol CH₃COO⁻ ionen (die dan verdwijnen), onder vorming van 1,0 x 10⁻² mol CH₃COOH.

Als we de toename van het totaalvolume met 10 mL verwaarlozen, dan wordt formule 3:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_z \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 + 1,0 \times 10^{-2}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 - 1,0 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-5} \times \frac{0,10 + 1,0 \times 10^{-2}}{0,20 - 1,0 \times 10^{-2}} = 9,841 \times 10^{-6}$$

Dit levert een nieuwe pH-waarde van 5,01.

We zien dat door de toevoeging van het zuur de pH-waarde van de oplossing nauwelijks verandert. Dit illustreert de bufferende werking van de oplossing.

Zouden we in plaats van 10 mL 1,0 M zoutzuur 10 mL 1,0 M natronloog hebben toegevoegd, dan zou de aldus toegevoegde 1,0 x 10⁻² mol OH⁻ aflopend hebben gereageerd met 1,0 x 10⁻² mol van het zuur CH₃COOH, onder vorming van 1,0 x 10⁻² mol CH₃COO⁻ ionen.

Als we de toename van het totaalvolume met 10 mL weer verwaarlozen, dan wordt formule 3:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_z \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - 1,0 \times 10^{-2}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 + 1,0 \times 10^{-2}} = 1,7 \times 10^{-5} \times \frac{0,10 - 1,0 \times 10^{-2}}{0,20 + 1,0 \times 10^{-2}} = 7,285 \times 10^{-6}$$

Dit levert een nieuwe pH-waarde van 5,14.

We zien dat ook door de toevoeging van de base de pH-waarde van de oplossing nauwelijks verandert. Dit illustreert wederom de bufferende werking van de oplossing.

Zie ook de noot aan het einde van dit document.

7. Voor de liefhebbers van zuur-baseberekeningen...

De onderwerpen in dit hoofdstuk zijn geen onderdeel van het eindexamenprogramma.

7.1. Berekeningen bij toevoeging van een sterk zuur aan een oplossing die uitsluitend ethaanzuur bevat.

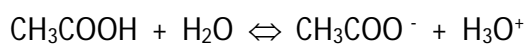
Stel we nemen een oplossing die in 1,0 liter 0,10 mol ethaanzuur bevat. We voegen dus niet de base ethanoaat toe en hebben daarmee een oplossing van uitsluitend één zwak zuur. Om de pH van deze oplossing te berekenen, mogen we gebruik maken van:

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{(formule 6)}$$

Met $K_z = 1,7 \times 10^{-5}$ en $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,10$ volgt hieruit $\text{pH} = 2,89$.

We voegen nu aan deze oplossing y liter 1,0 M zoutzuur toe, oftewel y mol H_3O^+ . Als y niet te groot is, bijvoorbeeld 0,010 L (10 mL), mogen we de volumetoename verwaarlozen en berekenen we de nieuwe pH.

Ook nu stelt zich het evenwicht in:



waarin de totale hoeveelheid H_3O^+ gelijk is aan de H_3O^+ ionen die door de splitsing van ethaanzuur zijn geleverd PLUS die afkomstig zijn van het toegevoegde zoutzuur (y mmol). De hoeveelheid H_3O^+ ionen die door de splitsing van ethaanzuur zijn geleverd, is gelijk aan de hoeveelheid CH_3COO^- ionen die zijn ontstaan.

Hierdoor geldt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + y$$

oftewel
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - y \quad \text{(formule 7)}$$

De ethanoaationen in de oplossing zijn ontstaan uit de oorspronkelijk toegevoegde hoeveelheid ethaanzuur ($[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$), waardoor er aan ethaanzuur over is:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad \text{(formule 8)}$$

Vullen we de gegevens uit formules 7 en 8 in de evenwichtsvoorwaarde (formule 1) in, dan krijgen we:

$$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times ([\text{H}_3\text{O}^+] - y)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - y)} \quad \text{(formule 9)}$$

Indien we 10 mL 1,0 M zoutzuur toevoegen, is y gelijk aan $1,0 \times 10^{-2}$ mol.

Vullen we dit in formule 9 in, samen met $K_z = 1,7 \times 10^{-5}$ en $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,10$ dan kunnen we $[\text{H}_3\text{O}^+]$ uit de vergelijking oplossen en de pH berekenen.

We krijgen dan $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,017 \times 10^{-2}$ waardoor $\text{pH} = 1,99$.

De pH van de oplossing is praktisch gelijk aan een oplossing van $1,0 \times 10^{-2}$ mol zoutzuur in 1,0 liter water (die zou namelijk $\text{pH} = 2,00$ zijn).

De ethaanzuuroplossing heeft geen bufferende werking voor de toevoeging van zuur. Dit komt omdat er (vrijwel) geen base CH_3COO^- aanwezig is om het toegevoegde zuur te neutraliseren.

Zie ook de noot aan het einde van dit document.

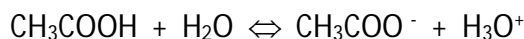
7.2. Berekeningen bij toevoeging van een sterke base aan een oplossing die uitsluitend ethaanzuur bevat.

Stel gaan weer uit van een oplossing die in 1,0 liter 0,10 mol ethaanzuur bevat.

We voegen nu aan deze oplossing y liter 1,0 M natronloog toe, oftewel y mol OH^- .

Als y niet te groot is, bijvoorbeeld 0,010 L (10 mL), mogen we de volumetoename weer verwaarlozen en berekenen we de nieuwe pH.

Voor het gemak schrijven we weer even het evenwicht op:



De toegevoegde OH^- ionen (een sterke base) reageren aflopend met CH_3COOH onder de vorming van CH_3COO^- ionen.

De hoeveelheid CH_3COO^- ionen is dan gelijk aan de hoeveelheid die is ontstaan uit de splitsing van ethaanzuur PLUS de hoeveelheid als gevolg van de aflopende reactie tussen ethaanzuur met de toegevoegde OH^- ionen.

De hoeveelheid CH_3COO^- ionen die is ontstaan uit de splitsing van ethaanzuur is gelijk aan de hoeveelheid H_3O^+ ionen (zie reactievergelijking); uit de reactie met y mol OH^- ontstaat nog eens y mol CH_3COO^- ionen.

Oftewel: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + y$ **(formule 10)**

Van het ethaanzuur blijft over (formule 8 en 10):

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] - y$ **(formule 11)**

Invullen in de evenwichtsvoorwaarde geeft:

$K_z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times ([\text{H}_3\text{O}^+] + y)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+] - y}$ **(formule 12)**

Indien we 10 mL 1,0 M natronloog toevoegen, is y gelijk aan $1,0 \times 10^{-2}$ mol. Vullen we dit in formule 12 in, samen met $K_z = 1,7 \times 10^{-5}$ en $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 0,10$ dan kunnen we $[\text{H}_3\text{O}^+]$ uit de vergelijking oplossen en de pH berekenen.

We krijgen dan $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,505 \times 10^{-4}$ waardoor $\text{pH} = 3,82$.

Zouden we $1,0 \times 10^{-2}$ mol OH^- ionen toevoegen aan 1,0 liter zuiver water, dan zou de pH gelijk aan 12,00 zijn (ga dit na).

Door de aanwezigheid van ethaanzuur, is de pH nu echter beduidend lager (de oplossing reageert nog steeds zuur).

De ethaanzuuroplossing heeft een bufferende werking voor de toevoeging van base. Dit komt omdat er een zuur (CH_3COOH) aanwezig is om de toegevoegde base grotendeels te neutraliseren.

Zie ook de noot aan het einde van dit document.

7.3. Samenvattend.

- > Een oplossing van uitsluitend ethaanzuur heeft geen bufferende werking voor zuren, maar wel een bufferende werking voor basen.
- > Een oplossing van uitsluitend ethanoaat (de base CH_3COO^-) zal een bufferende werking voor zuren hebben, maar niet voor basen.
- > Een oplossing die zowel ethaanzuur als ethanoaat bevat, heeft een bufferende werking voor zowel zuren als basen.

NOOT

In de evenwichtsvoorwaarde staan concentraties (in mol L^{-1}) en niet aantallen mol.

Als we aan V liter van een oplossing bijvoorbeeld y mol H_3O^+ -ionen toevoegen, die aflopend reageert met de base Z^- onder vorming van y mol HZ , dan wordt de nieuwe hoeveelheid (in mol) van de base Z^- gelijk aan $V \times [\text{Z}^-]_{\text{oud}} - y$ en de nieuwe hoeveelheid zuur (in mol) HZ gelijk aan $V \times [\text{HZ}]_{\text{oud}} + y$.

De nieuwe concentraties zijn dan: $[\text{Z}^-]_{\text{nieuw}} = [\text{Z}^-]_{\text{oud}} - y/V$ en $[\text{HZ}]_{\text{nieuw}} = [\text{HZ}]_{\text{oud}} + y/V$.

Alleen bij een volume $V = 1$ mogen we schrijven

$$[\text{Z}^-]_{\text{nieuw}} = [\text{Z}^-]_{\text{oud}} - y$$
$$\text{en } [\text{HZ}]_{\text{nieuw}} = [\text{HZ}]_{\text{oud}} + y.$$

Daarom zijn we bij de berekeningen bij paragrafen 6 en 7 steeds uitgegaan van 1,0 L beginoplossing en hebben we – net zoals hier - de volumetoename verwaarloosd.