

TITRATIES

Een korte inleiding en voorbeelden voor het HAVO en VWO

versie april 2019

WOORD VOORAF

De in dit document besproken titratiemethoden vormen de basis van de diverse varianten die in de loop der decennia zijn ontwikkeld. De informatie in dit document is daarmee verre van uitputtend en dient daarom te worden gezien als een eerste introductie in de *titrimetrie*.

Zure waterstofionen (protonen) worden in het HAVO als H^+ genoteerd en in het VWO als H_3O^+ . In dit document wordt de notatie H^+ gebruikt. Indien de lezer het VWO volgt, dient deze notatie overal als H_3O^+ te worden gelezen; in voorkomende gevallen moet dan ook de reactievergelijking worden aangepast. Zo wordt de reactievergelijking $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ voor het VWO dan $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2 H_2O$

Uitkomsten van berekeningen zijn in het juiste aantal significante cijfers gegeven, waarbij alleen het eindantwoord op het juiste aantal significante cijfers is afgerond.

Een link naar de meest recente versie van dit document staat hier:

<http://www.innato.nl/scheikunde>

Dit document is samengesteld ter ondersteuning van het vak scheikunde voor HAVO en 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.

©2014-2019 dr.ir. R.C.M. Jakobs (Innato bv), Arnhem

rjakobs@innato.nl

www.innato.nl

TITRATIES

In een chemisch laboratorium worden titraties veelvuldig gebruikt om de hoeveelheid of concentratie van stoffen te bepalen; het is daarmee een kwantitatieve analyse.

Men laat een onbekende hoeveelheid van een bekende stof reageren met een andere stof waarvan de concentratie/molariteit en de toegevoegde hoeveelheid nauwkeurig bekend zijn. De reagerende stoffen zijn bijna altijd opgelost in water. De reactie moet aflopend zijn en de vergelijking van de reactie dient bekend te zijn. Er mogen geen (storende) nevenreacties plaatsvinden.



Van de oplossing met bekende concentratie/molariteit (de zogenaamde titrant) wordt nauwkeurig gemeten hoeveel er moet worden toegevoegd om van de te bepalen stof juist alles te laten reageren. Het moment waarop precies de juiste hoeveelheid titrant is toegevoegd wordt het equivalentiepunt genoemd (zie noot 1). De titrant wordt met behulp van een buret aan de te bepalen stof toegevoegd.

Een buret is een dunne glazen buis waarop een schaalverdeling is aangebracht en waarmee men de toegevoegde hoeveelheid op 0,02 mL nauwkeurig kan aflezen. De inhoud van de buis is doorgaans iets meer dan 50 mL. Onderaan de buis zit een kraantje waarmee men de titrant in de buurt van het equivalentiepunt druppelsgewijs kan toevoegen (zie afbeelding).

Om het equivalentiepunt zichtbaar te maken, gebruikt men een zogenaamde indicator: meestal bestaande uit een paar druppels van een opgeloste stof die van kleur verandert als juist alles gereageerd heeft.

Men zegt dan, dat het equivalentiepunt bereikt is en de laborant noteert dan de bijbehorende hoeveelheid titrant. Zie noot 2.

Op de volgende pagina's worden twee veelgebruikte titraties besproken: de directe titratie en de terugtitratie.

Noot 1. Bestaat de te bepalen stof bijvoorbeeld uit een base en is er 3,42 mmol aan OH^- -ionen aanwezig, dan is er precies 3,42 mmol aan H^+ -ionen nodig om het equivalentiepunt te bereiken, aangezien deze deeltjes reageren in de aantalverhouding 1:1 volgens $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Noot 2. We bekijken hoe de pH zich gedraagt bij een zuur-basetitratie met 0,1 M zoutzuur als titrant. We vereenvoudigen de berekeningen door geen rekening te houden met de dissociatie van water volgens $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. We gebruiken wel $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Stel dat we 3,42 mmol OH^- -ionen hebben in 100 mL. Dit geeft een molariteit $[\text{OH}^-]$ van 0,0342 mol L^{-1} en een pH van 12,534. In 34,1 mL titrant zit 3,41 mmol H^+ als we dit toevoegen, is er nog 0,01 mmol OH^- over (in 134 mL). We bevinden ons 0,01 mmol van het equivalentiepunt verwijderd en de oplossing heeft een pH van 9,9. Nu voegen we één druppel (0,05 mL) titrant toe, hierin zit 0,005 mmol H^+ ; er is nu $0,01 - 0,005 = 0,005$ mmol OH^- over (in 134 mL) en de pH wordt 9,6. Nog één druppel en we hebben het equivalentiepunt bereikt, met pH 7,0. Tenslotte voegen we nog één extra druppel titrant toe. Nu is er 0,005 mmol H^+ aanwezig in 134 mL, waardoor de pH nu 4,4 is.

Kortom: met slechts twee druppels titrant is de pH van 9,6 via 7,0 naar 4,4 gedaald. Ter vergelijking: voor de pH-daling van 12,5 naar 9,9 was 34,1 mL titrant nodig, dat zijn 682 druppels!

Dat de pH rond het equivalentiepunt zo sterk afneemt, komt doordat de pH logaritmisch is*. Met een indicator die ergens tussen pH 6 en pH 8 van kleur verandert, kunnen we daarom nauwkeurig het equivalentiepunt bepalen.

Voor een samenvatting over pH en pH-berekening, zie <http://www.innato.nl/scheikunde>

* Een vermindering van 1 mmol H^+ met 0,009 mmol is in de pH nauwelijks meetbaar, terwijl een hoeveelheid van 0,01 mmol H^+ na aftrek van 0,009 mmol tienmaal zo klein is geworden (verschil één 'pH-punt').

DIRECTE TITRATIE

Bij een directe titratie reageert de onbekende hoeveelheid stof direct met een bekende hoeveelheid stof. Deze titratiemethode wordt gebruikt als de reactie tussen de stoffen voldoende snel en aflopend is en er geen andere storende reacties zijn.

Voorbeeld:

In een erlenmeyer is 25,00 mL natronloog met een onbekende molariteit gepipetteerd. Bij de titratie van deze hoeveelheid natronloog blijkt 34,52 mL 0,130 M zoutzuur nodig te zijn. Bereken de molariteit van de gepipetteerde natronloog.

Uitwerking:

Als er 34,52 mL 0,130 M zoutzuur (H^+) nodig is om de natronloog (de OH^- -ionen) te neutraliseren, dan is hierbij $34,52 \times 0,130 = 4,501$ mmol H^+ toegevoegd en was er blijkbaar 4,501 mmol OH^- aanwezig want H^+ en OH^- reageren in de molverhouding 1:1.

De molariteit van de gepipetteerde natronloog is $4,501 \text{ mmol} / 25,00 \text{ mL} = 0,180 \text{ M}$.

TERUGTITRATIE

Het woord 'terug' zegt het al: je bent te ver gegaan en je wilt terug.

In meer chemische bewoordingen: je hebt bewust teveel - dat wil zeggen een overmaat - van een reagerende stof toegevoegd en je bepaalt vervolgens hoeveel de overmaat precies is. Vergelijk dit met een kruidenier die 's morgens 30 pakjes boter op het schap legt. Aan het einde van de dag telt hij de overgebleven pakjes. Als dit er vijf zijn, heeft hij die dag $30 - 5 = 25$ pakjes boter verkocht.

Deze titratiemethode wordt gebruikt als:

- (1) de te bepalen stof bij een directe titratie te langzaam of niet aflopend reageert;
- (2) er ook andere stoffen aanwezig zijn die een directe titratie beïnvloeden;
- (3) het equivalentiepunt van de directe titratie moeilijk vast te stellen is.

Voorbeeld:

In een erlenmeyer is 25,00 mL natronloog gepipetteerd. Men voegt 50,00 mL 0,130 M zoutzuur toe; dit is een overmaat. De overgebleven overmaat zoutzuur wordt getitreerd met 0,154 M natronloog. Voor deze (terug)titratie is 13,67 mL natronloog nodig. Bereken de molariteit van de gepipetteerde natronloog.

Uitwerking:

Er is 13,67 mL 0,154 M natronloog nodig om de overmaat zoutzuur te titreren, oftewel $13,67 \times 0,154 = 2,105$ mmol OH^- . Er was daarmee 2,105 mmol H^+ aanwezig, afkomstig van de overmaat zoutzuur.

Er was 50,00 mL 0,130 M zoutzuur toegevoegd, dat is $50,00 \times 0,130 = 6,50$ mmol H^+ . Hiervan was 2,105 mmol over (de overmaat), dus heeft er $6,50 - 2,105 = 4,395$ mmol H^+ gereageerd met evenveel (4,395) mmol OH^- uit de gepipetteerde natronloog.

De molariteit van de gepipetteerde natronloog is $4,395 \text{ mmol} / 25,00 \text{ mL} = 0,176 \text{ M}$.

Tip: uit de bovenstaande voorbeelden blijkt, dat een titratiesom vaak van eind naar begin doorgerekend wordt. Eigenlijk begin je op de plaats waar van een vloeistof het aantal mL plus de sterkte (molariteit) bekend is. Ook is het handig om in millimol (mmol = 10^{-3} mol) in plaats van mol te rekenen.

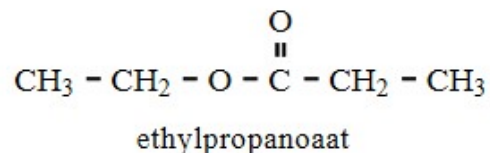
Opmerking:

In het zojuist gegeven voorbeeld van een terugtitratie is eigenlijk geen terugtitratie nodig, omdat natriumhydroxide en zoutzuur al snel en aflopend met elkaar reageren. Het is daarom alleen als voorbeeld bedoeld, om te laten zien hoe de berekening verloopt.

Voorbeeld van een 'echte' terugtitratie in de praktijk:

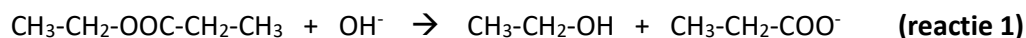
De ester ethylpropanoaat wordt gebruikt als geur- en smaakstof bij de productie van voedingsmiddelen zoals toetjes, snoep en kauwgom. Ethylpropanoaat heeft een fruitige geur en smaak die doet denken aan banaan, ananas en kiwi.

De structuurformule van ethylpropanoaat is als volgt:



Ethylpropanoaat is een ester en kan daarom worden gehydrolyseerd door water, waarbij dan ethanol en propaanzuur ontstaan. De reactie is een evenwichtsreactie, die echter aflopend wordt als het ontstane propaanzuur door een vervolgreactie met een sterke base (bijvoorbeeld OH^-) wordt weggenomen. Een hydrolyse in basisch milieu, bijvoorbeeld met natriumhydroxide, wordt een verzeping genoemd.

Reactievergelijking**:



** Het Na^+ -ion komt niet in de reactievergelijking voor omdat het feitelijk niet reageert.

De verzepingsreactie is te langzaam om bruikbaar te zijn voor een directe titratie. Voor de kwantitatieve bepaling van ethylpropanoaat wordt daarom een terugtitratie gebruikt.

Opdracht:

Een producent van een yoghurttoetje met bananensmaak gebruikt ethylpropanoaat voor de verbetering van de smaak van zijn product. Het bedrijf maakt hierbij gebruik van een oplossing van ethylpropanoaat in ethanol. In de productspecificatie van de leverancier van deze oplossing staat dat de oplossing een gehalte van tenminste 30 g ethylpropanoaat per 100 mL oplossing heeft.

Het chemisch laboratorium van de yoghurtproducent controleert dit gehalte door middel van de onderstaande bepaling.

De vraag is: hoeveel gram ethylpropanoaat zit er in 100 mL van de geleverde oplossing?

= Verder op de volgende bladzijde =

Werkwijze:

- Pipetteer 10,00 mL van de ethylpropanoaat-oplossing in een maatkolf van 100,0 mL. Vul deze aan met ethanol en homogeniseer.
- Pipetteer uit de maatkolf 25,00 mL en breng dit over in een rondbodempkolf van 1 L.
- Voeg 100,0 mL natronloog met een bekende sterkte (ca. 0,10 M) toe; dit is een overmaat.
- Laat het mengsel onder voortdurend roeren gedurende minimaal 1 uur reageren bij een temperatuur van ca. 60° C.
- Laat het reactiemengsel afkoelen en breng het kwantitatief over in een erlenmeyer.
- Voeg enkele druppels broomthymolblauw-indicator toe en titreer met zoutzuur ca. 0,10 M.

Principe van de bepaling:

Bij de verzepingsreactie in de rondbodempkolf wordt de aanwezige ethylpropanoaat volledig omgezet volgens reactie 1. Voor de reactie zijn OH^- -ionen nodig, die afkomstig zijn van de toegevoegde natronloog. Aangezien er bewust een overmaat natronloog is toegevoegd, zal een deel van de toegevoegde OH^- -ionen niet gereageerd hebben en deze overgebleven OH^- -ionen worden getitreerd met zoutzuur.

Gegevens van de bepaling:

- De toegevoegde natronloog (overmaat) had een sterkte van 0,1125 M.
- Voor de titratie werd zoutzuur 0,1026 M gebruikt; hiervan bleek 37,14 mL nodig te zijn.

Uitwerking en berekening van het gehalte ethylpropanoaat:

Maak eerst een schematisch overzicht van de handelingen:

Te onderzoeken monster ---10 mL pipetteren--> maatkolf 100 mL ---25 mL pipetteren--> rondbodempkolf ---100 mL natronloog 0,1125 M toevoegen--> reactie 1 ---titreren met 0,1026 M zoutzuur--> 37,14 mL nodig.

- Voor de titratie was 37,14 mL zoutzuur 0,1026 M nodig, dat is $37,14 \times 0,1026 = 3,8106$ mmol H^+ .
- Er was dus 3,8106 mmol OH^- aanwezig (reactieverhouding H^+ met OH^- is 1:1).
- De 100,0 mL natronloog die was toegevoegd bevatte $100,0 \times 0,1125 = 11,25$ mmol OH^- .
- Door reactie 1 is daarom verbruikt: $11,25 - 3,8106 = 7,439$ mmol OH^- .
- Er was dus 7,439 mmol ethylpropanoaat aanwezig (reactieverhouding ethylpropanoaat met OH^- is 1:1, zie reactie 1).
- De 7,439 mmol ethylpropanoaat zat in 25,00 mL uit de maatkolf van 100 mL. In de hele maatkolf zat dan $7,439 \times 100,0/25,0 = 29,756$ mmol ethylpropanoaat.
- De 29,756 mmol ethylpropanoaat zat in 10,00 mL uit de oplossing die door de leverancier was geleverd.

Nu ben je bijna klaar. Kijk nu nog eens wat er precies gevraagd wordt: het gehalte in gram ethylpropanoaat per 100 mL oplossing.

= Verder op de volgende bladzijde =

Als er 29,756 mmol ethylpropanoaat in 10,00 mL oplossing zit, dan zit er in 100 mL:
 $29,756 \times 100/10,00 = 297,56$ mmol ethylpropanoaat = $297,56 \times 10^{-3}$ mol.
De molaire massa van ethylpropanoaat ($C_5H_{10}O_2$) is 102,13 g/mol (ga na!).
In 100 mL van de geleverde oplossing zit dus $297,56 \times 10^{-3} \times 102,13 = 30,39$ gram ethylpropanoaat.

Conclusie: De geleverde oplossing voldoet aan de specificatie van de leverancier.

Noot: Als er sprake is van een minimum-eis (30 g per 100 mL), is het aantal significante cijfers van de uitkomst niet van belang. De uitkomst van de bepaling moet eigenlijk in vier significante cijfers te worden gegeven.