

pH-Berekeningen aan tweewaardige zuren

Een korte beschouwing over zwavelzuur en oxaalzuur

door

dr.ir. R.C.M. Jakobs

versie 16 december 2017

Dit document is samengesteld ter ondersteuning en verdieping van het vak scheikunde. Het is niet bedoeld als vervanging of weergave van enige les- en examenstof, noch als indicatie van exameneisen, voor welke (vervolg)opleiding dan ook. 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.

©2013-2021 dr.ir. R.C.M. Jakobs, Mikebuda, Hongarije
rob@rob-jakobs.nl

pH-BEREKENINGEN AAN TWEewaARDIGE ZUREN

1. Vooraf

- In dit document wordt met een oplossing steeds een oplossing in water bedoeld.
- Voor de algemene theorie van zuren en basen is een separate samenvatting beschikbaar, waarin de diverse definities, waar onder die van sterke en zwakke zuren en basen, alsmede eenvoudige berekeningen met de zuur/baseconstante (K_z en K_b) worden besproken. Deze stof wordt hier als bekend verondersteld. De bovenbedoelde samenvatting is te downloaden op <http://www.innato.nl/scheikunde>
- Voor het 'zure deeltje' wordt op het HAVO het proton H^+ gebruikt en op het VWO het hydronium-ion H_3O^+ . Het hydronium-ion is eigenlijk niets anders dan een enkelvoudig gehydrateerd H^+ -ion, oftewel $H^+(H_2O)$, oftewel H_3O^+ .
Met andere woorden: daar waar in dit document H^+ staat, kan dit ook door H_3O^+ worden vervangen; alleen zal er dan aan de andere zijde van de reactiepijl een H_2O moeten worden toegevoegd om de reactievergelijking kloppend te maken.
- Dit document maakt gebruik van het 'nieuwe' BINAS tabellenboek (zesde editie).

2. Inleiding

Op het HAVO en VWO worden pH-berekeningen veelal uitgevoerd aan oplossingen van eenwaardige zuren en basen. Een enkele keer ziet men, bijvoorbeeld in oefenopgaven die via het internet beschikbaar worden gesteld, een pH-berekening waarbij een tweewaardig zuur is opgelost in water. Het betreft dan veelal een oplossing van zwavelzuur H_2SO_4 . Zwavelzuur wordt over het algemeen beschouwd als een sterk tweewaardig zuur en de opgave gaat er vaak van uit dat een oplossing van bijvoorbeeld 0,1 M zwavelzuur daarom $2 \times 0,1 = 0,2$ mol/L H^+ bevat ^[1].

De pH van deze oplossing wordt dan berekend als $-\log [H^+] = -\log 0,2 = 0,7$.

Met andere woorden, men gaat er van uit, dat elk molecuul H_2SO_4 volledig dissocieert en daarbij twee H^+ afsplitst. Dat maakt de pH-berekening ook gemakkelijk.

De vraag is nu of deze aannames terecht zijn en daarmee de pH-berekening correct is.

Tenslotte berekenen we de pH van een oplossing van ethandizuur (oxaalzuur, $H_2C_2O_4$) waarbij de afsplitsing van het eerste proton al 'zwak' is ($K_z = 5,6 \times 10^{-2}$).

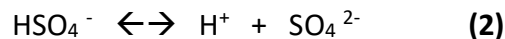
3. Berekening van de pH van een oplossing van zwavelzuur

In het BINAS tabellenboek wordt H_2SO_4 bij de afsplitsing van het eerste proton als een sterk zuur beschouwd. Het ontstane HSO_4^- is volgens BINAS een zwak zuur met $K_z = 1,0 \times 10^{-2}$.

Met andere woorden, van de twee reacties



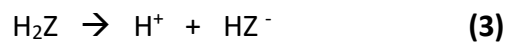
en



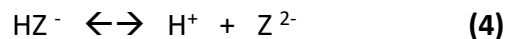
is reactie 1 volledig aflopend en is reactie 2 een evenwicht met $K_z = 1,0 \times 10^{-2}$.

In het navolgende stellen we een tweewaardig zuur voor als H_2Z .

Reacties 1 en 2 worden dan:



en



We schrijven de evenwichtsvoorwaarde voor reactie 4 als

$$K_z = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]} \quad (5)$$

Nu kijken we of we iets over de concentraties $[\text{Z}^{2-}]$ en $[\text{HZ}^-]$ kunnen zeggen. De concentratie H_2Z die we oorspronkelijk hebben opgelost (de zg. analytische concentratie) geven we weer met $[\text{H}_2\text{Z}]_0$.

De hoeveelheid HZ^- in het mengsel is gelijk aan de hoeveelheid die is ontstaan uit de aflopende reactie 3 (dwz gelijk aan $[\text{H}_2\text{Z}]_0$), minus de hoeveelheid die vervolgens door reactie 4 is omgezet in H^+ en Z^{2-} . De hoeveelheid HZ^- die door reactie 4 verdwijnt is gelijk aan de hoeveelheid Z^{2-} die door diezelfde reactie ontstaat.

$$\text{Dus geldt: } [\text{HZ}^-] = [\text{H}_2\text{Z}]_0 - [\text{Z}^{2-}] \quad (6)$$

Voor de hoeveelheid H^+ geldt dat deze gelijk is aan de hoeveelheid die is ontstaan uit de aflopende reactie 3 (gelijk aan $[\text{H}_2\text{Z}]_0$), plus de hoeveelheid ontstaan uit reactie 4. De hoeveelheid H^+ die in reactie 4 ontstaat is gelijk aan de hoeveelheid Z^{2-} die door dezelfde reactie ontstaat.

$$\text{Dus geldt: } [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{Z}]_0 + [\text{Z}^{2-}] \quad (7)$$

Uit (7) volgt: $[Z^{2-}] = [H^+] - [H_2Z]_0$ (8)

en als we (8) in (6) substitueren, krijgen we

$$[HZ^-] = [H_2Z]_0 - [H^+] + [H_2Z]_0$$

oftewel: $[HZ^-] = 2 [H_2Z]_0 - [H^+]$ (9)

Tenslotte vullen we (8) en (9) in de evenwichtsvoorwaarde (5) in en dan krijgen we:

$$K_z = \frac{[H^+] \times ([H^+] - [H_2Z]_0)}{2 [H_2Z]_0 - [H^+]} \quad (10)$$

Schrijven we, omwille van de leesbaarheid, $[H^+]$ als x en $[H_2Z]_0$ als Z_0 , dan staat er:

$$K_z = \frac{x \cdot (x - Z_0)}{2 Z_0 - x} \quad (11)$$

waarin:

- K_z de zuurconstante van de afsplitsing van het tweede proton
- x de H^+ -concentratie (mol/L)
- Z_0 de analytische concentratie van het tweewaardige zuur (mol/L)

Voor zwavelzuur is K_z gelijk aan $1,0 \times 10^{-2}$ (BINAS tabel 49) en met behulp van een grafische rekenmachine kunnen we voor zwavelzuur de vergelijking

$$\frac{x \cdot (x - Z_0)}{2 Z_0 - x} = 1,0 \times 10^{-2} \quad (12)$$

voor de diverse waarden van Z_0 vrij gemakkelijk oplossen, zie de onderstaande tabel.

TABEL voor enkele analytische concentraties Z_0 van een zwavelzuuroplossing [2]

Z_0 (mol/L)	$[H^+]$ (mol/L) berekend uit (12)	$[H^+] / Z_0$	pH berekend	pH indien reactie 2 aflopend
1	1,010	1,01	0,00	-0,30
0,1	0,108	1,08	0,97	0,70
0,01	0,0141	1,41	1,85	1,70
0,001	0,00184	1,84	2,74	2,70
0,0001	0,000198	1,98	3,70	3,70
0,00001	0,0000200	2,00	4,70	4,70

4. CONCLUSIE

De bovenstaande tabel laat zien, dat eigenlijk pas bij een analytische concentratie zwavelzuur van ca. 0,0001 M en lager de aanname dat het zwavelzuurmolecuul zijn twee protonen volledig afsplitst (dwz $[H^+] / Z_0 = 2$) gerechtvaardigd is.

5. Beweringen en aannames voor zwavelzuur afsluitend onder de loep

> Zwavelzuur is een sterk tweewaardig zuur

Zwavelzuur is inderdaad een tweewaardig zuur, echter alleen de afsplitsing van het eerste proton is aflopend, oftewel: H_2SO_4 is een sterk zuur, maar HSO_4^- niet.

> Een oplossing van 0,1 mol/L zwavelzuur bevat 0,2 mol/L H^+

Strikt genomen onjuist. De concentratie H^+ in een 0,1 M zwavelzuuroplossing is niet gelijk aan 0,2 M maar gelijk aan 0,108 M (zie bovenstaande tabel).

Echter het opgeloste zwavelzuur is wel in staat om 0,2 mol/L H^+ -ionen te leveren indien het bijvoorbeeld wordt getitreerd met een sterke base.

> In een niet al te geconcentreerde oplossing van zwavelzuur mag men voor de concentratie H^+ de concentratie opgelost zuur maal twee nemen

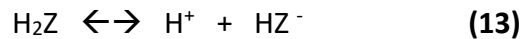
Als de concentratie opgelost zwavelzuur 0,0001 M of lager is, is dit toegestaan (betrouwbaarheid 2%). Bij hogere concentraties niet, ofschoon de afwijking van de pH-waarde voor concentraties tot 0,001 M nog beperkt is.

6. pH-berekening aan tweewaardige zuren: algemeen en exact

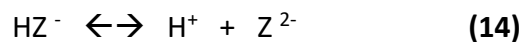
Bij een oplossing van zwavelzuur hebben we te maken met een ongedissocieerd zuur (H_2SO_4) dat zich als een sterk zuur gedraagt ($K_z \gg 1$). Hierdoor is de eerste protolyse-stap (reactie 1) aflopend.

Wat nu als het ongedissocieerde tweewaardige zuur al zwak is? Bijvoorbeeld ethaandizuur (oxaalzuur, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), waarbij de K_z -waarde voor de eerste protolyse-stap $5,6 \times 10^{-2}$ is (BINAS tabel 49).

Voor zuren zoals ethaandizuur geldt (met $Z = \text{C}_2\text{O}_4$):



en



We beschouwen een oplossing met een analytische concentratie H_2Z gelijk aan Z_0 . Als we $[\text{H}^+]$ schrijven als x en $[\text{OH}^-]$ als y , dan kunnen we de volgende vijftal vergelijkingen opstellen:

De twee evenwichtsvoorwaarden, namelijk voor reactie 13:

$$K_1 = \frac{x \cdot [\text{HZ}^-]}{[\text{H}_2\text{Z}]} \quad (15)$$

en voor reactie 14:

$$K_2 = \frac{x \cdot [\text{Z}^{2-}]}{[\text{HZ}^-]} \quad (16)$$

Het waterevenwicht:

$$K_w = x \cdot y \quad (17)$$

De stoichiometrische vergelijking:

$$[\text{H}_2\text{Z}] + [\text{HZ}^-] + [\text{Z}^{2-}] = Z_0 \quad (18)$$

En tenslotte de elektroneutraliteitsvergelijking:

$$[\text{HZ}^-] + 2[\text{Z}^{2-}] + y = x \quad (19)$$

De laatste vergelijking (19) zegt eigenlijk dat de gehele oplossing elektrisch neutraal moet zijn.

Als we K_1 , K_2 , K_w en Z_0 bekend veronderstellen, hebben we met vergelijkingen 15 t/m 19 vijf vergelijkingen met vijf onbekenden, te weten $[H_2Z]$, $[HZ^-]$, $[Z^{2-}]$, x en y . De vergelijkingen zijn algebraïsch op te lossen, zodat we de pH van de oplossing ($-\log x$) exact kunnen berekenen.

De twee evenwichtsvoorwaarden 15 en 16 herleiden we tot

$$[HZ^-] = \frac{x \cdot [Z^{2-}]}{K_2} \quad \text{en} \quad [H_2Z] = \frac{x^2 \cdot [Z^{2-}]}{K_1 \cdot K_2}$$

en dit substitueren we in de stoichiometrische vergelijking 18:

$$[Z^{2-}] \left(1 + \frac{x}{K_2} + \frac{x^2}{K_1 \cdot K_2} \right) = Z_0 \quad \text{dus} \quad [Z^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot Z_0}{x^2 + K_1 \cdot x + K_1 \cdot K_2}$$

$$\text{en} \quad [HZ^-] = \frac{K_1 \cdot x \cdot Z_0}{x^2 + K_1 \cdot x + K_1 \cdot K_2}$$

Dit wordt tenslotte in de vergelijking voor de elektroneutraliteit gesubstitueerd en vervangen we y door K_w / x .

$$Z_0 \cdot \frac{K_1 \cdot x + 2K_1 \cdot K_2}{x^2 + K_1 \cdot x + K_1 \cdot K_2} + \frac{K_w}{x} = x \quad (20)$$

De bovenstaande vergelijking 20 geldt voor alle tweewaardige zuren, ongeacht de waarden van de evenwichtsconstanten.

Met behulp van een grafische rekenmachine (GR) is deze vergelijking exact op te lossen en kan uit de gevonden waarde voor x de pH worden berekend ($\text{pH} = -\log x$).

Omdat voor meerwaardige zuren geldt dat $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg \dots$ ^[2] zijn ongetwijfeld vereenvoudigingen mogelijk, maar bij gebruik van een GR is dat niet nodig.

In BINAS tabel 49 vinden we voor oxaalzuur $K_1 = 5,6 \times 10^{-2}$ en $K_2 = 1,6 \times 10^{-4}$ ($T = 298 \text{ K}$) en als we voor de waterconstante $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ ($T = 298 \text{ K}$) nemen, dan kan vergelijking 20 bij een gegeven analytische concentratie Z_0 als een vierdegraadsvergelijking worden gezien met x (oftewel $[H^+]$) als enige onbekende.

In onderstaande tabel zijn de pH-waarden berekend voor een serie oplossingen van oxaalzuur met analytische concentraties 1 molair tot en met 1×10^{-7} molair. Uit de verhouding $[H^+] / Z_0$ blijkt, dat eerst vanaf een concentratie 1×10^{-6} M het oxaalzuur vrijwel geheel gedissocieerd is, ofschoon vanaf die concentratie ook de autoprotolyse van water een steeds belangrijkere rol gaat spelen.

TABEL voor enkele analytische concentraties Z_0 van een oxaalzuuroplossing [3]

Z_0 (mol/L)	$[H^+]$ (mol/L) berekend uit (20)	$[H^+] / Z_0$	pH berekend	pH indien protolyses 13 en 14 aflopend [4]
1	0,210	0,21	0,68	-0,30
0,1	0,0521	0,52	1,28	0,70
0,01	0,00882	0,88	2,05	1,70
0,001	0,00111	1,11	2,95	2,70
0,0001	0,000151	1,51	3,82	3,70
0,00001	0,0000189	1,89	4,72	4,70
0,000001	0,00000199	1,99	5,70	5,70
0,0000001	0,000000241	2,41 [5]	6,62	6,62

Noten

- [1] In de moderne literatuur wordt H^+ vaak als H_3O^+ genoteerd. Om redenen van leesbaarheid wordt het zure deeltje hier echter als H^+ genoteerd.
- [2] Na de afsplitsing van elk H^+ blijft een (rest)deeltje achter met een negatievere (of minder positieve) lading. Een volgend H^+ zal een grotere elektrostatistische aantrekkingskracht (of geringere afstotende kracht) ondervinden en zal daardoor moeilijker af te splitsen zijn.
- [3] In de tabel is niet gelet op het aantal significante cijfers, aangezien hier slechts een trend van belang is.
- [4] Als K_1 en K_2 beide $\gg 1$ dan wordt vergelijking 20:

$$2 Z_0 + \frac{K_w}{x} = x \quad \text{met } K_w = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (} T = 298 \text{ K)}$$

- [5] In deze sterk verdunde oplossing heeft ook de autoprotolyse van water invloed op de pH, waardoor er een hogere concentratie H^+ in de oplossing is dan uitsluitend door Z_0 kan zijn geleverd, oftewel $[H^+] / Z_0 > 2$.

Geraadpleegde literatuur:

- G. den Boeff, Theoretische grondslagen van de analyse in waterige oplossingen, Agon Elsevier Amsterdam/Brussel, 1970, p22-23.
- BINAS informatieboek havo/vwo, Wolters-Noordhoff, Zesde editie, druk 0/13.