

Potentiometrie

een geautomatiseerde zuur-base titratie



Inhoudsopgave

POTENTIOMETRIE	2
EEN GEAUTOMATISEERDE ZUUR-BASE TITRATIE	2
Doelstellingen	2
Bepaling van de pK_{A_i} waarden van maleïnezuur ($HOOCCH = CHCOOH$)	2
1. Theoretische achtergrond.....	2
2. Experiment.....	4
3. Laboverslag (invullen op antwoordformulier)	4

POTENTIOMETRIE

EEN GEAUTOMATISEERDE ZUUR-BASE TITRATIE

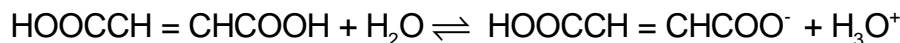
Doelstellingen

- Aanleren van het gebruik van de potentiometer ter bepaling van:
 - o pH-waarden
 - o concentraties
 - o de evenwichtsconstante
- Verwerven van inzicht in volgende problemen:
 - o ionisatie van polyprotische zuren
 - o juiste keuze van indicatoren voor titraties

Bepaling van de pK_{A_i} waarden van maleïnezuur ($\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$)

1. Theoretische achtergrond

De ionisatie van $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ in H_2O gebeurt in twee stappen, elk gekarakteriseerd door een ionisatieconstante bij 25 °C.

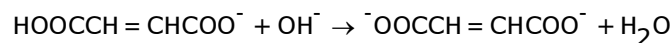
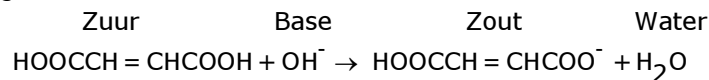


$$K_{A_1} = \frac{[\text{H}^+].[\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-]}{[\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}]} = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

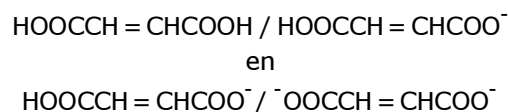


$$K_{A_2} = \frac{[\text{H}^+].[^-\text{OOCCH} = \text{CHCOO}^-]}{[\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-]} = 5,96 \cdot 10^{-7}$$

Een **polyprotisch zuur H_nA** waarvan de ionisatieconstanten voldoende ver uit elkaar liggen gedraagt zich als **n monoprotische zuren**, die elk achtereenvolgens geneutraliseerd worden wanneer men NaOH toevoegt. In het geval van maleïnezuur komen de twee neutralisaties overeen met volgende reacties



In de titratiekromme (pH van de oplossing in functie van volume toegevoegde base) onderscheiden we twee buffergebieden:



De pH kan als volgt berekend worden:

1. In het beginpunt

De pH kan berekend worden met de *benaderende* formule van een zwak zuur:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{A_1} - \frac{1}{2} \log c_A$$

Wegens de relatief hoge K_{A_1} waarde ($1,20 \cdot 10^{-2}$) en wegens de vereenvoudigingen toegepast bij de afleiding van deze formule leidt het toepassen van deze formule niet tot een exacte waarde. (vgl. $\text{pH}_{\text{exact}} = 1,54$ en $\text{pH}_{\text{benaderd}} = 1,46$)

2. Halfweg het eerste equivalentiepunt: bufferzone

De concentratie zuur $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ is gelijk aan de concentratie zout $\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-$:

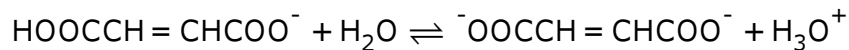
$$\text{pH} = \text{pK}_{A_1} + \log \frac{c_B}{c_A} = \text{pK}_{A_1} = -\log K_{A_1} = 1,92$$

Opnieuw is de K_{A_1} waarde in feite te groot opdat de formule van buffermengsel een exacte pH-waarde zou geven. In de bufferformule staat c_B voor de concentratie van het zout $\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-$ vermits dit de geconjugeerde base is van het zuur $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ dat in dit stadium van de titratie nog niet volledig geneutraliseerd is.

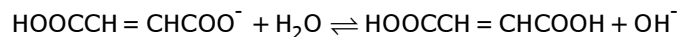
3. In het eerste equivalentiepunt

$\text{HOOCCH} = \text{CHCOONa}$ is een "zuur zout" gevormd uit de sterke base NaOH en het "zwak zuur" $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$, dat zich gedraagt als een amfotere verbinding. $\text{HOOCCH} = \text{CHCOONa}$ is als sterk elektrolyt geïoniseerd in Na^+ en $\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-$.

Het ion $\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-$ is als zuur gedeeltelijk geïoniseerd:



Daar $\text{HOOCCH} = \text{CHCOONa}$ echter een zout is van een zwak zuur, zal $\text{HOOCCH} = \text{CHCOO}^-$ daarenboven hydrolyse ondergaan:



Toepassing pH-formule van amfoliet:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{A_1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{A_2} = 0,96 + 3,11 = 4,07$$

In werkelijkheid is ook deze waarde slechts benaderend omwille van de hoge K_{A_1} .

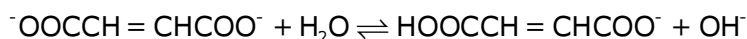
Analoog met het vorige:

4. Halfweg het tweede equivalentiepunt

$$\text{pH} = \text{pK}_{A_2} = 6,22$$

5. In het tweede equivalentiepunt

$\text{NaOOCCH} = \text{CHCOONa}$ is een elektrolyt geïoniseerd in 2Na^+ en $^-\text{OOCCH} = \text{CHCOO}^-$.
 $^-\text{OOCCH} = \text{CHCOO}^-$ is een zwakke base en ondergaat hydrolyse:



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{A}_2} + \frac{1}{2}\log c_{\text{B}} = 9,76$$

Ook deze pH-waarde is slechts benaderend.

6. Voorbij het tweede equivalentiepunt

Er is een overmaat NaOH toegevoegd, zodat de hydrolyse van $^-\text{OOCCH} = \text{CHCOO}^-$ onderdrukt wordt. De pH kan dus berekend worden uitgaande van de overmaat OH^- (> 12,50 ml NaOH).

Berekening van de pK_{A_1} waarden

De pH-waarde op de helft van het tweede equivalentiepunt geeft pK_{A_2} .

De pH-waarde in het eerste equivalentiepunt geeft $\frac{1}{2}\text{pK}_{\text{A}_1} + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{A}_2}$ en laat toe pK_{A_1} te berekenen.

2. Experiment

Werkwijze

1. Breng 25 cm³ maleïnezuur oplossing van 0,05 mol/L in een bekglas van 100 cm³ (noteer de exacte waarde van de concentratie zoals aangegeven op de fles).
2. Plaats de afgespoelde (met gedeïoniseerd water en daarna afgedroogde) elektrodes (= Argenthal en glaselektrode) in de te meten oplossing.
3. Zet het roersysteem in werking. Let op dat het roerstaafje niet tegen de elektrodes staat en dat het contact toch beneden het vloeistofoppervlak is.
4. Titreer met NaOH oplossing van 0,2 mol/L

Vervolg werkwijze

Instructies over het gebruik van ICT worden verstrekt tijdens het practicum.

3. Laboverslag (invullen op antwoordformulier)

1. Stel de titratiecurve op:
2. pH van de oplossing in functie van volume toegevoegde base.
3. Situeer de zuur-base gebieden op de curve.
4. Bereken de pK_{A_i} waarden en vergelijk met de opgegeven waarden.
5. Bereken de concentratie c (mol/L) van $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$.

VERSLAG

POTENTIOMETRI ZUUR-BASE TITRATIE

Bepaling van de pK_{A_i} -waarden van $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$ (titratie van maleïnezuur met NaOH)

Belangrijke punten uit de titratiecurve

	pH	V_{NaOH} (ml)	Welke deeltjes bepalen de pH
Beginpunt			
Halfweg eerste equivalentiepunt			
Eerste equivalentiepunt			
Halfweg tweede equivalentiepunt			
Twee equivalentiepunt			

Berekening analytische concentratie van $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$

$$c = \dots\dots\dots \text{ mol/L}$$

Berekening pK_{A_i} waarden + gebruikte formule

$$pK_{A_1} =$$

$$pK_{A_2} =$$