Buffers

Een **bufferoplossing** heeft als eigenschap dat de pH nagenoeg constant blijft zowel bij verdunning met water als bij toevoegen van een kleine hoeveelheid zuur of base.

Het gebruik van een bufferoplossing is één van de meest effectieve manieren om de pH te controleren. Men gebruikt ze in reacties en experimenten waarbij het belangrijk is om de pH constant te houden. Ons lichaam bevat eveneens tal van verschillende buffers (cellen, organen, bloed,...) waardoor de pH constant gehouden wordt.

Een bufferoplossing bestaat uit een mengsel van beide componenten van eenzelfde zuur-basekoppel waarbij zowel het zuur als de base steeds zwak zijn. In een buffermengsel zijn de concentraties van de twee componenten van dezelfde grootteorde.

Er bestaan twee soorten buffers:

- Een mengsel van een **zwak zuur** en zijn zwakke **geconjugeerde base**.
- Een mengsel van een **zwakke base** en zijn zwak **geconjugeerde zuur**.

Opmerking 1. Geconjugeerde zuren en basen zijn vaak geladen. Je kan geladen stoffen niet als dusdanig toevoegen, je werkt altijd met neutrale stoffen. Daarom gebruikt men zouten om een geladen zuur of base toe te voegen. Bijvoorbeeld NaCN splitst in $\mathrm{Na^+}$-ionen en $\mathrm{CN^-}$-ionen. Deze laatste zijn de geconjugeerde base van HCN.

- Samenvoegen van het zwak zuur $\mathrm{CH_3COOH}$ en het zout $\mathrm{CH_3COONa}$ geeft een buffermengsel van het zwakke zuur $\mathrm{CH_3COOH}$ en de zwakke base $\mathrm{CH_3COO^-}$.
- Samenvoegen van de zwakke base $\mathrm{NH_3}$ (ammoniak) en het zout $\mathrm{NH_4Cl}$ (ammoniumchloride) geeft een buffermengsel van de zwakke abse $\mathrm{NH_3}$ en het zwakke zuur $\mathrm{NH_4^+}$.

Om de **bufferwerking** te begrijpen, moet men denken aan de aanwezigheid van de twee evenwichtsreacties van het zwak zuur en de zwakke base van het zuur-basekoppel $\mathrm{HZ/Z^-}$. Bij een verstoring van een evenwichtsreactie zal volgens het principe van Le Chatelier het evenwicht tijdelijk verschuiven.

$$\mathrm{HZ + H_2O \rightleftharpoons Z^- + H_3O^+} \quad (1)$$
$$\mathrm{Z^- + H_2O \rightleftharpoons HZ + OH^-} \quad (2)$$

Wanneer er een kleine hoeveelheid sterk zuur aan de buffer wordt toegevoegd dan stijgt de hoeveelheid $\mathrm{H_3O^+}$ en zal evenwichtsreactie (1) naar links verschuiven: de overmaat $\mathrm{H_3O^+}$-ionen reageert weg met de base $\mathrm{Z^-}$ van de buffer. De toegevoegde $\mathrm{H_3O^+}$-ionen worden op deze manier grotendeels geneutraliseerd door de base $\mathrm{Z^-}$ en de pH zal bijgevolg niet veranderen.

Wanneer er een kleine hoeveelheid sterke base aan de buffer wordt toegevoegd dan stijgt de hoeveelheid $\mathrm{OH^-}$ en zal evenwichtsreactie (2) naar links verschuiven: de overmaat $\mathrm{OH^-}$-ionen reageert weg met het zuur HZ van de buffer. De toegevoegde $\mathrm{OH^-}$-ionen worden op deze manier grotendeels geneutraliseerd door het zuur HZ en de pH zal bijgevolg niet veranderen.

Oefening 1. Kunnen de volgende stoffen samen in oplossing een buffermengsel vormen?

(a) $\mathrm{H_2CO_3}$ en $\mathrm{HCO_3^-}$ vormen samen | wel een | geen | buffer.

(b) $\mathrm{NH_3}$ en $\mathrm{(NH_4)_2SO_4}$ vormen samen | wel een | geen | buffer.

(c) HCl en NaCl vormen samen | wel een | geen | buffer.

CC BY-NC-SA 4.0

Buffers

Het voornaamste kenmerk van een buffer is zijn pH. Via de **bufferformule** of **Henderson-Hasselbalch-vergelijking** kunnen we gemakkelijk de pH van een buffermengsel berekenen. De pH van een buffer is afhankelijk van de zuurconstante K_z van het zwak zuur en de concentraties van de twee buffercomponenten. Bij verdunnen van een buffermengsel verandert de verhouding van de twee concentraties niet en blijft de pH hetzelfde.

De pH van een bufferoplossing wordt berekend met de **Henderson-Hasselbalch vergelijking**:

$$\text{pH} = \text{p}K_z + \log \frac{[\text{basische vorm}]}{[\text{zure vorm}]}$$

Voorbeeld 1. Bereken de pH van een oplossing die $10^{-1}\,\text{mol/L}$ aan HF (waterstoffluoride) en $10^{-2}\,\text{mol/L}$ aan NaF (natriumfluoride) bevat. De zuurconstante K_z van HF is gelijk aan $6{,}8 \times 10^{-4}$.

Uitwerking: NaF is een goed oplosbaar zout, dat bij oplossen zal splitsen in ionen en daarbij F^-, de geconjugeerde base van HF zal vrijzetten.

$$\text{NaF} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$$

De zuur-base evenwichten die plaatsgrijpen in het reactiemengsel zijn:

$$\begin{aligned} \text{HF} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{F}^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^- \end{aligned}$$

Het mengsel van HF en F^- vormt m.a.w. een buffer. De pH van deze buffer berekenen we met de bufferformule:

$$\text{pH} = \text{p}K_z(\text{HF}) + \log\left(\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}\right)$$

In de formule moeten we de pK_z van HF invullen. Deze berekenen we uit de gegeven K_z:

$$\text{p}K_z(\text{HF}) = -\log K_z = -\log 6{,}8 \times 10^{-4} = 3{,}17$$

Vervolgens vullen we deze pK_z-waarde en de gegeven concentraties $[\text{F}^-] = 10^{-2}\,\text{mol/L}$ en $[\text{HF}] = 10^{-1}\,\text{mol/L}$ in de bufferformule in:

$$\text{pH} = 3{,}17 + \log\left(\frac{10^{-2}}{10^{-1}}\right) = 2{,}17$$

De pH van de bufferoplossing zal 2,17 bedragen.

Voorbeeld 2. Bereken de pH van een oplossing die $0{,}05\,\text{mol/L}$ aan CH_3NH_2 (methylamine) en $0{,}125\,\text{mol/L}$ aan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (methylammoniumchloride) bevat. De baseconstante K_b van CH_3NH_2 is gelijk aan $4{,}4 \times 10^{-4}$.

Uitwerking: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ is een goed oplosbaar zout, dat bij oplossen zal splitsen in ionen en daarbij $\text{CH}_3\text{NH}_3{}^+$, het geconjugeerde zuur van CH_3NH_2, zal vrijzetten.

$$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3{}^+ + \text{Cl}^-$$

CC BY-NC-SA 4.0

Buffers

De zuur-base evenwichten die plaatsgrijpen in het reactiemengsel zijn:

$$\mathrm{CH_3NH_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3NH_3^+} + \mathrm{OH^-}$$
$$\mathrm{CH_3NH_3^+} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3NH_2} + \mathrm{H_3O^+}$$

Het mengsel van $\mathrm{CH_3NH_2}$ en $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ vormt een buffer. We passen de bufferformule toe om de pH te berekenen:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_z(\mathrm{CH_3NH_3^+}) + \log\left(\frac{[\mathrm{CH_3NH_2}]}{[\mathrm{CH_3NH_3^+}]}\right)$$

In de formule moeten we de pK_z van $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ invullen. Daartoe moeten we eerst de K_z van $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ berekenen uit de gegeven K_b van $\mathrm{CH_3NH_2}$. Voor een geconjugeerd zuur-basekoppel geldt immers:

$$K_z \cdot K_\mathrm{b} = K_\mathrm{w} = 10^{-14}$$
$$K_z = \frac{10^{-14}}{K_\mathrm{b}}$$

Invullen levert:

$$K_z = \frac{10^{-14}}{4{,}4 \times 10^{-4}} = 2{,}27 \times 10^{-11}$$

Vervolgens zetten we de K_z van $\mathrm{CH_3NH_3^+}$ om naar een pK_z-waarde:

$$\mathrm{p}K_z(\mathrm{CH_3NH_3^+}) = -\log K_z(\mathrm{CH_3NH_3^+}) = -\log 2{,}27 \times 10^{-11} = 10{,}64$$

Tot slot vullen we de pK_z-waarde en gegeven concentraties in in de bufferformule en berekenen we de pH:

$$\mathrm{pH} = 10{,}64 + \log\left(\frac{0{,}05}{0{,}125}\right) = 10{,}24$$

De pH van de bufferoplossing zal $10{,}24$ bedragen.

CC BY-NC-SA 4.0