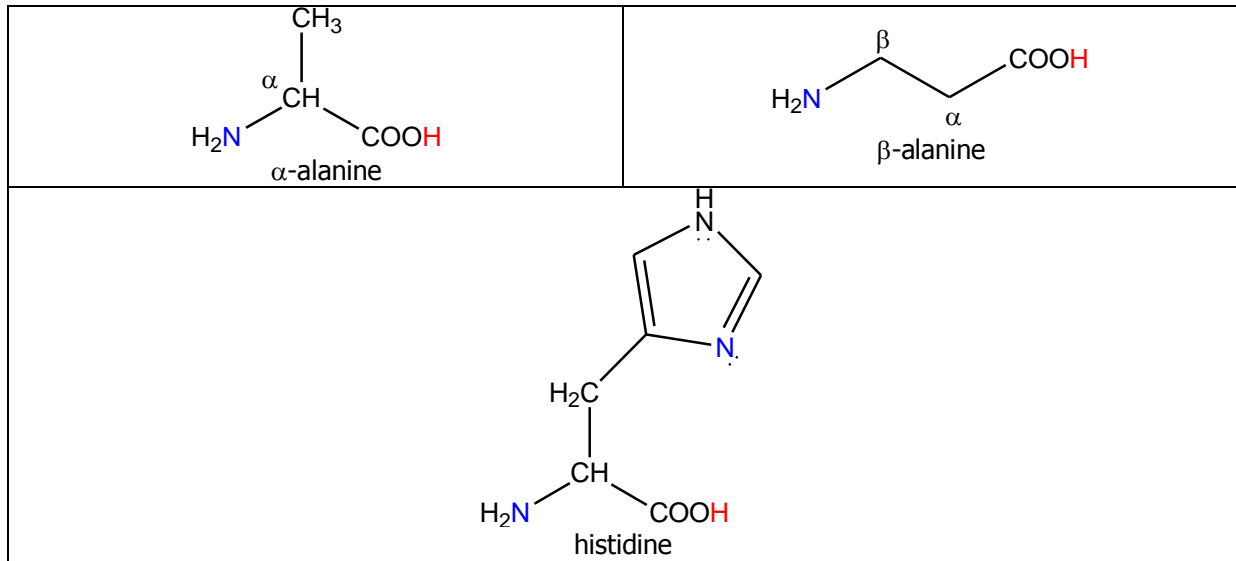


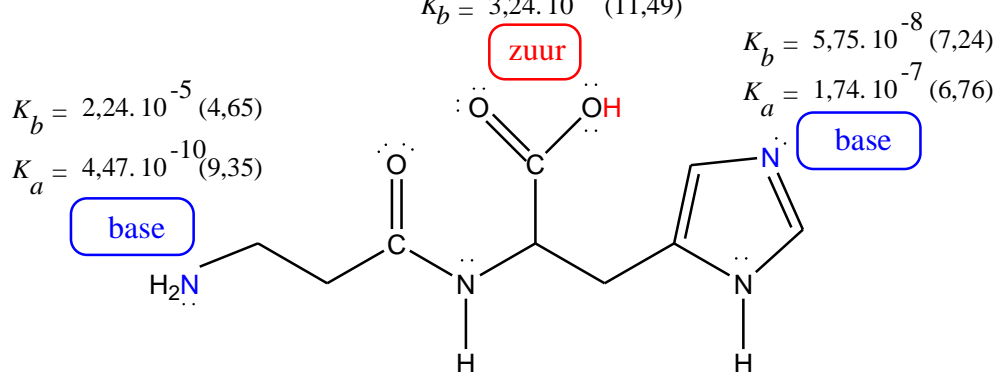
Door bacteriële afbraak van een hoofdbestanddeel in Roundup, een onkruidverdelgend middel, ontstaat L-carnosine (= β -alanyl-L-histidine, $C_9H_{14}O_3N_4$, molaire massa = 226,23 g/mol). Het is bovendien een veel gebruikt voedingssupplement: het **zou** het verouderingsproces tegengaan (anti-oxiderend), het **zou** zelfs de seksuele potentie verhogen.



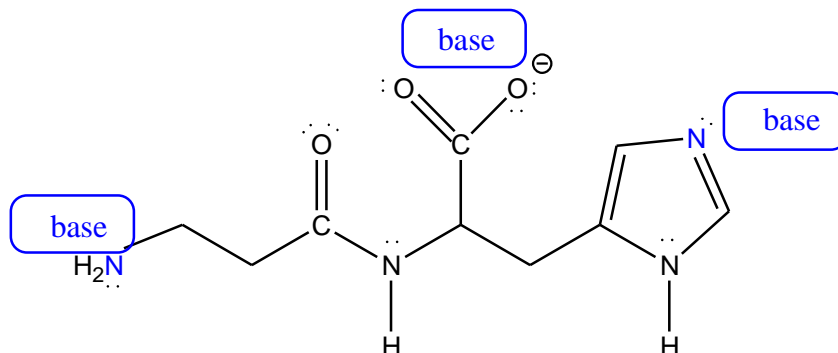
Ter informatie

$$K_a = 3,09 \cdot 10^{-3} (2,51)$$

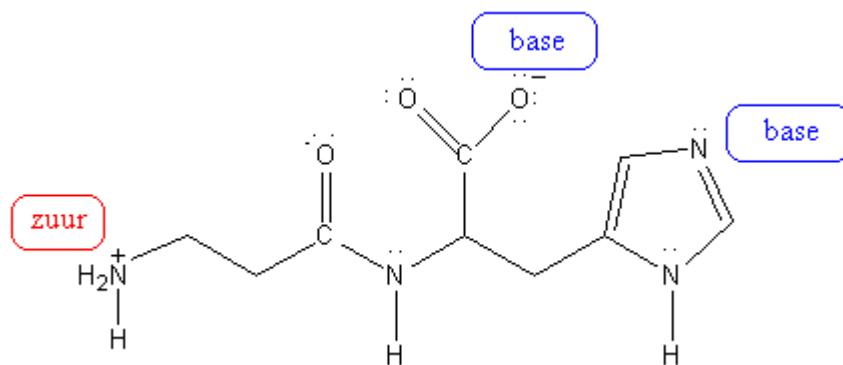
$$K_b = 3,24 \cdot 10^{-12} (11,49)$$



In zijn meest basische vorm is het een zwakke base (B^-) die stapsgewijs maximaal 3 H^+ kan opnemen bij neutralisatie met een zuur.



Dit product is ook in biochemische laboratoria te synthetiseren en wordt na omkristallisatie bekomen in de vorm van het zwitterion HB:



Een stockoplossing van dit zwitterion in water heeft een pH van 8,06.

40,0 mL van deze stockoplossing wordt getitreerd met 0,100 mol/L NaOH(aq) en het SP wordt bereikt na toevoegen van 8,10 mL NaOH(aq).

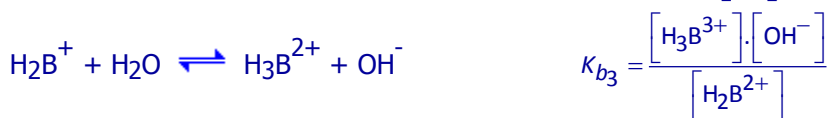
40,0 mL van dezelfde stockoplossing wordt ook getitreerd met 0,150 mol/L HCl(aq) en het SP₁ wordt bereikt na toevoegen van 5,40 mL HCl(aq).

Na toevoegen van 4,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH 6,30 en na toevoegen van 8,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH van de oplossing 2,52.

- Bereken de concentratie van het zwitterion van L-carnosine in de stockoplossing.
- Bereken pK_{b1} , pK_{b2} en pK_{b3} van L-carnosine.
- Bereken de pH bij het SP in de NaOH-titratie.
- Bereken de pH bij het SP₁ in de HCl-titratie.
- Hoeveel mL 0,150 mol/L HCl(aq) moet men bij 40,0 mL van de zwitterion-oplossing toevoegen om de fysiologische pH van 7,10 te bekommen?

Oplossing

De meest basische vorm van L-carnosine (B^-) is een zwakke base die, stapsgewijs, 3 protonen kan opnemen.



Base ₁	Base ₂	Base ₃	
K_{b1}	K_{b2}	K_{b3}	
B^-	HB	H_2B^+	H_3B^{2+}
	K_{a3}	K_{a2}	K_{a1}
	Zuur ₃	Zuur ₂	Zuur ₁

Bij de titratie van de meest basische vorm carnosine met HCl krijgen we volgende (theoretische) titratiecurve:

a. Bereken de concentratie van het zwitterion van L-carnosine in de stockoplossing.

Reactievergelijking



8,10 mL 0,100 mol/L NaOH bevat $8,10 \cdot 10^{-4}$ mol NaOH

→

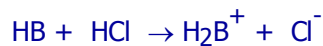
40,0 mL HB-oplossing bevat dus ook $8,10 \cdot 10^{-4}$ mol HB

→

$$c_{\text{HB}} = \frac{8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{40,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

OF

Reactievergelijking



5,40 mL 0,150 mol/L HCl bevat $8,10 \cdot 10^{-4}$ mol HCl

→

40,0 mL HB-oplossing bevat dus ook $8,10 \cdot 10^{-4}$ mol HB

→

$$c_{\text{HB}} = \frac{8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{40,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

40,0 mL van deze stockoplossing wordt getitreerd met 0,100 mol/L NaOH(aq) en het SP wordt bereikt na toevoegen van 8,10 mL 0,100 mol/L NaOH(aq).

40,0 mL van dezelfde stockoplossing wordt ook getitreerd met 0,150 mol/L HCl(aq) en het SP₁ wordt bereikt na toevoegen van 5,40 mL HCl(aq).

b. Bereken pK_{b_1} , pK_{b_2} en pK_{b_3} van L-carnosine.

Bereken van pK_{b_2}

Na toevoegen van 4,00 mL 0,150 mol/L HCl (bevat $6,00 \cdot 10^{-4}$ mol HCl) is er een buffer aanwezig: HB / H_2B^+ (tussen SP₁ en SP₂)

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{[HB]}{[H_2B^+]}$$

	HB	HCl	H_2B^+
Begin	$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	$6,00 \cdot 10^{-4}$ mol	0 mol
Δ	$- 6,00 \cdot 10^{-4}$ mol	$- 6,00 \cdot 10^{-4}$ mol	$+ 6,00 \cdot 10^{-4}$ mol
Eind	$2,10 \cdot 10^{-4}$ mol	0 mol	$6,00 \cdot 10^{-4}$ mol

pH = 6,30

$$= pK_{a_2} + \log \frac{\frac{2,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{44,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}}{\frac{6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{44,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}}$$

$$= pK_{a_2} + \log \frac{2,10}{6,00}$$

$$= pK_{a_2} - 0,46$$

Hieruit volgt dat $pK_{a_2} = 6,76$ en daaruit volgt dan dat $pK_{b_2} = 7,24$

Bereken van pK_{b_3}

Na toevoegen van 8,00 mL 0,150 mol/L HCl (bevat $12,00 \cdot 10^{-4}$ mol HCl) is er een buffer aanwezig: H_2B^+ / H_3B^{2+} (tussen SP₂ en SP₃)

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[H_2B^+]}{[H_3B^{2+}]}$$

	HB	HCl	H_2B^+	H_3B^{2+}
Begin	$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	$12,00 \cdot 10^{-4}$ mol	0 mol	0 mol
Δ	$- 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	$- 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	$+ 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	0 mol
SP ₁	0 mol	$3,90 \cdot 10^{-4}$ mol	$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol	0 mol
Δ	0 mol	$- 3,90 \cdot 10^{-4}$ mol	$- 3,90 \cdot 10^{-4}$ mol	$+ 3,90 \cdot 10^{-4}$ mol
Eind	0 mol	0 mol	$4,20 \cdot 10^{-4}$ mol	$3,90 \cdot 10^{-4}$ mol

pH = 2,52

$$= pK_{a_1} + \log \frac{\frac{4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{48,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}}{\frac{3,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{48,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}}$$

$$= pK_{a_1} + \log \frac{4,20}{3,90}$$

$$= pK_{a_1} + 0,03$$

Na toevoegen van 4,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH 6,30 en na toevoegen van 8,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH van de oplossing 2,52.

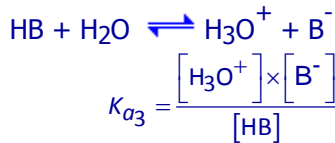
Na toevoegen van 4,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH 6,30 en na toevoegen van 8,00 mL HCl(aq) bedroeg de pH van de oplossing 2,52.

Hieruit volgt dat $pK_{a1} = 2,49$ en daaruit volgt dan dat $pK_{b3} = 11,51$

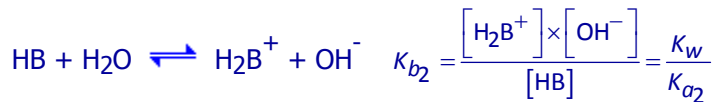
Bereken van pK_{b1}

HB is een **amfolyt**.

- HB is een zuur



- HB is een base



Een stockoplossing van dit zwitterion in water heeft een pH van 8,06.

De pH van deze amfolytoplossing is (bij benadering) gelijk aan:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a3} + pK_{a2})$$

$$8,06 = \frac{1}{2}(pK_{a3} + 6,76)$$

$$pK_{a3} = 9,36$$

$$pK_{b1} = 4,64$$

c. Bereken de pH bij het SP in de NaOH-titratie.

Reactievergelijking

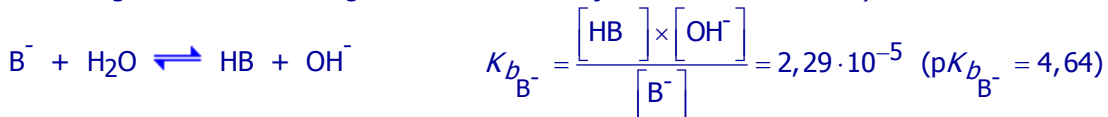


	HB	+	OH ⁻	→	B ⁻	+	H ₂ O
Begin	$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		0 mol		
Δ	$- 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		$- 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		$+ 8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		
SP	0 mol		0 mol		$8,10 \cdot 10^{-4}$ mol		

40,0 mL van deze stockoplossing wordt getitreerd met 0,100 mol/L NaOH(aq) en het SP wordt bereikt na toevoegen van 8,10 mL 0,100 mol/L NaOH(aq).

Bij het SP is enkel B⁻ aanwezig. De concentratie ervan is $\frac{8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{48,10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,68 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dit is een

zwakke base die 3 protonen kan opnemen. Enkel de eerste hydrolyseractie is van belang (bij de andere ligt het evenwicht nog meer links en die zijn dus te verwaarlozen).



Uit dit evenwicht kunnen we $[\text{OH}^-]$, pOH en dus pH berekenen:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{B}^-} - [\text{OH}^-]} = 2,29 \cdot 10^{-5}$$

→

$$[\text{OH}^-]^2 + 2,29 \cdot 10^{-5} \times [\text{OH}^-] - 3,85 \cdot 10^{-7} = 0 \rightarrow [\text{OH}^-] = 6,09 \cdot 10^{-4} \rightarrow \text{pOH} = 3,22 \rightarrow \mathbf{pH = 10,78}$$

d. Bereken de pH bij het SP₁ in de HCl-titratie.

Reactievergelijking



	HB	+	HCl	→	H ₂ B ⁺	+	Cl ⁻
Begin	8,10 · 10 ⁻⁴ mol		8,10 · 10 ⁻⁴ mol		0 mol		
Δ	- 8,10 · 10 ⁻⁴ mol		- 8,10 · 10 ⁻⁴ mol		+ 8,10 · 10 ⁻⁴ mol		
SP	0 mol		0 mol		8,10 · 10⁻⁴ mol		

40,0 mL van dezelfde stockoplossing wordt ook getitreerd met 0,150 mol/L HCl(aq) en het SP₁ wordt bereikt na toevoegen van 5,40 mL HCl(aq).

Bij het SP is enkel H₂B⁺ aanwezig. De concentratie ervan is $\frac{8,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{45,40 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,78 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dit is

een amfolyt, waarvan de $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a1}) \rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(6,76 + 2,49) \rightarrow \mathbf{pH \approx 4,63}$

e. Hoeveel mL 0,150 mol/L HCl(aq) moet men bij 40,0 mL van de zwitterion-oplossing toevoegen om de fysiologische pH van 7,10 te bekommen?

De stockoplossing van het zwitterion bevat een amfolyt en heeft een pH = 8,06 (Gegeven).

Bij toevoegen van HCl wordt HB progressief omgezet in H₂B⁺. Tijdens die omzetting hebben we te maken met een buffer H₂B⁺ / HB. Bij het eerste SP is alle HB omgezet in H₂B⁺: een amfolyt met pH = 4,63 (§ d). De pH van 7,10 ligt dus in dit buffergebied.

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}_2\text{B}^+]} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{n_{\text{HB}}}{n_{\text{H}_2\text{B}^+}} \rightarrow 7,10 = 6,76 + \log \frac{n_{\text{HB}}}{n_{\text{H}_2\text{B}^+}} \rightarrow \log \frac{n_{\text{HB}}}{n_{\text{H}_2\text{B}^+}} = 0,34 \rightarrow$$

$$\frac{n_{\text{HB}}}{n_{\text{H}_2\text{B}^+}} = 2,19 \rightarrow \frac{8,10 \cdot 10^{-4} - n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}} = 2,19 \rightarrow n_{\text{HCl}} = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow V = \frac{n}{c} = \frac{2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,150 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{1,69 \text{ mL}}$$