IV mühazirə

**Hidroliz və analitik kimyada əhəmiyyəti**

Həll olan maddə ilə həlledici molekullarının qarşılıqlı təsir reaksiyası solvoliz adlanır.Reaksiya gedən mühitin təbiətindən asılı olaraq solvollizin bir neçə növünü göstərmək olar.Əgər reaksiya su mühitində gedirsə hidroliz,asetat mühitində gedirsə asetoliz adlanır.

Hidroliz zamanı məhlulun pH-ı dəyişir.Bir çox duzlar: sulfidlər, nitritlər, sianidlər və bu kimi maddələrin ionları suyun H+ və OH- ionları ilə reaksiyaya girərək yeni maddələr əmələ gətirir. Bunun nəticəsində ayrı - ayrı duzların hidrolizi zamanı məhlulun reaksiyası turşu, əsasi və neytral olur.

Adətən müəyyən qrup duzlar hidrolizə məruz qalır. Başqa sözlə tərkibində zəif turşu anionu və ya zəif əsas kationu olan maddələr hidrolizə ugrayır.

1. Qüvətli turşu zəif əsasdan əmələ gələn duzun hidrolizi - kationa görə hilroliz:

NH 4Cl + H 2O →NH4OH + HCl

2. Qüvvətli əsas zəif turşudan əmələ gələn duzun hidrolizi - aniona görə hidroliz:

CH3COONa + H 2O → CH 3COOH + NaOH

3. Zəif əsas zəif turşudan əmələ gələn duzun hidrolizi - həmkationa , həm aniona

görə hidroliz: (NH 4)2 CO3 + 2H2 O → 2NH4 OH + H2 CO3

Sulu məhlullarda bu maddələr tam dissosiasiya edir. Nəticədə zəif turşu anionu və zəif əsasın kationu əmələ gəlir ki,bunlar da su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olub zəif turşu və ya zəif əsas əmələ gətirir.

Qüvvətli turşu və qüvvətli əsasdan əmələ gələn duz hidroliz etmir. Çünki,onun su ilə qarşılıqlı təsirindən zəif elektrolitlər əmələ gəlmir və suyun dissosiasiya tarazlıgı H2O H+ + OH-  pozulmur. Belə duzların suda məhlulu neytral reaksiyaya(pH=7) verir.

Brenstedin protolitik nəzəriyyəsinə görə hidroliz reaksiyasına proton mübadiləsi ilə müşayiət olunan protoliz reaksiyası kimi baxmaq olar. Dəməli , hidroliz reaksiyası protoliz reaksiyasıdır. Məs: CH3COONa və NH4Cl duz məhlullarının hidroliz reaksiyalarını göstərək.

CH3COO-+ H2O → CH3COOH + OH-

əsas1 turşu2 turşu1 əsas2

Proton donoru olan NH4+ ionu su ilə reaksiyada özünün turşu kimi aparır.

N𝐻4++ 𝐻2𝑂 →𝑁𝐻3+ H3O+

turşu1 əsas2 əsas1 turşu2

Brensted nəzəriyyəsinə görə hidroliz prosəsi protonun turşudan əsasa keçməsi ilə baş verir, çönki su həm əsas həm də turşu rolunu oynayır.

Hidrolizə uğrayır: Al+3, Cr+3, Fe+3 və s.

Hidroliz reaksiyaları bir neçə kəmiyyətlə xarakterizə olunur:

1) Hidroliz dərəcəsi (h). h = Ch/C

2) Hidroliz sabiti (Kh). Kh =  [H2O]= sabit

3) Hidrolizə uğrayan duzların pH-ı

Bu kəmiyyətlərin əsasında hidroliz reaksiyaları durur.

1. Hidroliz dərəcəsi

Hidroliz prosesinin miqdari xarakteristikası hidroliz dərəcəsi və hidroliz sabitidir. Hidroliz dərəcəsi ədədi qiymətcə hidrolizə uğrayan duzun qatılığının başlanğıc duzun qatılığına olan nisbətinə bərabərdir.

h=

Chid = h· Cüm

Chid-zə uğramış hissənin mol miqdarı

Cüm - həll olan duzun ümumi mol miqdarıdır.

Duzu əmələ gətirən turşu və ya əsas nə qədər zəif olarsa, hidroliz dərəcəsi bir o qədər böyük olar. Məsələn: 0,1 M ammonium-sulfidin hidroliz dərəcəsi (100%) 0,1 M ammonium-karbonatın hidroliz dərəcəsindən (86%) böyükdür. Bu onunla izah olunur ki, H2S turşusunun dissoasiya sabiti (K=1,2 ·10-15) karbonat turşusunun dissoasiya sabitindən (K=5,6 ·10-11) çox kiçikdir. Göründüyü kimi, duzun qatılığı və zəif elektrolitin ionlaşma (turşuluq) sabiti nə qədər azdırsa, hidroliz dərəcəsi bir o qədər çoxdur.

Məs: KCN məhlulunun hidoliz dərəcəsi h = 0,012 ;

CH3COONa məhlulunun hidroliz dərəcəsi h = 0,007

Deməli KCN-in hidroliz dərəcəsi CH3COONa-dan çoxdur, çünki hidrogen-sianidin turşuluq sabiti (7 · 10-10) sirkə turşusunun turşuluq sabitindən (1,8 · 10-5) azdır.

2.Hidroliz sabiti Hidroliz dönər prosesi olub, hidroliz sabiti ilə də xaraktərizə olunur.

Hidroliz sabiti- hidroliz reaksiyasının tarazlıq sabiti olub, kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etməklə alınır və reaksiyanın tarazlıq halını xaraktərizə edir. Bu zaman suyun qatılığı sabit qəbul edilir. Kh = 

Məs: a) zəif turşu və qüvvətli əsasdan əmələgələn duzun :(KCN, CH3COONa, Na2CO3) və s. hidroliz sabiti düsturunu çıxaraq.

A- + H2O → HA + OH- ;

Reaksiyanın tarazlıq sabiti tənliyi belə olar.

𝐾𝑡=[𝐻𝐴][𝑂𝐻−]/[𝐴−][𝐻2𝑂] ;

𝐾𝑡∙ [𝐻2𝑂]= 𝐾ℎ= [𝐻𝐴][𝑂𝐻−]/[𝐴−]

K·[H2O] sabit kəmiyyətdir. Kh-ın ədədi qiymətini tapmaq üçün suyun ion hasili () və zəif turşunun dissoasiya sabitini bilməliyik.

=[H+]·[OH-] düsturundan buradan, [OH-]= alınır. Bunu hidroliz sabiti düsturunda nəzərə alaq.

Kh= [𝐻𝐴]∙𝐾w/[𝐻+][𝐴−]

[HA]/[H+]·[A-]=1/KHA olduğu üçün Kh= 𝐾w /𝐾𝑡𝑢𝑟  ,eyni ilə zəif əsasların duzları üçün də hidroliz sabiti Kh= 𝐾w /𝐾𝑡𝑢𝑟  düsturunu alarıq. Zəif əsas və zəif turşu duzunun hidroliz sabiti ədədi qiymətcə

𝐾ℎ= 𝐾w  / 𝐾𝑡𝑢𝑟· 𝐾ə𝑠𝑎𝑠

CH3COONa –duzunun hidroliz sabitini hesabla: 𝐾ℎ= 𝐾w /𝐾𝑡𝑢𝑟= 10-14/1,8 ∙10-5= 10∙10-15 1,8 ∙10-5=5,5 ∙ 10-10

b) Zəif əsas və qüvvətli turşu duzu: NH4Cl, NH4NO3 və s.

Həmin qayda üzrə: 𝐾ℎ= 𝐾w/𝐾ə𝑠𝑎𝑠

NH4Cl-in da hidroliz sabiti 𝐾ℎ=5,5 ∙10−10-a bərabərdir.

c) zəif əsas və zəif turşu duzu CH3COONH4 ,

(NH4)2CO3 və s.

Həmin qayda əsasında: 𝐾ℎ= 𝐾w /𝐾𝑡𝑢𝑟∙𝐾ə𝑠𝑎𝑠

Məs: CH3COONH4 duzunun hidroliz sabitini hesabla

𝐾ℎ= 10-14 /1,8 ∙10−5 ∙1,8 ∙10−5 = 10−14 /3,24 ∙10−10= 10 ∙10−15 /3,24 ∙10−10=3,1 ∙10−5

Hidroliz sabiti (Kh) ilə hidroliz dərəcəsi (h) arasında müəyyən riyazi asıllıq vardır. Bunu müəyyən etmək üçün hidroliz reaksiya tənliyini yazaq:

A- + H2O → HA + OH-

Kh = [𝐻𝐴][𝑂𝐻−]/[𝐴−]

Hidroliz dərəcəsi h= düsturuna əsasən duzun hidrolizə uğrayan hissəsinin qatılığını Chid= h·Cüm , hidrolizə uğramayan hissənin qatılığı Cüm-Cüm·h =C· (1-h)

ilə ifadə edək.Bu qiymətləri hidroliz sabiti düsturunda yerinə yazdıqda

Kh=Cüm.h . Cüm.h / Cüm-Cüm.h =Cüm2 . h2 / Cüm. (1-h)=Cüm.h2/1-h

Hidroliz dərəcəsi (h) vahiddən çox kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq olar.

Kh= Cüm.h2/1-h onda Cümh2 =  / Ktur

Kh= / Ktur

Bu düsturdan aydındır ki, duzların hidroliz dərəcəsi qatılıqdan asılı olduğu kimi, bu duzun hidrolizi də onu əmələ gətirən zəif turşunun turşuluq sabitindən asılıdır.

h2=/ Ktur. Cüm  h

Bu asılılıq tərs mütənasibdir. Yəni hidroliz nəticəsində əmələ gələn zəif turşunun turşuluq sabiti nə qədər az olsa duzun hidroliz dərəcəsi bir o qədər çox olar. Hidroliz nəticəsində əmələ gələn zəif turşunun turşuluq sabitinin ədədi qiyməti azaldıqça, hidroliz reksiyası həmin turşunun alınması istiqamətinə yönəlir. Yəni hidroliz baş tutur. Buna əyani olaraq iki duz misalında baxaq.

I. KCN üçün h=0,012 Ktar(HCN) =7·10-10

II. CH3COONa üçün h=0,007 Ktar (CH3COOH)=1,8· 10-5

Buradan görünür ki, h(KCN)>h CH3COONa , ona görə ki, birinci duzun hidrolizində əmələgələn sianid turşusunun turşuluq sabiti , ikinci duzun hidrolizindən əmələ gələn CH3COOH turşuluq sabitindən xeyli azdır. Ona görə də KCN hidrolizə daha çox uğrayır çünki reaksiya zəif elektrolitin alınmasına yönəlir.

3**) Duzların pH-nın müəyyən edilməsi**

**a) Qüvvətli əsas və zəif turşu duzu üçün:**

Hidrolizə uğrayan duzların məhlulunda pH-ın həsablanması analitik kimya praktikasında çox əhəmiyyətlidir. Hidroliz sabiti tənliyinə əsasən məhluldaki H+ və OH- ionlarının qatılığını həsabalamaq olar.

A++ H2O HA + OH-

Proses dönər olduğundan buna kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edilir. (suyun ümumi miqdarı ya dəyişmir ya da çox cüzi dəyişir. [H2O]=const

Kh = [𝐻𝐴][𝑂𝐻−]/[𝐴−] = 𝐾𝑊𝐾𝑡𝑢𝑟 /[A-][H+]= 𝐾𝑊 /𝐾𝑡𝑢𝑟

Hidroliz sabiti düsturunda [HA]=[OH-], [A-]= Cduz, [OH-] = 𝐾𝑊/[𝐻+]

ilə əvəz ətsək onda 𝐾𝑊 /𝐾𝑡𝑢𝑟 = [𝑂𝐻−]·[𝑂𝐻−]/𝐶𝑑𝑢𝑧 = 𝐾𝑊2 [𝐻+]2 ∙ 𝐶𝑑𝑢𝑧

[H+]2 = 𝐾𝑊2𝐾𝑡𝑢𝑟/ 𝐾𝑊Cduz = 𝐾𝑊 ∙ 𝐾𝑡𝑢𝑟 /𝐶𝑑𝑢𝑧 onda [H+] = √(𝐾𝑊 ∙ 𝐾𝑡𝑢𝑟 /𝐶𝑑𝑢𝑧)

pH=-lg[H+]=-1/2 (lgKW + lgKtur ─ lgCduz)=1/2 (𝑝𝐾𝑊+ 𝑝𝐾𝑡𝑢𝑟−𝑝𝐶𝑑𝑢𝑧2)

pH=7+ (𝑝𝐾𝑡𝑢𝑟−𝑝𝐶𝑑𝑢𝑧)/2

Zəif turşu duzunun pH-ı bu düsturla təyin edilir.

Məs: 0,1 mol/l CH3COONa duzunun pH-ını hesabla.

pKW = 7; pKtur = 4,74 ; pCduz = -lgCduz=-lg0,1=1

pH = 7+(4,74−1)/2= 7+(3,74)/2=8,87 ≈9

b) zəif əsas və qüvvətli turşu duzu üçün

𝑁𝐻4++ 𝐻2𝑂 → N𝐻3+ H3O+

Kh=[NH4OH]·[H+]/[NH4+] Kəsrin sürət və məhrecini [OH-] ionuna vursaq alarıq.

Kh = [ NH4OH]·[H+]·[OH-]/[ NH4+][ OH-]= 𝐾𝑊𝐾ə𝑠𝑎𝑠

𝐾𝑊𝐾ə𝑠𝑎𝑠=[ NH4OH]·[H+]/[ NH4+] düsturunda [ NH4OH]=[H+] [NH4+] =Cduz qəbul edib yərinə yazsaq 𝐾𝑊 /𝐾ə𝑠𝑎𝑠= [𝐻+]·[𝐻+]/𝐶𝑑𝑢𝑧 onda

[H+]2= 𝐾𝑊 ∙ 𝐶𝑑𝑢𝑧 /𝐾ə𝑠𝑎𝑠

[H+] = √(𝐾𝑊 ∙ 𝐶𝑑𝑢𝑧 /𝐾ə𝑠𝑎𝑠)

pH =( 𝑝𝐾𝑊+ 𝑃𝐶𝑑𝑢𝑧−𝑝𝐾ə𝑠𝑎𝑠) /2

𝐾ℎ= [𝐵][ H3O+][𝐵𝐻+] ; [𝐵]= [H3O+]= [𝐻+];

[𝐵𝐻+]=𝐶𝑑𝑢z ; Kh = 𝐾𝑊𝐾ə𝑠 ;

𝐾𝑊 /𝐾ə𝑠= [𝐻+][𝐻+]/𝐶𝑑𝑢𝑧= [𝐻+]2𝐶𝑑𝑢𝑧 ;

Məs. 0,1 mol/l NH4Cl duzunun pH-ını hesabla:

pKW =14 ; pCduz = 1 ; pKəsas = 4,74

pH = 7+(1−4,74)/2 = 7-3,74/2 = 5,13

**3) zəif əsas və zəif turşudan əmələ gələn duzun pH-ı**

CH3COONH4+H2O CH3COOH+ NH4OH

Hİdroliz nəticədində əmələ gələn turşu və əsas zəif elektrolit olduğundan hidroliz çox sürətlə gedir. Verilmiş tənliyə kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edək.

Kh=[ NH4OH]·[ CH3COOH]/[ CH3COO-]·[ NH4+]·[H2O]

[H2O]=const qəbul edib, tənliyin sürət və məhrəcini [𝐻+] və [OH-] -a vursaq

Kh=KW/([ CH3COO-]·[H+]/[ CH3COOH]· [NH4+]·[OH-]/ [NH4OH])= KW/Ktur·Kəs alarıq.

KW/Ktur·Kəs=[ NH4OH]·[ CH3COOH]/[ CH3COO-]·[ NH4+] düsturunda

[ NH4OH] = [ CH3COOH] [ NH4+]=[ CH3COO-] qəbul etsək, onda

[ CH3COOH]2/ C2duz  = KW/Ktur·Kəs [I]

Diqər tərəfdən sirkı turşusunun dissoasiyasını əsasən

[ CH3COOH] [ CH3COO-]·[H+]

K*a*=[H+]· [ CH3COO-]/[ CH3COOH] buradan sirkə turşusunun qatılığı aşağıdaki kimi yaza bilərik.

[ CH3COOH]= [H+]· [ CH3COO-]/ K*a* əqər [ CH3COO-] = Cduz qəbul etsək onda

[ CH3COOH]= [H+]·Cduz/ K*a* alarıq. Sirkə turşusunun qatılığını [CH3COOH] [I] düsturunda yərinə yazsaq onda

KW/Ktur·Kəs=[H+]2·[Cduz]2/ K*a2*· C2duz  kəsri ixtisar etsək [H+]2/Ktur=KW/Kəs

Hidrogen ionunun qatılığı düsturunu çıxaraq [H+]2= KW·Ktur /Kəs buradan

[H+]=

ondapH=7+ (PKtur-PKəs)/2

Məs. 0,1 mol CH3COONH4 duzunun pH-ı hesabla

pKəsas = pKtur = 4,74 ; pKW = 14

pH = 7+(4,74−4,74)/2=7 neytral mühit

Qüvvətli əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzların məhlulları neytraldır. (Təmiz suyun pH kəmiyyətinə (7) bərbərdir.

Zəif əsas və zəif turşudan əmələ gələn duzların məhlulları zəif əsasın və zəif turşunun nisbi qüvvətlərindən asılı olaraq ya turşu ya əsasi ya da neytral reaksiyaya malik olur.

Hidrolizin analitik əhəmiyyəti: Hidroliz reaksiyaları analitik kimyada böyük əhəmmiyyətə malikdir. Vəsfi və miqdari analizdə hidrolizin qarşısını almaq üçün aşağıdaki şərtlər ödənilməlidir.

1) ayrı-ayrı ionları aşkar etmək üçün

2) analiz olunan məhlulun turşuluq və əsaslığını tənzim

etmək üçün

3) sistematik analizdə ionları ayırmaq üçün

4) miqdari analizin gedişi üçün

BiCl3+2H2O→Bi(OH)2Cl+2HCl

Bi(OH)2Cl→H2O+BiOCl

Hidroliz prosesi miqdari analizin gedişinə də tesir göstərir. zəif turşuları qüvvətili əsaslarla titrlədikdə ekvivalent nöqtədə pH 7 olur. Çünki, alınan duz hidrolizə uğrayır. Hidroliz prosesi əmələ gələn qüvvətli əsasın pH-nı 7-dən yuxarı qaldırır. Hidrolizin qarşısını almaq olur. Bunun üçün zəif turşu və qüvvətli əsas duzunun məhluluna (CH3COONa) qələvi artığı, qüvvətli turşu və zəif əsas duzu ( NH4Cl) məhluluna isə qüvvətli turşu artığı əlavə edilir. Beləliklə, hidroliz reaksiyasının istigaməti duzun alınmasına yönəlir. Ona görə də hidrolizin qarşısı alınır.

Hidroliz prosesinin qarşısının alınması.

CH3COONa məhlulu + NaOH

CH3COONa → CH3COO- + Na+

CH3COO- + NaOH → CH3COONa + OH-

NH4Cl məhlulu + HCl

NH4Cl → N𝐻4++ 𝐶𝑙−

**Bufer sistemləri (məhlulları)**

Bufer sestemləri maddələrin elə məhlullarina deyilir ki, onların üzərinə az miqdarda turşu və ya qələvi əlavə etdikdə ya durultduqda öz pH-ını dəyişmədən sabit saxlayır. Tərki binə görə 2 cür olur:

1)Turşu bufer sistemi tərkibcə zəif turşu və qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi duzun garışıgından ibarət olur. Məs . asetat buferi (CH 3COOH+CH 3COONa)

2)əsasi bufer sistem tərkibcə zəif əsas və onun qüvvətli turşu ilə əmələ gətirdiyi duzun garışıgından ibarət olur.Məs.ammonyak buferi ( NH4ON+NH4Cl).

Elə bufer sistemlər də var ki, onların tərkibində sərbəst turşu və ya əsas olmur. Bu

turş duzların qarışıgından ibarətdir. Məs. fosfat buferİ (NaH2PO4+NaHPO4 ).

Bufer sistemlərin bufer təsiri belə izah olunur:Turşu bufer sistemə az miqdar qüvvətli turşu əlavə etdikdə,əlavə olunan praton sistemdə olan anionla reaksiyaya girib zəif turşu əmələ gətirir. Belə ki, pH dəyişmir.Sistemə az miqdarda əsas əlavə

etdikdə , o sistemə əlavə olan zəif turşunun protonunu birləşərək zəif turşu anionunu əmələ gətirir və pH dəyişmir. Deməli hıər 2 halda pH sabit qalır. Məs,asetat buferində pH-ın sabitliyi bu proseslər əsasında təmin edilir.

CH3COOH + B+ ⇄ BH+ + CH3COO-

qüvvətli əsas zəif əsas

CH3COO- + H+  ⇄ CH3COOH

güvvətli turşu zəif turşu

Əsasi buferdə də həmin xassə özünü göstərir.Məs. Ammonyak buferində də pH sabit qalır:

NH3 + H +  ⇄ N𝐻4+

qüv. tur. zəif turşu

N𝐻4+ + B ⇄ BH+ + NH3

qüv. əs zəif əs.

Turş duzlar qarışığı da pH-ı sabit saxlayır:

Məs: Na2HPO4 və NaH2PO4 qarışığı

NaH2PO4 → Na+ + H2PO4-

H2P𝑂4-1+ 𝐵⇄ 𝐻𝑃𝑂4-2+ 𝐵𝐻+

𝐻𝑃𝑂4-2 + H+→ H2PO4-

Məhlulu durultduqda da pH-ın sabit qalır.

Bufer məhlullar 2 analitik parametrlə xarakterizə olunur.

1)Bufer məhlulunun pH-ı

2)Bufer tutumu

Bufer sisteminin pH-ı da öz növbəsində 2 amildən asılıdır.

a) komponentlərin qatılıq nisbətinin sabit qalmasından

b) zəif turşu və ya zəif əsasın ionlaşma sabitinin dəyişməməsi yəni sabit qalmasından

Bufer məhlulların pH-i ilk növbədə tərkibindən asılıdır. Belə ki, turşu bufer sistemində pH zəif turşunun turşuluq sabitindən (KT), turşu və duzun gatılıqları nisbətindən asılıdır. Əsasi bufer sistemdə isə pH, zəif əsasın əsasiıq sabitindən (Kəs),

əsas və duzun qatılıqları nisbətindən asılıdır.

Bufer məhlulundakı tarazlıq vəziyyətinə müvafiq olaraq zəif turşu və zəif əsasın ionlaşma sabitinin tarazlıgı kimi qəbul etmək olar.

Turşu bufer sistemi: HA (turşu) və MeA(duz) qarışığı.

HA zəif turşu oldugundan az da olsa, öz ionlarına dissosiasiya edir. Onun duzu (MeA)

isə qüvvətli elektrolit oldugundan oz ionlarına tam dissosiasiya edir.

𝐻𝐴 ⇄ 𝐻++𝐴− 𝑀𝑒𝐴 ⇄𝑀𝑒+ + 𝐴−;

Zəif turşunun dissosiasiyasına kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edərək , pH kəmiyyətini çıxaraq.

Ktur = [𝐻+][𝐴−]/[𝐻𝐴]

Digər tərəfdən [A-]=[A-]tur +[A-]duz buradan [A-]tur  = [H+] və [A-]duz = Cduz.

Deməli, kəsrin sürətində [A-] = Cduz + [H+],məxrəcindəki [HA] isə dissosiasiya olmayandır. [𝐻𝐴]= C𝑡𝑢𝑟-Cdis = Ctur - [H+] Bunları Ktur -da nəzərə alaraq

yeni düstur alarıq.

Ktur =[H+][A-]/[HA] = = [𝐻+] ·𝐶𝑑𝑢𝑧/𝐶𝑡𝑢𝑟

Onda [H+] ionunun qatılıgı [H+] 𝐾𝑡𝑢𝑟 ∙ 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧 düsturu ilə hesablanır.

Yekunda pH = pKtur + pCtur ─ pCduz

Düsturda əgər Cduz = Ctur olarsa, o zaman pH = pKtur olur.

*Məsələ*. Tərkibində 0,1 mol/l CH3COOH və 0,01 mol/l CH3 COONa olan bufer məhlulun pH-ını hesabla.

pH = pKtur + pCtur ─ pCduz

pH= 4,74 + pCtur ─ pCduz ; Ctur = 0,1 = 10-1 ; Cduz = 10-2

pCtur = ─ lg10-1 = 1; pCduz = ─ lg10-2 = 2

pH = 4,74 + 1 – 2 = 3,74

Əsasi bufer sistemi BOH (əsas) və BA (duz) qarışıgı.

Əsasın dissosiasiyasını BOH = B+  + OH-, duzun dissosiasiyasını BA ⇄ B+ + A-

yazaq.

[B+] = Cduz [BOH] = Cəsas [OH-] = KW/[H+]

Zəif turşunun dissosiasiyasına kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edib, yuxarıda verilənləri düsturda yerinə qoysaq, [H+] ionunun qatılıgını və pH-ı alarıq.

Kəsas = [B+][OH-]/[BOH]

Kəsas = Kw · Cduz /Cəsas· [H+] ;

[H+] = Kw · Cduz /Cəsas · Kəsas

pH = 14 ─ (pKəsas + pCəsas ─ pCduz) ;

Əgər Cəsas = Cduz olarsa, onda pH =14 ─ pKəsas olar.

*Məsələ.* Tərkibində 0,1 mol/l NH4OH və 0,01 mol/l NH4Cl olan bufer məhlulunun pH-ını hesabla.

pH = 14─ (pKəsas + pCəsas ─ pCduz)

Cəsas = 0,1 = 10-1 ; pCəsas = ─ lg10-1 = 1

Cduz = 0,01 = 10-2 ; pCduz = ─ lg10-2 = 2

pH = 14 – (4,74 + 1 ─ 2) = 14 ─ 3,74 = 10,26

Bufer tutumu

Mahiyyəti:Bufer sistemin bufer tutunu -1l bufer məhlula əlavə edilən qüvvətli turşu və ya qüvvətli əsasin mollarla ifadə olunmuş qiymətinə deyilir ki, bu da pH-ı vahid qədər dəyişmiş olur. Qüvvətli turşu pH-ı azaldır. Qüvvətli əsas isə artırır.

Bufer tutumunu hesablamaq üçün bufer məhlulun pH-ını hesablama düsturundan istifadə edilir.

pH = pKtur + pCtur -pCduz

*Məsələ.* Tərkibində 0,1 mol/l sirkə turşusu və 0,1 mol/l CH3COONa olan bufer məhlulun bufer tutumunu hesabla. Əvvəl bufer məhlulun öz pH-ını hesablayırıq.

Başlangıcda komponentlərin qatılığı Ctur = Cduz = 0,1mol/l olduğu üçün

pH = pKw = 4,74 tapırıq.

pH = pKtur + pCtur ─ pCduz = pKtur + lg 𝐶𝑑𝑢𝑧/𝐶𝑡𝑢𝑟=𝑝𝐾𝑡𝑢𝑟+ lg 0,1/0,1=4,74

Bufer tutumu üçün pH -ı vahid qədər azaldan qüvvətli turşunun miqdarını mol ilə hesablayaq.

Bufer tutumu 2 yolla təyin olunur:

*1-üsul* . Tərkib komponentlərinin hissəsinə əsasən.

Yəni pH = pKtur ─ 1= pKtur + lg 𝐶𝑑𝑢𝑧/𝐶𝑡𝑢𝑟 olmalıdır,

pCtur = -lgCtur , pCduz = -lgCduz oldugundan

-lgCtur -(-lgCduz) = lgCduz -lgCtur = -1

pCtur - pCduz = -1 buradan lg𝐶𝑑𝑢𝑧/𝐶𝑡𝑢𝑟= ─ 1 və ya 𝐶𝑑𝑢𝑧𝐶𝑡𝑢𝑟=10-1=1/10 ;

yəni 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 10/1 = 10

Deməli bir vahid pH-nı azalması üçün turşunun qatılığı duzun qatılığından 10 dəfə çox olmalıdır. Buna nail olmaq üçün lazım gələn turşunun miqdarı mol - la hesablanır.

Əvvəlki qatılıq: Ctur + Cduz = 0,1 + 0,1 = 0,2

Son qatılıq: Ctur + Cduz = 10 + 1 = 11 hissə olmalıdır.

0,2-nin 1/11 hissəsini tapırıq: 0,2/11 = 0,0182 = Cduz

Ctur = 0,0182 · 10 = 0,182 .

Lazım gələn turşunun miqdarı: Ctur(son) - Ctur(başl) = 0,182 ─ 0,1 = 0,082 mol/l.

Deməli pH-ı bir vahid azaltmaq üçün 0,082 mol turşu əlavə edilməlidir. Bu bufer tutumudur.

*2-ci üsul.* Birbaşa tərkib komponentlərin nisbətinə əsasən:

(0,1+x)/(0,1-x)=10/1

0,1+x = 1 - 10x

x+10x = 1 - 0,1

11x = 0,9 ;

x = 0,9/11=0,082 𝑚𝑜𝑙/l

Bu bufer tutumudur.

Bufer tutumunun çox olması o deməkdir ki, sistemin pH-ı dəyişməsin, sabit qalsın. Mühitin pH-nın sabit qalması üçün Ctur/Cduz nisbəti sabit qalmalıdır. Bu isə 2 halda sabit qala bilər.

1) Komponentlərin hər ikisinin qatılıqları çox olsun, yəni bu kəsrin qiymətləri yüksək olsun. Bunu iki bufer məhlulu əsasında göstərək:

1) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 100 𝑚𝑞/100 𝑚𝑞=1; 2) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 10 𝑚𝑞/10 𝑚𝑞=1

Hər ikisinə 5 mq turşu (HCl) əlavə edək.

1) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 100+5/100−5= 1,0595=1

2) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 10+5/10−5= 155=3

Birinci halda kəsrin ədədi qiyməti dəyişmir,yəni pH sabit qalır, 2-ci halda isə vahiddən üçə keçir, yəni pH dəyişir.

2) Komponentlərin qatılıqları bir-birinə bərabər olsun, yəni kəsrin surət və məxrəci eyni rəqəmlə ifadə olunsun.

Bunu da iki bufer məhlulu əsasında göstərək.

1) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 80/20=4

2) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 50/50=1

Hər ikisinə 10 mq HCl əlavə edilir. Onda

1) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 80+10/20−10= 90/10=9 ;

2) 𝐶𝑡𝑢𝑟/𝐶𝑑𝑢𝑧= 50+10/50−10= 60/40=1,5

Deməli II kəsrdə, yəni surət və məxrəc bərabər olduqda, əlavə edilən turşu kəsrin ədədi qiymətini az dəyişir. Bu isə pH-ı sabit saxlayır.

Bufer məhlulun əhəmiyyəti.

Bufer məhlulun növləri:

1) CH3COOH + CH3COONa pH = 4,74

2) HCOOH + HCOONa pH = 3,74

3) Na2HPO4 + NaH2PO4 pH = 6,8

4) NH3 + NH2Cl pH = 9,3

5) H2CO3 + NaHCO3 pH = 6,11