

Cuma günü ders notlarından

Asidik tampon etkisi: Zayıf asit, HA, protonlarını ortamdaki kuvvetli bazın OH⁻ iyonlarına aktarır. Zayıf asidin eşlenik bazı, A⁻, protonları ortamdaki kuvvetli asitin H₃O⁺ iyonlarından alır.

Kuvvetli asit ve onun eşlenik bazının tuzu iyi bir tampon oluşturmaz. Niçin?

Bazik Tampon Örneği: NH₃ (suda) + H₂O (s) ⇌ NH₄⁺ (suda) + OH⁻ (suda)

Kuvvetli asit ilavesinde, NH₃ asitin protonlarını alarak NH₄⁺ oluşturur. Kuvvetli baz ilavesinde, NH₄⁺ protonlarını vererek NH₃ ve H₂O oluşturur. pH aynı kalır.

Bazik tampon etkisi: Zayıf baz, B, ortamdaki kuvvetli asitten proton alır. Zayıf bazın eşlenik asiti, BH⁺, protonunu ortamdaki kuvvetli bazın OH⁻ iyonlarına aktarır.

Bir tampon, ortama proton vererek veya ortamdaki protonu alarak çözeltinin pH sını sabit tutan zayıf eşlenik asitlerin ve bazların karışımıdır.

Örnek Tampon Problemi: 1.00 mol HCOOH ve 0.500 mol NaHCOO suda çözülür, çözelti 1.0 L'ye tamamlanır. Bu tampon çözeltinin pH yı hesaplayınız. (K_a = 1.77 x 10⁻⁴)

| | | | |
|----------------------|---|----|-----------|
| | $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$ | | |
| Başlangıç molaritesi | 1.00 | 0 | 0.500 |
| Molaritedeki değişim | -x | +x | +x |
| Denge molaritesi | 1.00 - x | +x | 0.500 + x |

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4} =$$

Yaklaşırma yapın, 1.00 ve 0.500 ile mukayese edilirse x' in değeri küçüktür, x = İhmali kontrol edin

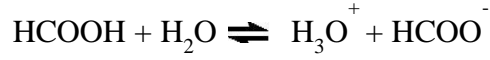
pH =

Şimdi - 1.0 L tampon çözeltiye 0.100 mol kuvvetli asit (HCl) ilave edilirse ne olur?

0.100 mol HCl, aynı mol HCOO⁻ ile tepkimeye girerek, eşit mol sayısında HCOOH oluşturur:

HCOO⁻ için, 0.500 mol - 0.100 mol = 0.400 mol [HCOO⁻] = 0.400 mol/1.0 L = 0.400 M

HCOOH için, 1.00 mol + 0.100 mol = 1.10 mol [HCOOH] = 1.10 mol/1.0 L = 1.10 M



Başlangıç molaritesi

Molaritedeki değişim

Denge molaritesi

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4}$$

Yaklaştırma yapın, 1.10 ve 0.40 ile mukayese edilirse x'in değeri küçüktür, x=

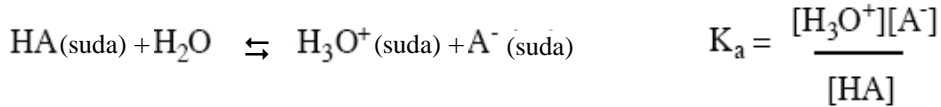
İhmali kontrol edin (% 5 kuralı)

$$\text{pH} = 3.31$$

Sonuç olarak, 0.10 mol kuvvetli asit ilave edildiğinde pH sadece 3.45' den 3.31'e düşer.

Tampon Hazırlama

Tampon hazırlarken $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ oranı, $\text{p}K_a$ ve pH arasındaki ilişki düşünülmelidir.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Yeniden düzenlenirse:

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Her iki tarafın logaritmasını alın:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

(-) ile çarpın:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)_{\text{denge}}$$

Eşitlikteki $[HA]$ ve $[A^-]$ değerleri dengededir. Ancak, genelde zayıf asit HA protonlarının çok az bir kısmını kaybeder, bu nedenle $[HA]$ tamponu hazırlamak için kullanılan asitin molaritesinden ihmal edilebilir derecede farklıdır. Benzer şekilde, zayıf bazik anyonu olan A^- 'nin çok az bir kısmı protonları alır. Bu nedenle $[A^-]$ tamponu hazırlamak için kullanılan bazın molaritesinden ihmal edilebilir derecede farklıdır.

Bu nedenle

$$pH \cong pK_a - \log \left(\frac{[HA]_0}{[A^-]_0} \right) \quad \text{Henderson-Hasselbalch Eşitliği}$$

↑
başlangıç

Bu varsayım, $[HA]$ ve $[A^-]$ 'ye nazaran $[H_3O^+]$ küçük olduğunda (%5 den küçük) geçerlidir.

Örnek: pH' sı 4.60 olan bir tampon sistemin hazırlanması

Bu tampon için, pK_a 'sı 4.75 olan asetik asit uygundur.

Bir tampon çözeltisi $pK_a \pm 1$ aralığında en etkindir.

$$pH = pK_a - \log \frac{[CH_3COOH]_0}{[CH_3COO^-]_0}$$

$$\log \frac{[CH_3COOH]_0}{[CH_3COO^-]_0} = pK_a - pH = 4.75 - 4.60 = 0.15$$

$$\frac{[CH_3COOH]_0}{[CH_3COO^-]_0} = 10^{0.15} = 1.4$$

Oran, kullanılan miktardan çok daha önemlidir. Miktar sadece, tampon kapasitesine etki eder. Tampon derişimi arttıkça, pH değişimine karşı gösterilen direnç artar.

Çok düşük derişimler kullanırsanız, Henderson-Hasselbalch eşitliği geçerli olmaz.

pH 4.60 için, $[H_3O^+]$ derişimi 2.5×10^{-5} dir.

$$\frac{2.5 \times 10^{-5}}{[HA] \text{ veya } [A^-]} \times 100 < \% 5$$

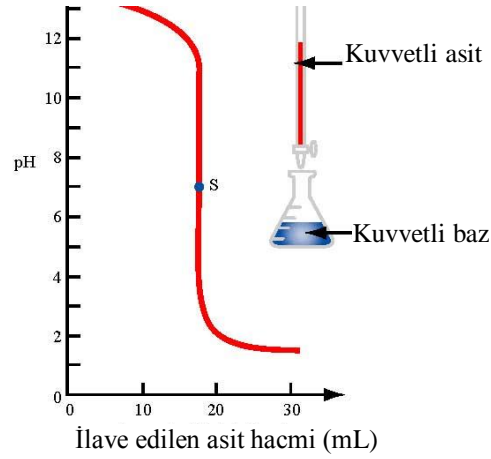
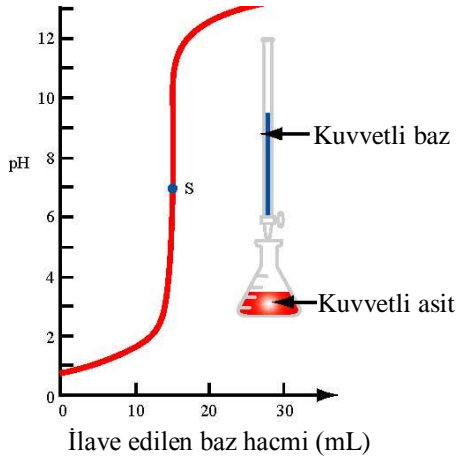
Gereken $[HA]$ veya $[A^-]$ derişimi $> 5.0 \times 10^{-4} M$

Bugünün materyali

Asit Baz Titrasyonları Bir asit-baz titrasyonu, derişimi bilinmeyen asite derişimi ve hacmi bilinen bazın ilavesidir (veya asitin baza ilavesi). Bu teknik, bilinmeyen asit veya baz derişiminin tayininde kullanılır.

Kuvvetli asit ve kuvvetli baz titrasyonu

Kuvvetli bir asitin kuvvetli baz ile, veya kuvvetli bir bazın kuvvetli asit ile titrasyonunda, başlangıçta pH yavaş yavaş değişir. Eşdeğerlik noktası olan pH 7 civarında hızlı, sonra tekrar yavaş yavaş değişir.



MIT açık ders notları

Eşdeğerlik (stokiyometrik, S) noktası = ilave edilen baz miktarının, başlangıçta mevcut olan asit miktarına eşit olduğu teorik hacim.

Dönüm noktası = deneysel olarak ölçülen ve indikatörün renk değiştirdiği hacim. Dönüm noktası eşdeğerlik noktasına eşit olmalıdır.

pH eğrisi üzerindeki noktaların hesaplanması

Örnek: kuvvetli bir baz (0.250 M NaOH), kuvvetli bir asit (0.340 M HCl) ile titre edilir

1. 5.00 mL 0.340 M HCl (suda) üzerine 25.00 mL 0.250 M NaOH (suda) eklendiğinde eşdeğerlik noktası öncesi pH hesabı

A) Mevcut OH⁻ mol sayısını hesaplayın.

(Baz kuvvetlidir, bu nedenle ilave edilen NaOH miktarı = oluşan OH⁻ miktarı)

$$0.02500 \text{ L} \times 0.250 \text{ mol/L} = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

B) titrant tarafından sağlanan H₃O⁺ molünü hesaplayın.

(Asit kuvvetlidir, bu nedenle ilave edilen HCl miktarı = oluşan H₃O⁺)

$$0.00500 \text{ L} \times 0.340 \text{ mol/L} = 1.70 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

C) H₃O⁺ iyonları ile tepkimedenden sonra kalan OH⁻ molünü bulunuz. (Stokiyometri 1:1 dir.)

$$6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.70 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4.55 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^- \text{ geri kalan}$$

D) OH molaritesini hesaplayınız

$$4.55 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0.03000 \text{ L} = 0.152 \text{ mol/L} \text{ (İpucu: Toplam hacmi 5.00 mL + 25.00 mL dir.)}$$

E) pH yı hesaplayın

$$\text{pOH} = -\log 0.152 = 0.818 \quad \text{pH} = 14.00 - 0.818 = 13.18$$

2. Eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereken HCl hacminin hesaplanması

Başlangıçta 6.25×10^{-3} mol OH^- mevcuttur. Eşdeğerlik noktası için, 6.25×10^{-3} mol HCl eklenmelidir (stokiyometri 1:1)

$$6.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1 \text{ L}}{0.340 \text{ mol}} = 0.0184 \text{ L}$$

Eşdeğerlik noktasındaki pH nedir?

3. Eşdeğerlik noktasına ulaştıktan sonra, 1.00 mL HCl eklendikten sonraki pH hesabı

A) 1.00 mL HCl eklenmesi ile oluşan H_3O^+ mol sayısını bulun.

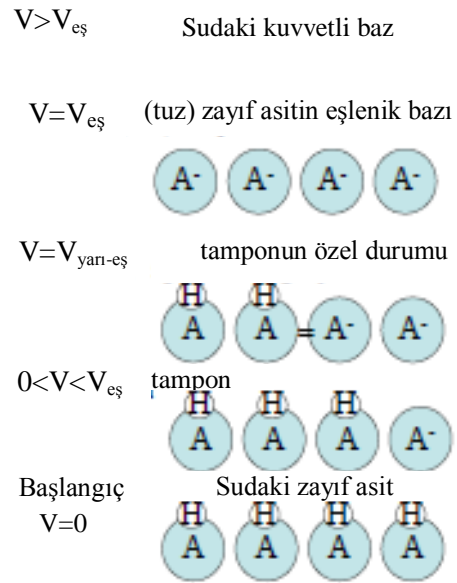
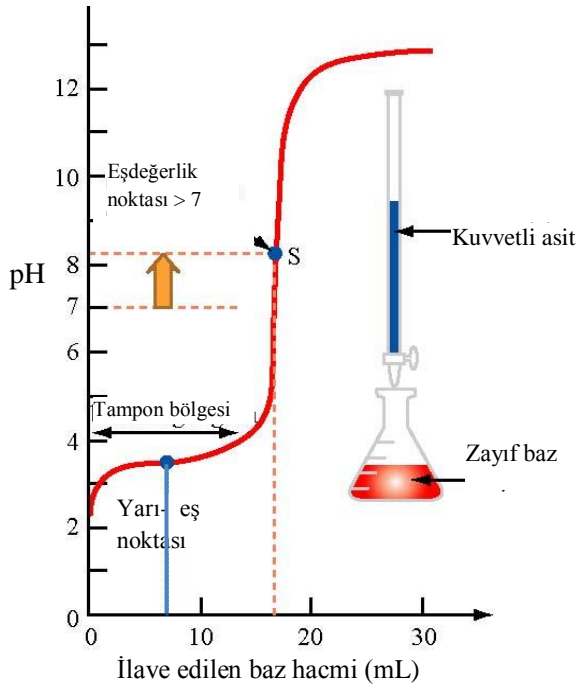
(oluşan H_3O^+ = ilave edilen HCl miktarı, çünkü kuvvetli asit)

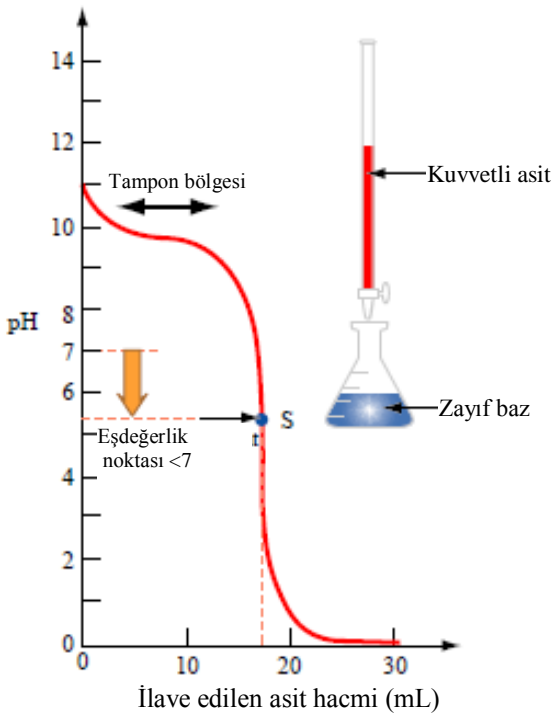
$$0.340 \text{ mol/L} \times (0.00100 \text{ L}) = 3.40 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{H}_3\text{O}^+$$

B) H_3O^+ nin molaritesini hesaplayın

$$\text{C). } \text{pH} = -\log(7.66 \times 10^{-3}) = 2.116$$

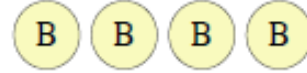
Zayıf Asit/Kuvvetli Baz ve Zayıf Baz/Kuvvetli Asit için Titrasyon Eğrileri





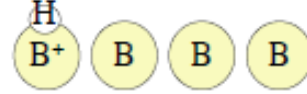
$V = 0$

Sudaki zayıf baz



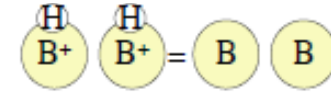
$0 < V < V_{eş}$

tampon



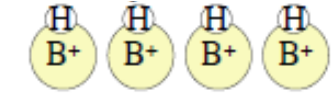
$V = V_{yarı-eş}$

Tamponun özel durumu



$V = V_{eş}$

(tuz) zayıf bazın eşlenik asidi



$V > V_{eş}$

Sudaki kuvvetli asit

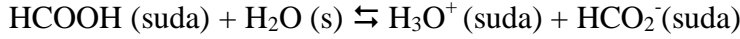
MIT açık ders notları

Örnek: Zayıf asitin kuvvetli baz ile titrasyonu

25.0 mL 0.10 M HCOOH ile 0.15 M NaOH (HCOOH için $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$)

1. Hacim = 0 mL NaOH ilavesi

NaOH ilavesinden önce, problem sudaki zayıf asitin iyonlaşmasıdır.



| | HCOOH (suda) | $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (suda)} + \text{HCO}_2^- \text{ (suda)}$ | |
|----------------------|--------------|---|----|
| Başlangıç molaritesi | 0.10 M | 0 | 0 |
| Molaritedeki değişim | -x | +x | +x |
| Denge molaritesi | 0.10-x | x | x |

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = \frac{(x)^2}{(0.10-x)} \approx \frac{(x)^2}{0.10}$$

$x = 0.00421$ (0.00421 nin 0.10 in % 4.2' si olduğunu kontrol ediniz). TAMAM

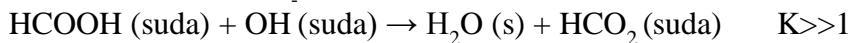
$\text{pH} = -\log [0.00421] = 2.38$ (kaç tane anlamlı rakam?)

2. $0 < V < V_{esd}$

Bu aralıkta, asit kuvvetli baz tarafından kısmen iyonlaştırılmıştır (tampon bölge).

5.0 mL 0.15 M NaOH ilavesinden sonra çözeltinin pH sını hesaplayınız.

Çünkü OH^- , HCO_2^- dan daha kuvvetli bazdır, HCOOH ile neredeyse tamamen tepkimeye girer.



Başlangıç Molleri

$$\text{HCOOH için, } (25.0 \times 10^{-3} \text{ L})(0.10 \text{ M}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{OH}^{-} \text{ için, } (5.0 \times 10^{-3} \text{ L})(0.15 \text{ M}) = 0.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Tepkimededen sonra moller

$$2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 0.75 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ mol HCOOH kalır}$$

$$0.75 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^{-} \text{ _____ mol HCO}_2^{-} \text{ üretir.}$$

Molarite

$$1.75 \times 10^{-3} \text{ mol HCOOH} / (0.0250 + 0.0050 \text{ L}) = 0.0583 \text{ M HCOOH}$$

$$0.75 \times 10^{-3} \text{ mol HCO}_2^{-} / (0.0250 + 0.0050 \text{ L}) = 0.0250 \text{ M HCO}_2^{-}$$

Seçenek 1

| | | | | |
|----------------------|----------------|--------------------------|-----|--------------------|
| | HCOOH | H_3O^{+} | $+$ | HCO_2^{-} |
| başlangıç molaritesi | 0.0583 | 0 | | 0.0250 |
| molaritedeki değişim | $-x$ | $+x$ | | $+x$ |
| dengedeki molarite | $0.0583 - x$ | $+x$ | | $0.0250 + x$ |

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = \frac{(0.0250 + x)(x)}{(0.0583 - x)} \quad x' \text{ in küçük olduğunu farzedin } \approx \frac{0.0250x}{0.0583}$$

$$x = 4.13 \times 10^{-4}$$

İhmali kontrol edin: 4.13×10^{-4} $0.025'$ in % 1.65' i ve $0.0583'$ ün % 0.7'si. TAMAM

$$\text{pH} = -\log [4.13 \times 10^{-4}] = 3.38$$

Seçenek 2

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^{-}]} \right)$$

$$\text{pH} \cong 3.75 - \log \left(\frac{[0.0583]}{[0.0250]} \right) = 3.75 - 0.368 = 3.38$$

İhmali kontrol edin: pH 3.38 için, $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 4.2 \times 10^{-4}$ yani $< 0.0583'$ ün %5' i ve $< 0.0250'$ in %5'i. TAMAM

% 5 ihmal geçerli değilse, seçenek 1 kullanılmalıdır ve

$$K_a = 1.77 \times 10^{-4} = \frac{(0.0250 + x)(x)}{(0.0583 - x)} \text{ eşitliği basitleştirilemez.}$$

Kuadratik eşitlikle çözülmelidir.

Not: İlave edilen NaOH hacmi 0 ve eşdeğer hacim, V_{esd} , arasındaki problem, tampon problemine benzer. Titrasyon eğrisindeki bu bölgeye "tampon bölgesi" denir.

Yarı-eşdeğerlik noktası

İlave edilen NaOH hacmi, eşdeğer hacmin yarısına eşitse, $[HA] = [A^-]$.

$$pH \sim = pK_a - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

$$pH \sim = pK_a - \log(1)$$

$$pH \sim = pK_a$$

$$3. \quad V = V_{esd}$$

Eşdeğerlik noktasında, ilave edilen NaOH miktarı HCOOH miktarına eşittir. Kuvvetli asit ve kuvvetli bazlarda olduğu gibi $pH = 7$ değildir. Zayıf asit, kuvvetli baz ile titre edildiğinde $pH > 7$ dür. pH nötralizasyon işleminde oluşan tuzun özelliklerine bağlıdır. HCOOH ve NaOH titrasyonunda, $NaHCO_2$ ve H_2O oluşur. Na^+ katyonunun pH üzerinde hiç bir etkisi yoktur. HCO_2^- anyonu bir bazdır. Bu nedenle eşdeğerlik noktasında, $pH > 7$ dür.

Eşdeğerlik noktasında pH' yı hesaplayın

Eşdeğerlik noktasında toplam hacmi hesaplayın

$$HCOOH \text{ molü} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} = \text{oluşan } HCO_2^- \text{ mol sayısı} = \text{ilave edilen } OH^- \text{ sayısı}$$

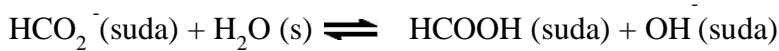
$$2.5 \times 10^{-3} \text{ mol } OH^- \times \frac{1L}{0.15 \text{ mol}} = 1.67 \times 10^{-2} \text{ L ilave edilen NaOH}$$

$$\text{Toplam hacim} = 0.0250 \text{ L} + 0.0167 \text{ L} = 0.0417 \text{ L}$$

HCO_2^- molaritesi

$$2.5 \times 10^{-3} \text{ mol } HCO_2^- / (0.0417 \text{ L}) = 0.0600 \text{ M } HCO_2^-$$

Bu sudaki zayıf bazın iyonlaşma problemidir.



| | $HCO_2^-(\text{suda})$ | $HCOOH(\text{suda})$ | $OH^-(\text{suda})$ |
|----------------------|------------------------|----------------------|---------------------|
| başlangıç molaritesi | 0.0600 | 0 | 0 |
| molaritedeki değişim | -x | +x | +x |
| dengedeki molarite | 0.0600-x | +x | +x |

Bu çizelgeyi kullanabilirsiniz. 0.0600 M ile mukayese edildiğinde x küçükse sadeleştirin. x' i hesaplayın. $[OH^-] = 1.83 \times 10^{-6} \text{ M}$ olarak bulunur. Sonra pOH' ı hesaplayın $pOH = 5.74$ dir. pOH dan, pH yı hesaplayın. $pH = 8.26$ (> 7).

4. $V > V_{\text{esd}}$

Eşdeğerlik noktasından sonra, eşdeğer baz HCO_2^- çözeltisine NaOH ilave edilir. HCO_2^- çözeltiye çok fazla OH^- iyonu vermediğinden (1.83×10^{-6} M), pOH ve pH, ortama fazladan ilave edilen NaOH miktarı kullanılarak hesaplanır. Bu problem kuvvetli asit/kuvvetli baz problemine benzer.

5.00 mL de eşdeğerlik noktası geçilir:

$$0.00500 \text{ L} \times 0.15 \text{ M} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol fazla OH}^-$$

$$7.5 \times 10^{-4} \text{ mol OH}^- / (0.00500 \text{ L} + 0.0250 \text{ L} + 0.0167 \text{ L}) = 0.016 \text{ M OH}^-$$

$$\text{pOH} = -\log [0.16] = 1.79$$

$$\text{pH} = 12.21$$