V mühazirə

**Həllolma hasili**

 Suda mütləq həll olmayan maddə yoxdur.Yəni bütün maddələr az da olsa suda həll olurlar. Bir litr suda 10-4qr.-dan az naddə həll olarsa, o maddə praktiki həll

 olmayan maddə hesab olunur.Əgər qeyri üzvi maddələr üçün orta molekul çəkisi təxminən 100 götürülərsə,onda praktiki həll olmayan maddə miqdarı 10-4 : 100 = 10-6 q-mol və ya 10- 6 q-ion olur. Kimyəvi reaksiyaların əsas analitik effektlərindən biri çöküntünün əmələ gəlməsidir.Rəngli çöküntülər adi gözlə çox asan seçilir.

Maddələri bir-birindən ayırmaq, onları vəsfi və miqdari təyin etmək üçün çökmə prosesindən istifadə edilir. Çətin həll olan qüvvətli elektrolit məhlulda əmələ gələrkən çöküntü ilə məhlul arasında kimyəvi tarazlıq yaranır. Çöküntünün müəyyən qismi az da olsa məhlula keçərək öz ionlarına dissosiasia edir və əksinə ,məhluldan müəyyən miqdar maddə hissəcikləri çöküntünün səthinə keçmiş olur. Sistemdə müəyyən tarazlıq halı yaranır ki,bu da bir analitik sabitlə - yəni çöküntün ionlaşma sabiti ilə xarakterizə edilir.

 CaSO4 ⇄ Ca+ + 𝑆𝑂4-2

Çöküntünün doymuş məhlulunda onun qatılıgını sabit ( CCaSO4= const) qəbul etsək,onda bu tarazlıq vəziyyəti çöküntünün ionlaşma sabiti adlanan kəmiyyətlə xarakterizə olunur ki, buna konsentrasion həllolma hasili (hh) deyilir.

 Yuxarıdakı kimyəvi reaksiyaya kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etsək ,çətin nəll olan elektrolitin həllolma hasili düsturunu alarıq.

 𝐾= [𝐶𝑎+2]·[𝑆𝑂4-2] /[𝐶𝑎𝑆𝑂4]

 Buradan K · [CaSO4] = [Ca+2] ·[𝑆𝑂4-2]= h.h.

 Deməli , h.h = [Ca+2]·[𝑆𝑂4-2]

 Çətin həll olan qüvvətli elektrolitin doymuş sulu məhlulunda ionlar qatılıqlarının vurma hasili sabit kəmiyyət olub,konsentrasıion həll olma hasili adlanır.

Əgər ümumi halda AmBn elektrolit dissosiasiya reaksiyası belə olur.

 AmBn ⇄mA+nB

 İ.h = [A]m[B]n

Çətin həll olan elektrolit Ca3 (PO4 )2  üçün həllolma hasili düsturu onun dissosiasiya tənliyinə əsaslanır.

 Ca3 (PO4 →3Ca+2 + 2PO42+

 h.h. = [Ca+2 ]3··[PO4-2]2

Analitik kimyada hesablamanı bir qədər sadələşdirmək məqsədilə həllolma hasili anlayışi əvəzinə həllolma hasilinin göstəricisi ( ph.h.) deyilən kəmiyyətdən istifadə edilir. Ədədi qiymətcə həllolma hasilinin (h.h.) əks loqarifmasına bərabərdir.

 ph.h = ─ lgh.h

Həllolma hasili analitik əhəmiyyətli sabitdir. Belə ki, bu kəmiyyət çöküntü-məhlul sistemində tarazlıq vəziyyətinin əsas qanunauygunluqlarını xaeakterizə edir Əgər çətin həll olan elektrolitin doymuş sulu məhlulunda digər kənar elektrolit ionları varsa, həmin məhlulun ion qüvvəsi artır .Buhalda həllolma hasilitermodinamiki həllolma hasili (h.hT.) kimi qəbul edilir.

 h.hT. = 𝑎A m ∙ 𝑎B n = f Am  · [A]m ∙ fBn ·[𝐵]n  = fAm · fBn · İh.hc

 Deməli, termodinamik h.h. , konsentrasion h.h. ilə fəallıq əmsalı vasitəsilə əlaqələnir.

Bəzən analitik kimyada həllolma hasili əvəzinə onun əksi olan kəmiyyətdən, yəni çöküntünün əmələ gəlmə sabitindən ( $β$) istifadə olunur.

 $β$ = 1/h.h.

Bu isə mA+nB →AmBn tipli reaksiyanı xarakterizə edir. Bu həllolma hasili qaydası o elektrolitlərə şamil edilir ki, onun həllolması 10-2mol/l -dən çox olmasın.Yəni həllolması çətin olan elektrolit üçün nəzərdə tutulur. Məsələn, BaSO4 , AgCl, CaSO4 ,

Agl və s.

Həllolma hasili düsturundan istifadə edərək maddələrin həll olması üçün riyazi düstur çıxarmaq olar. Həll olma dedikdə maddənin həlledici ilə homogen sistem əmələ gətirmə qabiliyyəti başa düşülür.Həll olma qr/ml, q/100ml, mol/l ilə ölçülür. Həll olma analitik əhəmiyyətli kəmiyyətdir. Bu kəmiyyət çətin həll olan elektrolitin doymuş məhlulunda onun qatılıgını təyin etməyə , eləcə də həmin gatılıqda çöküntünün əmələ gəlməsi haqda fikir söyləməyə imkan verir. Tutaq ki, elektrolit eyni yüklü ionlardan əmələ gəlmişdir. Yəni AB tipli binar elektrolitdir. Məs. BaS, AgCl ,CaSO4 və s. Binar tipli elektrolitin dissosiasiya tənliyinə əsasən onun həllolma hasili düsturu çıxır.

 AB $\leftrightarrow $ A+ + B-

 İh.hc  = [A+] · [B-]

Hər bir ionun qatılıgınıCi  = n·Cel ilə işarə edilir. (binar elektrolit üçün n = 1)

[AB] elə həllolma deməkdir ki, [AB] = h.o. =[ A +]·[B-] belə halda

 [A]= [B]= [AB]= h.o.

 İonların qatılıgı bərabər oldugundan həllolma, həllolma hasilinin kvadrat kökünə bərabər olur.

 h.h = [A] ·[B]= (h.o) · (h.o)= (h.o)2

 h.o = √ℎ.ℎ.

Məsələ*.*  h.h.AgCl = 1,8 · 10-10  -dur.AgCl - in həllolmasını hesabla.

h.o = √1,8 ∙10-10 = 1,3 · 10 -5 mol/l

Deməli, bir litr suda 1,3· 10-5 mol/l AgCl həll olur. Mol/l -dən qr/l -ə keçsək,

 AgCl -in həll olan miqdarının qramla ifadəsi 1,3·10-5 ·MrAgC l  (q/l) olar.

Əgər elektrolit binar deyilsə , yəni kation və anion müxtəlif yükə malikdirsə,

elektrolitin dissosiasiya Am Bn $\leftrightarrow $ m[A+] + n [B-] tənliyinə əsasən

 həllolma hasili h.h = [A]m · [B]n düsturu ilə ifadə olunur. Hər bir ionun qatılıgını Ci = n·Celek  = n ·[Am Bn] düsturu ilə ifadə edilərsə, onda həllolma h.o = [AmBn]= [𝐴]m = [𝐵]n düsturu ilə ifadə olunur.

Elektrolitin qatılıgı h.o. deməkdir . Qeyri binar elektrolitdə iştirak edən hər bir

ionun qatılıgını [A+]= m· [AmBn] = m ·[ h.o]m [B-] = n· [AmBn] = n · [h.o.]n

 kimi qeyd etsək, geyri-binar elektrolit üçün həllolma hasili kəmiyyətini alarıq.

 h.h = (m ·h.o.)m  · (n · h.o.)n  = mm  · nn  · h.o.(m+n)

Buradan həllolmanın  düsturu alınır.

*Məsələ* . Ag2CrO4 –ün həll olmasını hesablayaq.

h.h = 1,44 · 10-12 ; m = 2 ; n = 1

Elektrolitin dissosiasiya tənliyinə əsasən həllolma hasili düsturunu yazaq, həllolma

hasili düsturuna əsasən həllolmanı hesablayaq.

 Ag2CrO4$\leftrightarrow 2Ag$+ + CrO4-2

h.h. = [Ag]2 · [CrO4-2] =1,44·10-12

 h.o = mol/l

Mol/l -dən qr/l -ə keçmək üçün həllolma elektrolitin molekul kütləsinə vurulur.

 7,1·10-5mol/l · Mr Ag2CrO4 (qr/l).

Binar tipli elektrolitlərin hıll olmasını müqaisə etmək üçün onlarin həllolma hasillərini müqaisə etmək kifayətdir.Hansı elektrolitin həllolma hasili azdırsa,onun həll olması azdır. Çünki, binar elektrolitlərin həllolması eyni hesablanır. .

AgCl üçün hh = 1,8 10-10

AgBr üçün hh = 4,9· 10-13

AgJ üçün hh = 10-16(həllolmasi daha azdır)

Binar olmayan elektrolitlərdə həllolmanı müqaisə etmək məqsədilə həllolma hasilinin yuvarlaqlaşdırılmış sabiti adlanan kəmiyyətdən istifadə edilir ki, bu da stexiometrik əmsalları nəzərə alır. Məs.

 BaSO4  üçün hh = 1,1·10-10 ho = $√$1,154·10-10 = 1,02· 10-5 mol/l

Ba3(PO4)2 üçün hh = 3,39·10-23 ho =1,26·10-5 mol/l

Göründüyü kimi Ba3(PO4)2 -ın həllolması BaSO4  -ın həll olmasından bir qəbər

çoxdur, ancaq həllolma hasili BaSO4  -dən çox-çox azdır. Belə olanda müqaisə ya həllolma hasilindən , ya həll olmadan, ya da yuvarlaqlaşdırılmış sabitdən istifadə edilir.

 Çətin həll olan elektrolitin həllolma hasilini nəzərə alaraq rus alimi Tananayev həllolma hasilinə görə sıra qaydasını təklif edib. Bu qaydaya görə çətin həll olan elektrolitlərin həll olmaları azaldıqca müəyyən sıra ilə yerləşir. Qayda bir sıra kation və aniona görə tərtib oluna bilər. Məs. Tərkibində SO4 -2  ionu olan duzların həllolma hasilinə görə sıra qaydasına baxaq.

CaSO4 , SrSO4 , PbSO4 , BaSO4 sırası üzrə həllolma azalır.

10-5 3,2 ·10-7 1,95 · 10-8  1,02 · 10-10

Sıranın iki müsbət cəhəti var. 1) Sırada nisbətən yaxşı həll olan elektrolitin doymuş

məhlulunu çökdürücü reaktiv kimi istifadə etməklə sırada növbəti duranları sulfat

duzu şəklində çökdürmək olar. Bunun üçün elektrolitin suda həll olan hissəsi əsas

götürülür. Məs. Sr SO4  üçün

 SrSO4 + Pb(CH3COO)2 → $\downright $ PbSO4 + Sr(CH3COO)2

Sr+2 ionu olan məhlulda Ba+2 ionunu da aşkar etmək olar.

2) Bu sıradan istifadə etməklə duzu müəyyən reaktivlə həll edib çətin həll olan

elektroliti ayırmaq olar.

 CaSO4 + SrCl2 → $\downright $ SrSO4 + CaCl2

Hər növbəti duran kationun həll olan duzunu götürüb, üzərinə çökdürücü reagent

əlavə etməklə həllolma sırasina əsasən kationları çökdürüb ayırmaq olar.

Qeyd edildi ki, həllolma hasilinin ədədi qiyməti sabitdir, dəyişmir. Lakin bu

kəmiyyət dəyişə də bilər. Dəyişərsə bu kəmiyyətə ion hasili deyilir.Məsələn,

PbSO4  üçün hhPbSO4 = [Pb+2 ] · [SO4-2 ] = 1,8 ·10-8 dəyişmir.

 İ.h = [Pb+2] · [SO4-2] dəyişir.

Bunu nəzərə.alaraq üç hala baxaq. Çöküntünün əmələ gəlməsi üçün göstərilən bu halları bilmək lazımdır.

1) Əgər verilmiş temperaturda həll olmuş maddənin ionları qatılıqlarının vurma hasili həllolma hasilindən kiçik olduqda məhlul doymamış olur və çöküntü əmələ gəlmir. İ.h. $< $h.h.

2) İ.h. = h.h. olan halda məhlul doyur, çöküntü əmələ gəlmir.

3) İ.h. $>$ h.h. olan halda məhlul ifrat doyur və çöküntü əmələ gəlir.

 Bu hal təcrübədə geniş istifadə olunur. Deməli, məhlulda iki maddə arasında reaksiya aparırıqsa, yeni əmələ gələn maddə əvvəlcə məhlulu doydurur. İonlar qatılıgının vurma hasili həllolma hasilinə çatdıqdan sonra yeni əmələ gələn maddə çökməyə başlayır. Bir çox çətin həll olan elektrolitin həllolma hasilinin ədədi qiyməti

xüsusi cədvəldə verilib. Məsələdə əgər həllolma hasilinin ədədi qiyməti məlum

deyilsə, o, həllolmaya görə aşagıdakı düsturla təyin edilir.

 h.h. = mm · nn · (h.o.)m+n

Həllolma iki yolla alınır. 1) Cədvəldən götürülür. 2)Eksperiment doymuş məhlulda kation və anionlardan birinin qatılıgı təyin olunur və buna əsasən elektrolitin həllolmasi hesablanır.

Həllolma hasilinin əhəmiyyəti: 1) seçici olaraq lazım gələn ionu çökdürmək.

BaCl2 + SrSO4 → BaSO4↓ + SrCl2

doymuş məhlul

SrS𝑂4 ⇄ Sr+2 + 𝑆𝑂4−2;

K1 = h.ℎ𝑆𝑟𝑆𝑂4=3,2 ∙10−7

S𝑂4-2 + Ba+2 → BaSO4 ;

K2 = ℎ.ℎ𝐵𝑎𝑆𝑂4= 1,02 ∙10−10

Ktar = K1/ K2 = 3,2 · 10-7/ 1,1 · 10-10 = 3 · 103

2) Seçici olaraq lazım gələn ionu həll etmək.

CaSO4 + SrCl2 → CaCl2 + SrSO4↓

CaSO4 ⇄ Ca+2 + 𝑆𝑂4−2; K1 = h.ℎ𝐶𝑎𝑆𝑂4= 10-5

𝑆𝑂4−2+ 𝑆𝑟+2⇄𝑆𝑟𝑆𝑂4↓ ;

Tam çökməyə və həllolmaya təsir edən amillər:

Kimyəvi analiz təcrübəsində praktik tam çökmə o vaxt baş verir ki, çöküntü

üzərindəki məhlulda çöküntü ionlarının qatılıgı 10 -6 mol/l -dən az olmasın.

[ C ] $<$ 10-6 olsa, çöküntü adi gözlə görünməyə bilər. Tam çökmə maddənin

həllolmasindan asilıdır. Həll olması az olan maddə praktiki tam çökür. Məs. Barium

duzlarından BaSO4  çöküntüsünü almaq BaCO3 və BaC2O4 çöküntüsünə

nisbətən daha praktikdir.Tam çökməyə aşagıdakı amillər təsir edir.1) Çökdürücü

reaktivin artıgı, yəni eyniadlı ion , 2) Kənar ion , 3) Temperatur, 4) Həlledici,

5) Çökdürücü reaktivin ionlaşma dərəcəsi , 6) pH

1) Çökdürücü reaktivin artıq miqdarı bunlar arasında xüsusi yer tutur. Reaktivin artıq miqdarı praktiki tam çökməyə səbəb olur. Çünki ion hasilini artırır. Tutaq ki, Pb+2  ionunu SO4-2 ionu ilə çökdürmək lazımdır.

 Pb+2 + 𝑆𝑂4−2→𝑃𝑏𝑆𝑂4 ;

 [Pb+2] = [𝑆𝑂4−2] = 10-5 mol/l

 İ.h = [𝑃𝑏+2][𝑆𝑂4−2] = 10-5 · 10-5 = 10-10 ;

 h.h = 2 · 10-8 olarsa,10-10 $<$10-8 çöküntü əmələ gəlmir.İ.h < h.h

 Çökdürücü reaktivin gatılıgını 1000 dəfə artırsaq,

 [S𝑂4−2] = 10-5 · 1000 = 10-2 mol/l

 İon hasilini hesablayaq. İ.h = [Pb+2][𝑆𝑂4−2] = 10-5 · 10-2 = 10-7

 10-7$ >$ 10-10

oldugundan İ.h > h.h çöküntü alınır.

 [Pb+2] ionlarının qatılığını tapaq:

 [𝑃𝑏+2] = ℎ.ℎ / [𝑆𝑂4−2] = 2 ∙10−8 / 10−2 = 2 · 10-6 son qatılığı.

əvvəlki qatılıq [Pb+2] = 10-5 ; 10−5 / 2 ∙ 10−6=5𝑑ə𝑓ə azaldı

Deməli, SO4-2 ionunun artıq miqdarı çökməni təmin edir. Praktiki tam çökən, itki

sayılmayan miqdar 10-6 gr.-dır. Buna asasən təyin ediləcək ionun miqdarını 10-6

qr-ion sayaraq , həllolma hasili formulundan çökdürücü ionun tələb olunan artıq

miqdarını Deməli reaktivin artığı, yəni eyni adlı ion tam çökmənitəmin edir, yəni həll olmanı azaldır.hesablamaq olur. Məs. [Sr+2 ] · [SO4+2] = 10-6 · [ SO4-2] = 2,8 · 10-7

Buradan [ SO4-2] = 2,8 · 10-7 / 10-6 = 2,8 · 10-1 =0,282 qr.-ion /l. Bu o deməkdir ki,

məhlula ekvivalent miqdardan artıq ,yəni 0,28 qr-ion/l H2SO4 tökülərsə , o zaman

Sr+2 ionunun qatılıgı 10-6 qr-iona qədər azalar.Adətən praktikada çökdürücünü

hecablanmış miqdardan 1,5 dəfə artıq götürülür (tam çökmə üçün)

Eyni adlı ion ekvivalent miqdardan 50% çox olmalıdır.

HgCl2 + 2KI → HgI2 ; HgI2 + 2KI = K2[HgI4]

2) Kənar ionlar isə həll olmanı artırır , buna duz effekti deyilir.Çökdürücünün çox artıq olması çökmənin tam olmamasına ,yəni çökdürülən ionun bir hissəsinin məhlulda qalmasına, bu da çöküntünün həllolma qabiliyyətinin artmasına səbəb ola bilir. Məlumdur ki, ionlar arasında reaksiya sürəti ionların qatılıqlarının artması ilə düz mütənasibdir. Reaksiyanın sürəti yalnız fəal , potensial enerjisi düz mütənasibdir. a =f ·[ion] burada f-fəallıq əmsalıdır.

Məs: Məhlulda olan Ag+  və Cl-  ionlarının fəallıqları

aAg+=fAg+·[Ag+] aCl-=fCl-·[Cl-]

Əgər biz həllolma hasili formulunda fəallıq əmsalınaı nəzərə alsaq

 fAg+ ·[Ag+] · fCl- ·[Cl-] = hh AgCl

 [Ag+ ] · [Cl-] = hh AgCl / fAg+ · fCl-

Məhlulda başqa ionların qatılıgı artıq olursa , ion qüvvəsi də artıq olur.Bununla əlaqədar aktivlik əmsalı ( f) azalır, yəni az həll olan maddə əmələ gətirən ionların qarşılıqlı təsiri azalır. Bunu formulda tətbiq etsək məhlulda ionların qatılıgı çox artarsa f kiçilər və nəticədə hh / ff böyüyər. Demək , məhlulda çöküntü ionlarının qatılıgı artar, başqa sözlə çöküntünün həll olması artar . Bu effektə duz effekti deyilir. Həm də fəallıq əmsalının azalması həllolmanı çoxaldır . f=1/ho

3) Temperatur artanda həllolma hasili artır.Bu da elektrolitin həllolmasını artırır. PbCl2 ,AgCl və ÷

Hg2Cl2 qarışıgını ayırmaq üçün qaynar suda yuyurlaraq PbCl2 məhlula keçir.

4) Həlledicinin dəyişməsi tam çökməni təyin edir. CaSO4 məhlulda tam çökmür,

1-2 damla C2H5OH əlavə etdikdə çökür.

5) Çökdürücü reaktivin ionlaşma dərəcəsisi . Mg2+-nu OH--la Mg(OH)2 şəklində çökdürmək tələb olunur. Burada NaOH və NH4OH istifadə oluna bilər. Ancaq ən səmərəli çökdürücü NaOH hesab olunur. Çünki, 100% dissioasia edir.

6) Amfoterləri hidroksid ionu ilə çökdürmək lazımdır.

Zn(OH)2 əsasının çökməsi üçün pH =5,9÷8,4 arasında olmalıdır. Əgər pH $<$5,9 olarsa, sink kation şəklində qalır. Zn+2  + 2NaOH → Zn(OH)2$ \downright $ + 2Na+

 pH $>$ 8,4 olarsa , [ZnO2]2- əmələ gəlir. Zn(OH)2+2NaOH $\rightarrow $Na2ZnO2 + 2H2O

Odur ki, yalnız bu mühitdə ( pH = 5,9 ÷ 8,4) Zn(OH)2 əmələ gəlir .Çökmə prosesində [H+] ionu qatılıgının təsiri, çökən birləşmənin təbiətindən asilidir. Əgər çökən birləşmə hidroksid birləşməsi isə tam çökmə üçün hidrogen ionlarının qatılıgını və pH-ı hesablamaq olar.

Məhlulun pH-ı həllolma hasilindən hesablana bilər. Alüminium ionunu Al(OH)3 şəklində tam şökməsi üçün həllolma hasili cədvəlindən istifadə edərək [OH-] ionunun qatılıgını hesablayaq.

Al(OH)3$\leftrightarrow $Al3+ +3OH-

hhAl(OH)3=[Al3+] [OH-]3=10-32

Praktiki tam çökmə 10-6 q-ion /l oldugundan , [OH-]3=10-32 / 10-6 =10-26

[OH-]=$\sqrt[3]{10}$-26 =$ ∛$ 10 · 10-27 = 2,15 · 10-9 qr.-ion/l olacaq.

pOH = - lg[OH- ] = - lg2,15·10-9 = 9 - 0,3 = 8,7

pH = 14 - pOH = 14 - 8,7 = 5,3 olur. Buradan görünür ki, pH $<$ 5,3 olarsa, Al+3

ionunun tam çökməsi baş verməz.