TC. ANADOLU ÜNİVERSİTESİ YAYINI NO: 1945
AÇIKÖĞRETİM FAKÜLTESİ YAYINI NO: 1026

ANALİTİK KİMYA

Yazarlar
Prof.Dr. Rıdvan SAY (Ünite 1, 5)
Doç.Dr. Ülkü Dilek UYSAL (Ünite 2)
Yard.Doç.Dr. Mutlu ŞAHİN (Ünite 3)
Yard.Doç.Dr. Sibel Emir DİLTEMİZ (Ünite 4, 6)
Doç.Dr. Adnan ÖZCAN (Ünite 7)
Doç.Dr. Arzu ERSÖZ (Ünite 8)
Yard.Doç.Dr. Ayça Atılır ÖZCAN (Ünite 9, 10)
Prof.Dr. Yücel ŞAHİN (Ünite 11)

Editör
Prof.Dr. Rıdvan SAY

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

Bu kitabın basım, yayım ve satış hakları Anadolu Üniversitesine aittir.
"Uzaktan Öğretim" tekniğine uygun olarak hazırlanan bu kitabın bütün hakları saklıdır.
İlgili kuruluştan izin almadan kitabın tümü ya da bölümleri mekanik, elektronik, fotokopi, manyetik kayıt veya başka şekillerde çoğaltılamaz, basılamaz ve dağıtılamaz.

Copyright © 2009 by Anadolu University
All rights reserved
No part of this book may be reproduced or stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means mechanical, electronic, photocopy, magnetic, tape or otherwise, without permission in writing from the University.

UZAKTAN ÖĞRETİM TASARIM BİRİMİ

Genel Koordinatör
Prof.Dr. Levend Kılıç

Genel Koordinatör Yardımcısı
Doç.Dr. Müjgan Bozkaya

Öğretim Tasarımcısı
Yard.Doç.Dr. Hasan Çalışkan

Grafik Tasarım Yönetmenleri
Prof. Tevfik Fikret Uçar
Öğr.Gör. Cemalettin Yıldız
Öğr.Gör. Nilgün Salur

Ölçme Değerlendirme Sorumlusu
Öğr.Gör. İlker Usta

Kitap Koordinasyon Birimi
Yard.Doç.Dr. Feyyaz Bodur
Uzm. Nermin Özgür

Kapak Düzeni
Prof. Tevfik Fikret Uçar

Dizgi
Açıköğretim Fakültesi Dizgi Ekibi

Analitik Kimya

ISBN
978-975-06-0633-5

1. Baskı

Bu kitap ANADOLU ÜNİVERSİTESİ Web-Ofset Tesislerinde 350 adet basılmıştır.
ESKİŞEHİR, Eylül 2009

İçindekiler

Önsöz ..... **ix**

Analitik Kimyada Temel Kavramlar ve İşlemler ..... **2** — **1. ÜNİTE**

GİRİŞ 3
ANALİTİK KİMYADA TEMEL KAVRAMLAR VE YÖNTEMLER 3
PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜNE ANALİTİK YAKLAŞIM VE BİR ANALİZDE TEMEL İŞLEMLER: 5
ANALİZLERDE BİLİMSEL İFADE: SAYILAR VE BİRİMLER 8
DERİŞİM BİRİMLERİ, DÖNÜŞTÜRÜLMELERİ VE ÇÖZELTİ HAZIRLAMA İŞLEMLERİ 11
Özet 15
Kendimizi Sınayalım 16
Yaşamın İçinden 17
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 18
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 18
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 19

Kimyasal Analizin Dili: Analitik Verilerde İstatistiksel Değerlendirme ..... **20** — **2. ÜNİTE**

GİRİŞ 21
ÖNEMLİ KAVRAMLAR 21
Ortalama ve Ortanca 21
Doğruluk 22
Mutlak Hata 22
Bağıl Hata 22
Kesinlik 23
KİMYASAL ANALİZDE HATA ÇEŞİTLERİ 24
Büyük (Kaba) Hata 24
Sistematik (Belirli) Hata 24
Belirsiz (Rastgele) Hata 25
Örneklem ve Popülasyon 26
Hesaplanan Sonuçların Standart Sapması 29
GÜVEN ARALIKLARI 29
σ Değeri, σ Değerine Yakın Olduğunda veya σ Biliniyorsa Güven Aralığı 29
σ Değeri Bilinmediğinde Güven Aralığı 30
İSTATİSTİKİ TESTLERLE İKİ BÜYÜKLÜĞÜN KARŞILAŞTIRILMASI 31
Popülasyon (Gerçek) Ortalaması (μ) ile Örneklem (Deneysel) Ortalamanın ($\bar{X}$) Karşılaştırılması 31
İki Örneklem (Deneysel) Ortalamasının Karşılaştırılması (t testi) 32
Ölçümlerin Kesinliklerinin Karşılaştırılması (F testi) 32
BÜYÜK HATALARIN BELİRLENMESİ (Q Testi) 33
ANALİTİK YÖNTEM SEÇİMİ 33
ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRME VE VALİDASYON 34
Doğruluk 34
Kesinlik 34
Seçicilik 35

Gözlenebilme (Teşhis) Sınırı 35
Tayin Sınırı 36
Doğrusallık ve Aralık 36
Sağlamlık, Kararlılık 36
Tutarlılık 36
KALİBRASYON 36
Tek Noktalı veya Çok Noktalı Standardizasyon (Kalibrasyon Grafiği) Yöntemi 37
Standart Ekleme Yöntemi 38
İç Standart Ekleme Yöntemi 38
KEMOMETRİ 39
Özet 40
Kendimizi Sınayalım 41
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 42
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 43
Yararlanılan Kaynaklar 43

3. ÜNİTE **Sulu Çözeltilerin Özellikleri ve Kimyasal Denge 44**
SULU ÇÖZELTİ SİSTEMLERİ 45
ASİTLER VE BAZLAR 45
Konjuge Asitler ve Bazlar 46
Amfiprotik Maddeler 47
Asit ve Baz Kuvvetleri 48
KİMYASAL DENGE 48
Suyun İyonlaşması ve İyon Çarpımı Sabiti 51
Zayıf Asit ve Bazlar İçin İyonlaşma Sabiti İfadeleri 52
Zayıf Asitlerde Hidronyum İyonu Derişimi 53
Zayıf Bazlarda Hidroksit İyon Derişimi 55
pH ve pOH Kavramları 55
Kuvvetli Asitler-Bazlarda pH ve pOH 56
ZAYIF ASİTLER-BAZLARDA pH VE pOH 57
TAMPON ÇÖZELTİLER 58
Tampon Çözeltilerin Hazırlanması 60
Özet 62
Kendimizi Sınayalım 65
Yaşamın İçinden 66
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 66
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 66
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 66

4. ÜNİTE **Analitik Kimyada Diğer Denge Çeşitleri ve Tuz Etkisi 68**
ÇÖZÜNÜRLÜK DENGESİ ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI İFADESİ 69
ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER 71
Elektrolit Etkisi 73
Aktiflik Katsayıları 74
Debye-Hückel Eşitliği 75
Aktiflik Katsayıları ve Denge Hesapları 77
KOMPLEKS OLUŞUM DENGESİ VE İFADESİ 78
YÜKSELTGENME-İNDİRGENME DENGESİ VE İFADESİ 80
Özet 81

Kendimizi Sınayalım 82
Yaşamın İçinden 83
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 83
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 84
Yararlanılan Kaynaklar 85

5. ÜNİTE

Karmaşık Sulu Sistemlerde Denklik Yaklaşımı ve Diyagramlar 86
GİRİŞ 87
Kütle Denkliği 87
Yük Denkliği 89
FARKLI SULU DENGE ORTAMLARINDA MATEMATİKSEL YAKLAŞIMLA TÜRLERİN DENGE DERİŞİMLERİNİN BULUNMASI 89
Zayıf Asit ve Baz Tuzu İçeren Sistemlerde Çözümleme 90
Hem Asidik Hem de Bazik Grup İçeren Aminoasitlerin Sulu Çözeltilerindeki Denge Derişimlerinin Belirlenmesi 91
Karmaşık Tampon Sistemlerinde Matematiksel Yaklaşımla Türlerin Derişimlerinin Hesaplanması 92
pH'ın ve Poliprotik Asit Tuzlarının Çözünürlüğe Etkisine İlişkin Çözümleme 93
Metal Hidroksitlerin Çözünürlüğünün Karmaşık Sistemlerde Çözümlenmesi 94
Yarışmalı Çöktürme ve Ayırmaya Dayanan Çözümler 95
Çözeltilerdeki Olası Kompleks Oluşumunda Matematiksel Çözümlemeler 96
GRAFİKSEL YAKLAŞIMA DAYANAN ÇÖZÜMLEMELER 97
Dağılım Diyagramı 98
Logaritmik Derişim Diyagramı 99
Özet 104
Kendimizi Sınayalım 105
Yaşamın İçinden 107
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 108
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 107
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 108

6. ÜNİTE

Gravimetrik Analiz Yöntemleri ve Uygulamalara Örnekler 110
GİRİŞ 111
GRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ 111
ANALİTİK ÇÖKTÜRME KOŞULLARI 112
Kolloidal Çökelekler 113
Koagulasyon (Pıhtılaşma) 113
Peptitleşme 114
Olgunlaştırma 115
Kristal Çökelekler 115
Homojen Çöktürme 115
ÇÖKELEKLERDEKİ SAFSIZLIKLAR 116
Yüzey Adsorpsiyonu 116
Karışık Kristal Oluşumu 116
Hapsetme ve Mekanik Sürüklenme 117

Çökeleklerin Süzülmesi, Kurutulması ve Yakılması 117
UÇUCULAŞTIRMA GRAVİMETRİSİ (TERMOGRAVİMETRİ) 118
GRAVİMETRİK ANALİZ UYGULAMALARI 118
Anorganik Analizler 118
Organik Analizler 120
GRAVİMETRİK HESAPLAMALAR 121
GRAVİMETRİK ANALİZİN DEĞERLENDİRİLMESİ 124
İşlem Boyutu 124
Doğruluk 124
Kesinlik 124
Duyarlık 124
Seçicilik 125
Zaman, Fiyat ve Cihaz 125
Özet 126
Kendimizi Sınayalım 127
Yaşamın İçinden 128
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 129
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 129
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 130

7. ÜNİTE

Titrimetrik Yöntemlere Giriş ve Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları 132

TEMEL KAVRAMLAR 133
BELİRTEÇLER (İNDİKATÖRLER) 135
Asit-Baz Belirteçleri 136
NÖTRALLEŞME TİTRASYON İŞLEMLERİ 138
TİTRASYON EĞRİLERİ 138
KUVVETLİ BİR ASİDİN, KUVVETLİ BİR BAZ İLE TİTRASYONU 139
ZAYIF BİR ASİDİN, KUVVETLİ BİR BAZ İLE TİTRASYONU 143
Özet 148
Kendimizi Sınayalım 149
Yaşamın İçinden 150
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 150
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 150
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 153

8. ÜNİTE

Poliprotik Asit Sistemleri ve Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları 154

GENEL BİLGİ 155
POLİPROTİK TAMPON SİSTEMLERİ 155
POLİPROTİK SİSTEMLERDE TİTRASYON EĞRİLERİ 156
SUSUZ ORTAMDA GERÇEKLEŞEN NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI 163
NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARININ UYGULAMALARI 163
Kantitatif Uygulamalar 163
Anorganik Analizler 163
Organik Analizler 164
Kantitatif Hesaplamalar 164
Kalitatif Uygulamalar 165
NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARININ AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI 165

Özet 167
Kendimizi Sınayalım 168
Yaşamın İçinden 169
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 169
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 170
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 170

Çöktürme Titrasyonları ..... 172 — 9. ÜNİTE
GİRİŞ 173
ÇÖKTÜRME TİTRASYON EĞRİLERİ 173
Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler 178
Demir (III) İyonu 178
Kromat İyonu 179
Adsorpsiyon Belirteçleri 180
ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARININ UYGULAMA ALANLARI 180
Özet 183
Kendimizi Sınayalım 184
Yaşamın İçinden 185
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 186
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 186
Yararlanılan Kaynaklar 186

Komleks Oluşum Titrasyonları ..... 188 — 10. ÜNİTE
KOMPLEKS OLUŞUM TEPKİMELERİ 189
ETİLENDİAMİNTETRAASETİK ASİT (EDTA) VE METAL KOMLEKSLERİ 190
Durum Oluşum Sabitleri 194
EDTA TİTRASYON EĞRİLERİ 195
Kompleksometrik Titrasyon Eğrilerine Etki Eden Etmenler 197
EDTA Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler 199
EDTA TİTRASYONLARININ VE KOMPLEKSLERİN UYGULAMA ALANLARI 202
EDTA ile Titrasyon Yöntemleri 203
Doğrudan Titrasyon 203
Geri Titrasyon 204
Yerdeğiştirme Titrasyonu 204
Komplekslerin Farklı Uygulama Alanları 205
Özet 206
Kendimizi Sınayalım 207
Yaşamın İçinden 208
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 208
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 209
Yararlanılan Kaynaklar 209

Elektroanalitik Kimyada Temel Kavramlar ve Uygulamalar ..... 210 — 11. ÜNİTE
ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ 211
İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri 213
Katot Davranışı 213

Anot Davranışı 214
Elektroliz Hücresi 214
Galvani Hücresi (Pili) 216
Yarı Hücre Gerilimi 219
Hücre Gerilimlerinin Hesaplanması 220
Derişim Hücreleri 221
İndirgenme-Yükseltgenme Titrasyonları 221
Titrasyon eğrisi 222
Karışımların Titrasyonu 224
ANALİTİK AMAÇLI ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER 224
Potansiyometrik Yöntemler 224
Potansiyometrik Titrasyon 229
VOLTAMETRİK YÖNTEMLER 230
Doğrusal (Lineer) Voltametri 231
Dönüşümlü Voltametri 232
Polarografik Yöntemler 233
Amperometrik Yöntem 233
Özet 234
Kendimizi Sınayalım 236
Yaşamın İçinden 237
Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı 237
Sıra Sizde Yanıt Anahtarı 238
Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar 238

Sözlük 239
Dizin 245

Önsöz

Analitik Kimya, temel bilimler yanında yaşam bilimleri ve teknolojileriyle ilgili problemlerin çözümünde kullanılabilecek analitik yaklaşım için gerekli temel bilgi ve yöntemler ile bunların mevcut ve yeni teknolojilerle uygulamalarını içeren bir bilim dalı olması nedeniyle kimya ve ilgili olduğu uygulamalı alanlardaki önlisans ve lisans programlarının "olmazsa olmaz" bir dersi olmuştur.

Bu kitap, herbiri "Amaçlarımız" kısmında verilen ve ünite sonlarında öğrencinin ulaşması hedeflenen düzeyi ortaya koyucu şekilde tasarlanan onbir üniteden oluşmaktadır. 1. ve 2. Ünitede analitik yaklaşımın ne olduğu ile kimyasal analizlerde kullanılacak dil ve yöntem vurgulanırken, 3. ve 4. Ünitede analizlerde ön hazırlık için gerekli temel kavram ve işlemler üzerinde durulmuş, 5. Ünitede ise bir Analitik Kimya kitabında ilk kez denklik ve grafiksel yaklaşım tabanlı uygulamalar birarada sunulmuştur. 6 – 11. Ünitelerde ise klasik analitik süreçler ve uygulamaları ayrıntılı olarak verilmiş olup 11. Ünitenin sonlarında elektro-analitik yöntemler vurgulanmıştır.

Bu kitapta, "kendi kendine öğrenme" ilkesini hayata geçirmek için birtakım araçlar kullanılmıştır. Bu amaçla ünitelere "örnek olay" ve "yaşamın içinden" gibi kısımlar serpiştirilerek öğrenilecek bilgi ve yöntemlerin güncel yaşamla ilgisi canlı tutulmaya çalışılmış, ayrıca "çözümlü örnek" ve "sıra sizde" sorularıyla öğrenmede dikkat üst düzeyde tutularak bilgilerin kalıcılığının sağlanması da hedeflenmiştir. Öğrencinin ilk kez karşılaşması olası kavramlara kolayca ulaşabilirliğin sağlanması için yan sütunlar bu kavramlardan oluşan yana çıkmalarla bezenmiştir. Ayrıca herhangi bir ünitede karşılaşılabilecek ve bellekte tutulamamış kavramlara kolayca ulaşabilmek için de sözlük kısmı oluşturulmuştur. Ünitelerin sonlarında, baş kısımlarında verilen amaçları yoklayıcı ve incelikli bir özet ile cevaplı test de sunulmuş olup ünitelerde yaşanan sayfa kısıtlamasını aşmak ve konuların zenginleştirilmesi ile öğrencinin dikkatini toplayarak araştırmasını sağlamak için uygun yerlere çeşitli kitap ve internet kaynakları ile dikkat ikonları konulmuştur. Kitaba özgü görsel materyallerle bilgilerin somutlaştırılmasına ve yeni bilgilerin öğrenilmesine zemin hazırlanmıştır. Diğer taraftan görsel yetersizlik ve sayfa kısıtlaması nedeniyle oluşabilecek öğrenme eksikliği " e-öğrenme" araçları kullanılarak aşılacaktır.

Bu kitabın çok kısa sürede yazılarak basıma hazırlanması, konusunda uzman meslektaşlarımın takım ruhu taşıyan gayretleriyle olmuştur. Bu çabaların karşılığı olarak onlara öncelikli teşekkürü bir borç bilirim. Bu çabaların zemin bularak hayata geçirilmesi noktasında gerekli tüm koşulları ve altyapıyı sağlayan Rektörümüz Sayın Prof. Dr. Fevzi Sürmeli başta olmak üzere A.Ö.F. Dekanı Prof. Dr. Aydın Ziya Özgür'e, Genel Koordinatör Prof. Dr. Levent Kılıç'a, Koordinatör Prof. Dr. Mustafa Şenyel ve Prof. Dr. Hayrettin Türk'e, Öğretim Tasarımcısı Hasan Çalışkan ve Yardımcısı Bülent Batmaz'a ve kitabın daha hatasız üretimi için çaba gösteren Araş. Gör. Ali Özcan ile adını anamadığım tüm emeği geçenlere teşekkür ederim.

Bu kitabın kullanıcıları olan siz öğrencilerin de emeklerinizin karşılığını bulacağını ümit ediyor, sevgi ve saygılarımı sunuyorum.

Editör
Prof.Dr. Rıdvan SAY

ANALİTİK KİMYA

Amaçlarımız

Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Analitik kimyanın ne tür analizlerle ilgilendiğini ve aralarındaki temel farklılıkları tanımlayabilecek,
- Bir analizde temel işlemlerin neler olduğunu, nasıl bir sıra takip edilmesi ve farklı durumlarda nasıl hareket edilmesi, gerektiğini açıklayabilecek,
- Analitik kimyacının nicel analizde bulduğu sonucu ne tür bilimsel ifadeler kullanarak ve nasıl vermesi gerektiğini yorumlayabilecek,
- Derişim birimleri ve birbirlerine dönüştürme mekanizmaları ile çözelti hazırlama sürecinde nasıl bir yol izlenmesi gerektiğini farklı durumlara uygulayabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Analitik Kimya
- Analizde Temel İşlemler
- Anlamlı Sayılar
- Çözelti Hazırlama
- Analiz
- Bilimsel İfade
- Birimlerin Dönüştürülmesi
- Derişim Birimleri

İçerik Haritası

Analitik Kimyada Temel Kavramlar ve İşlemler

GİRİŞ

Bu üniteyi, daha sonra karşılaşacağınız kavramları ve süreçleri daha iyi öğrenmek için aşağıdaki yaşanmış olayı dikkatlice okumanız faydalı olacaktır.

>>Londra'da bir işçi, Thames nehri üzerinde yüzen, başı ve bacakları kesik, çıplak siyahi bir genç cesedine rastlar. Polise göre bulgular cesedin ayinsel bir kurbana ait olduğuna işaret etmektedir. İki İskoç dedektif, hiç zaman kaybetmeden cesedin kimliği ve orjinine yönelik araştırmalara başlar. Otopsi sonucu, cesedin midesinde bulunan polenlere ait izler, midede tamamen sindirilmemiş olduklarını ve yerel bölgeye ait olmadıkları için kurbanın ölmeden sadece kısa bir süre önce Londra'da olduğunu göstermiştir.

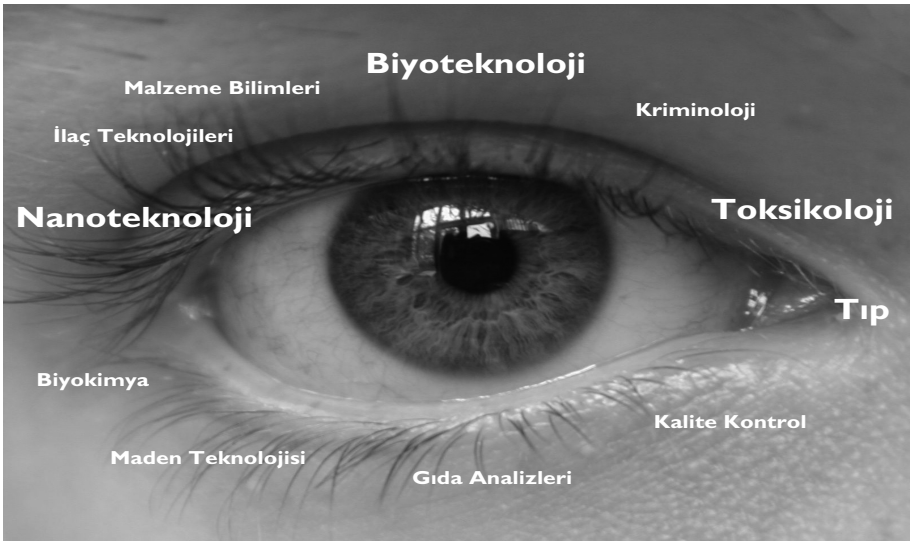
Dedektiflerden birisi Londra Üniversitesi'nde bir profesörün toprakta bulunan stronsiyumun dünya genelinde dağılımı üzerine yoğun çalışmaları olduğunu bilmektedir ve profesörün elinde bulunan dünya genelindeki stronsiyum derişimi veri tabanının cesedin orijini konusunda kendilerine yardımcı olabileceğini düsünmektedir. Dedektifler hemen profesör ile irtibat kurarak birlikte çalışmaya başlarlar. Ekip çalışmasıyla analitik kimya ile problem çözme kombinasyonu kullanılarak sonuca ulaşılır ve cesedin orijininin Nijerya'ya ait olduğu ortaya çıkar. İncelemelerini daha da derinleştiren ekip, Nijeryalı insanların kemik örneklerindeki stronsiyum derişimini inceleyerek cesedin orijininin ülkedeki spesifik ve küçük bir bölgeye ait olduğu konusunda hemfikir olurlar.[1]<<

ANALİTİK KİMYADA TEMEL KAVRAMLAR VE YÖNTEMLER

Yukarıda yer alan olayda da görüldüğü gibi yaşam bilimlerinde karşılaşılan çoğu problemin çözümünde *kimyasal değişkenin ne olduğu ve miktarının* belirlenmesi en önemli unsurlar olarak göze çarpar. Bu unsurlarla adli tıp ile ilgili bir olayda karşılaşabildiğimiz gibi Mars'ta yaşamın varlığına ilişkin uç araştırmalardan, hastalıkların teşhis ve tedavisi, üretimde kalite-kontrol süreçleri, çevre kirliliğinin belirlenmesi ve önlenmesine kadar uzanan yaşamsal öncelikli alanlarda da karşılaşmaktayız (Şekil 1.1).

Şekil 1.1

Analitik Kimya'nın Gözü: Analiz İşlevini ve Etkileşim Alanlarını Sembolize Eden ilk Tayin Sistemi; Göz



Analitik Kimya: Fen ve yaşam bilimleri alanlarında sonucu etkileyen kimyasal maddelerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla klasik veya ileri teknoloji yöntemlerini kullanma, geliştirme ve ölçme bilimidir

Nitel analiz: Bir numunedeki bileşenlerin (element veya bileşik) neler olduğunu ortaya koyma işlemidir.

Nicel analiz: Bir numunedeki her bir bileşenin miktarını belirleme işlemidir.

Analit: Bir numunedeki tayin edilecek bileşenleri ifade eder.

Derişim: Başka bir maddenin hacmi ve kütlesine bağlı olarak verilen analit miktarıdır.

İşte yaşamda karşılaştığımız benzeri problemlerin çözümünü sağlamak için, bilimdeki gelişme ve yeni teknolojilere paralel olarak geliştirilecek yöntemlerin de uygulanması yoluyla problemin çözümünde anahtar rol oynayan, kimyasal sistemlerin ve türlerin neler olduğunun ve bulundukları ortamdaki miktarlarının belirlenmesi işi, **Analitik Kimyanın** ve bu işi yapacak olan Analitik Kimyacının ilgi alanına girer.

Öyleyse bir analitik kimyacının **nitel** (kalitatif) **analiz** ve **nicel** (kantitatif) **analiz** olmak üzere iki temel işi vardır. Nitel analiz, "numune nasıl bir madde; bileşik mi karışım mı, bu numunede hangi maddeler mevcut?" gibi soru silsilesine, ayırma işlemleri sonrasında klasik ve aletli yöntemleri kullanarak yanıt arar.

Nicel analiz ise girişte anlatılan olayda görüldüğü gibi numunede (kemik) bulunan ve değişken olduğu öngörülen **analit** (örnek durumda-stronsiyum) **derişiminin** belirlenmesi işidir. Ayrıca bir analitik kimyacı, bir bileşiğin molekül yapısını ve kristal yapısını ortaya koymak için de uğraş verir.

Analitik kimya, sadece örneğin bir içme suyu tesisindeki kalite-kontrol sürecinde veya sağlık kuruluşlarındaki kan ve idrar numunelerinde rutin olarak yapılan analizlerle ilgilenmez. Bunun yanında standart yöntemin yeni tür numunelere de uygulanması, yeni yöntemler geliştirilmesi ve bu yöntemlerin standartlaştırılması işlevini görür. Ayrıca yaşamsal süreçlerde bir analitin dönüşüm sürecini de inceleyerek çözüme katkıda bulunur. Tüm bu süreçlerde görev üstlenen analitik kimyacılar, teknolojideki hızlı gelişimle çatışmadan tam aksine sinerjik bir ilişkiyle yukarıda sayılan görevleri yerine getirirler. Örneğin, maden cevheri numunesinde bulunan Ni^{+2} 'nin nicel tayini 19. yy'ın sonlarında Fresenius tarafından ortaya konulan gravimetrik analiz yöntemiyle kabaca on bir adımda gerçekleştirilebilirken, 1905 yılında dimetilglioksim reaktifinin keşfiyle nikelin seçimli çöktürülmesine dayanan dört adımlı yeni bir yöntem geliştirilerek zaman ve maliyetten büyük kazanç sağlanmıştır. Devamında 1970 lerde nikelin nicel analizi, alev atomik absorpsiyon spektrofotometrisiyle (FAAS) hızlı bir standart metot olarak geliştirilmiştir. Günümüzde ise maden cevherlerinde sadece nikel değil yanında bulunan çoğu elementin nicel analizi de bir kalemde indüktif eşleşmeli optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile yapılabilmektedir.

Örneklerden de görüleceği üzere nicel analiz uygulanan yöntemler yönünden klasik ve aletli (enstrümental) olmak üzere ikiye ayrılır. Klasik yöntemler kütle veya hacim özelliklerinin ölçümüne dayanan yöntemler olup, **gravimetrik** ve **volumetrik yöntemler** olarak sınıflandırılır.

Gravimetrik analiz: Analit veya bilinen saf bir türünün kütlesinin analitik teraziyle ölçümüne dayanan analiz yöntemidir

Bu kitabın 6. ve 7 ünitelerinde gravimetri ve volumetri konularında daha geniş bilgi sahibi olabilirsiniz!!!!

DİKKAT

Volumetrik yöntemler: Analit ile reaksiyona giren ve derişimi tam olarak bilinen bir çözeltinin hacim ölçümüne dayanır.

Aletli yöntemler ise ışığın absorpsiyonu, emisyonu, saçılması gibi özelliklerinin analit derişimiyle değişimine veya magnetik, elektrik ve radyoaktiflik değişiminin incelenmesine dayanan, ileri teknoloji cihazların kullanıldığı pahalı ancak hızlı ve doğru analiz imkanı sunan yöntemlerdir.

Nikel tayinini anlatan yukarıdaki örneklerde ilk iki yöntem, gravimetri gibi klasik bir yöntemle yapılmışken, atomik absorpsiyon ve ICP-OES yöntemleri aletli yöntemlerdir. Bunlar aynı zamanda spektroskopik yöntemlerdir. Bu aletli yöntemlerle sadece nicel değil nitel analiz de yapılmaktadır. Bunun yanında bir analitik kimyacı kimyasal reaksiyonlarda oluşan renk oluşumu yanında, çökelek oluşumu, analitin bek alevinde verdiği renk veya organik maddelerin ispat reaksiyonları gibi klasik yöntemleri kullanarak da nitel analiz yapabilmelidir.

Spektroskopik yöntemler: Analitin ışığı absorplaması, emisyonu, saçması, manyetik ve elektrik vektöründeki değişimine dayanan aletli ölçüm yöntemleridir.

Kromatografik yöntemler: Analit karışımının bir sabit faz üzerinden uygun bir çözücüyle ayrılmasına ve farklı analitlerin aynı anda tayinine olanak sağlarlar.

Elektroanalitik yöntemler: Analitin akım, gerilim, iletkenlik gibi özelliklerindeki değişimin incelendiği yöntemlerdir.

Özellikle son yıllarda geliştirilen **spektroskopik, kromatografik** ve **elektroanalitik yöntemler** ya da bunların birleştirilmiş yöntemleri sayesinde analitik kimya; biyoloji, kimya ve fizik tabanlı temel araştırmalardan, ilaç, gıda, zirai, maden ve malzeme teknolojilerine dayanan ürün geliştirilmesi ve kalite kontrollerine, çevresel kirliliğin izlenmesi ve önlenmesinden, doğru, hızlı tayin ve teşhis teknolojilerine, tıbbi ve klinik çalışmalardan, adli tıbba kadar uzanan birçok önemli alanlarla işbirliği içindedir. (Şekil 1.1)

Aletli yöntemler hakkında daha geniş bilgi için Skoog-Holler- Nieman'ın "Entstrümental Analiz" kitabı çevirisine ve Yıldız-Genç-Bektaş'ın "Enstrümental Analiz Yöntemleri" kitaplarına bakınız

KİTAP

Giriş bölümünde anlatılan olayda adı geçen analit nedir ve ne tür bir analizle sonuca gidilmiştir?

SIRA SİZDE 1

PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜNE ANALİTİK YAKLAŞIM VE BİR ANALİZDE TEMEL İŞLEMLER:

Dilerseniz "Bir analitik kimyacı kendinden istenen bir problemi nasıl çözmelidir?" sorusuna yanıt aramaya çalışarak analitik yaklaşımın ne olması gerektiğini ortaya koyalım.

Bir analitik kimyacı karşılaştığı bir problemin çözümüne yönelik olarak aşağıdaki basamakları kullanmalı ve bunların doğrulandığını kontrol ederek probleme en azından bir çözüm yolu üretmelidir.

1. Problemi ortaya koy ve olası değişkenlerle iskeletini oluştur!
2. Değişkenlerle ilişkili olarak deneysel adımları oluştur !
3. Deney yap ve veri üret!

4. Deneysel verileri analiz et ve değişkenlerle ilişki kur!
5. Probleme bir çözüm öner!
6. Çözümün kalitesini ispatla!

Bu yaklaşımdan yola çıkılarak analizlerin yapılmasında aşağıdaki temel basamaklar sırasıyla yapılmalıdır.

Yöntem Seçimi: Analizde en kritik basamaktır. Diğer beş basamaktaki tüm işlemler seçilen yöntemin doğru belirlenmesine bağlıdır. Bir yöntem seçilirken sonucun ne kadar duyarlıkla istendiğinden, eldeki örnek miktarına, harcanacak zamandan maliyete kadar birtakım önemli parametrelerin net olarak ortaya konmuş olması gerekir. Ayrıca elimizin altında hangi cihazların bulunduğuyla da yakın ilişkisi vardır. Örneğin bir maden cevherinde yapılacak nikel tayini için eldeki numune yeterli olabileceğinden kabaca bir yaklaşımla gravimetri gibi klasik ve ucuz bir yöntem seçilebilir. Ancak aynı maden cevheri numunesinde tüm bileşenlerin de tayini istendiğinde bu yöntem her yönden yetersiz kalabilecek olduğundan daha hızlı, doğru ve duyarlı bir yöntem olan **ICP-OES** gibi bir yöntem seçilmelidir. Ayrıca böyle bir yöntemle hem bileşenlerin nitel haritası hem de miktarı ortaya konulabilecektir. Eğer elimizde bu ekipman yoksa klasik nitel analiz yöntemleriyle madendeki olabilecek elementlerin haritalaması yapılarak bu numunede bulunduğu saptanan bileşenlerin, örneğin **FAAS** ile, nicel analizleri yapılabilecektir.

ICP-OES: İndüktif eşleşmeli optik emisyon spektroskopisi aletli yöntemini tanımlar.

FAAS: Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi aletli yöntemini tanımlar.

Diğer taraftan bir maden ocağında nikel zehirlenmesinden şüpheleniliyorsa bunu ortaya koyabilmek için gerekli biyolojik numune örneğin, bir kan numunesi miktarca az olabileceğinden ve **FAAS** yönteminde fazla numune gereksinimi olduğundan yeterli verimi sağlamayacaktır. Özetle yöntem seçimi; istenilen duyarlık, maliyet, zaman ve numune miktarı ve bileşenlerinin çeşitliliği gibi önemli parametrelere bağlıdır.

Numune alma: Bu işlem özellikle nicel analiz için çok önemlidir. Numunenin, alındığı kaynağı son derece homojen ve tam olarak temsil etmesi nicel analizde üretilen sonucun kalitesi ve etik değerler açısından son derece önemlidir. Örneğin su kirliliğinin izlenmesine yönelik olarak yapılan analizlerde, akarsu ve göl gibi sahalardan ya da kuyulardan numune alınırken alınan numunenin o su kütlesini temsil etmesi son derece önemlidir. Bir akarsuyun kıyısından alınan numunelerle debisinin fazla olduğu yerden alınan su numunelerinin kirliliğin belirlenmesi açısından aynı olmayacağı öngörülebilir ya da fabrikaların atık tesislerinin yakınında olan su kenarlarında su kirliliğine neden olan bileşenlerin değerleri çok farklı olabilecektir. Ayrıca mevsimsel farklılaşmalar bile su numunesi almayı zorlaştıran unsurlardır. Bu nedenle numune alırken son derece itinalı olunmalı ve numuneye göre farklı yöntemler uygulanmalıdır.

Diğer taraftan adli kimya araştırmalarında numune alma işlemi çok farklı olmak durumundadır. Kanıtlar alınırken gözetim zinciri adı verilen ve iki kişiden oluşan bir zincir oluşturulmalıdır. Eğer herhangi bir durumda bu gözetim zinciri kırılırsa kanıt mahkeme şahitliğinden çıkarılır. Nitekim Amerika 'da popüler hale gelen O. J. Simpson olayında en önemli delil olan kan numunesinin, gözetim zincirinde alınmadığı saptandığından kanıt olmaktan çıkarılmıştır.

Numune hazırlama: Homojen olarak alınan numunelerin laboratuvar ortamında hazırlanması son derece basit fiziksel yöntemlerle sağlanabilir. Örneğin, homojen olarak alınan bir maden cevheri kırılarak tanecik boyutları küçültülür ve homojen boyuta getirildikten sonra kurutularak ölçüme hazırlanır. Su numunelerinde pH ve benzeri ölçümler yerinde yapılması gerekirken numuneler uygun kaplara analitin özelliğine uygun koşullarda alınmalıdır. Örneğin, su numunelerinde bazı metal analizleri yapılacaksa numune asitlendirilerek ölçüme hazırlanmalıdır.

Ayrıca katı numuneler, kütleleri analitik terazi ile ölçülerek sıvı numuneler ise hacimleri dikkatlice ölçülerek aynı numuneden **tekrar numuneleri** olarak alınmalı ve birbirinden bağımsız veriler toplanarak kaliteli sonuçların üretimi sağlanmalıdır.

Tekrar numuneleri: Aynı koşullarda ve aynı analitik yöntemin uygulandığı birbirine yakın miktarlardaki madde kısımlarıdır.

Analize geçmeden önce numuneler uygun bir çözücü içerisinde, analit kaybına yol açmadan çözelti şeklinde hazırlanmalıdır.

Bozucu Etkilerin Giderimi: Hazırlanan numunelerde pozitif ya da negatif hatalara yol açabilecek bileşenlerle sıklıkla karşılaşılır. Bu **bozucu etkileri** ortadan kaldırmak için birtakım önlemler alınmalıdır. Bu önlemler numunenin türüne ve yapılacak analize göre değişir.

Bozucu etkiler: Pozitif ya da negatif hata üreterek hatalı veri sağlanmasına neden olan etkiler ve bileşenlerdir.

Örneğin, hastalık teşhisinde en çok kullanılan numuneler kan numuneleridir. Paratiroit hastalık teşhisinin yapılması için iyonize kalsiyum tayini ve bozucu etkilerin giderimi için kanda büyük miktarlarda bulunan proteinlerin çöktürülmesi gereklidir. Ayrıca günümüzde yaygın olarak yapılan proteomik çalışmalarında ve özellikle önemli hastalıkların teşhisi amaçlı toplanan biyolojik numunelerde, analiz işlemine kan proteinlerinin bir dizi ayırma ve kromatogafi işlemlerinden sonra geçilmelidir.

Yine su numunelerinde asitlendirme yapılarak mikrobiyal faaliyetlerden kaynaklanabilecek bozucu etkilerden kurtulmak mümkündür.

Bozucu etkilerden kurtulmak için kullanılan aletli yönteme göre de farklı yollar kullanılabilir. Örneğin **AAS** ile yapılan deniz suyu analizlerinde; numunelerdeki tuz etkisinin önlenmesi için amonyum nitrat kullanımı, arsenik, selenyum, antimon tayinlerinde ise ölçüm sırasında nikel nitrat kullanımıyla veya hidrür oluşumuyla bozucu etkilerden kurtulmak söz konusu olabilir. Bir numune, farklı yükseltgenme basamaklarında (Se^{2-}, Se^{4+}, Se^{6+}) veya farklı kimyasal yapılarda (tetra etil kurşun, tetra metil kurşun, Pb^{2+}) bulunabilen, birden fazla türe sahip analit içeriyorsa, bu analitin tek bir türdeki kimyasal yapıya dönüştürülmesiyle toplam miktarını uygun bir yöntemle sağlamak mümkündür. Diğer taraftan uçucu olanları gaz kromatografi tekniğiyle, uçucu olmayanları ise sıvı kromatografi tekniğiyle ayırarak birbirlerinin bozucu etkilerinden kurtulmak ve tüm türlerin ayrı ayrı miktar tayinini yapmak mümkündür **(Türlendirme).**

AAS: Atomik Absorpsiyon spektroskopisi aletli yöntemi tanımlar.

Türlendirme: Numunede farklı kimyasal formlarda bulunan analitin tüm türlerinin ayrı ayrı miktar tayinidir

Matriks: Tayin edilecek analiti de içeren numuneyi oluşturan bileşenlerin bütünüdür.

Özetle, numune **matriksine** ve seçilen yönteme bağlı olarak bozucu etkilerden kurtulma planları ve yöntemleri oluşturulmalıdır.

2008 yılında İzmir içme suyunda arsenik (As) miktarının olması gerekenden daha fazla olduğu konusunda bir takım tartışmalar yaşanmıştı. Arsenik, özellikle yer altı kaynaklı sularda ve bitki öldürücülerde farklı biçimlerde bulunan bir kimyasaldır. Yer altı sularında, As^{3+} ve As^{5+} gibi türlerinin yanında metil arsenoik asit gibi organik türleri de bulunabilmektedir. Bu türlerin yer aldığı düşünülen bir kaplıca suyunda arsenik analizi yaptığınızı düşünelim. Bozucu etkilerden kurtulmak için ne yaparsınız?

SIRA SİZDE 2

Kalibrasyon ve Derişim Ölçme: Öncelikle cihaz ve ekipmanın kalibrasyonu sağlanmalı ve bu durum tüm analiz boyunca sürdürülebilir olmalıdır. İkinci olarak derişimi doğru ve tam olarak bilinen ve taze olan standart çözeltiler hazırlanmalıdır. Son olarak analit derişimiyle doğru orantılı olarak değişen bir fiziksel büyüklüğün değişimi cihazda elde edilerek derişime karşı-fiziksel büyüklüğün sergilendiği bir kalibrasyon doğrusu oluşturulur ve numune matriksi içinde bulunan analit miktarına geçiş yapılır.

Kalibrasyon: Bir numunedeki analit kütlesine, hacmine veya derişimine ilişkin alınan ölçümle, miktarı bilinen analitten elde edilen ölçümün karşılaştırılmasıdır

"Kalibrasyon ve derişim ölçme" 2. Ünite'de ayrıntılı incelencektir.

DİKKAT

Sonuçların Hesaplanması ve Yöntemin Geçerliğinin Değerlendirilmesi: Kalibrasyon işleminde üretilen deneysel verilerden analit derişiminin hesaplanması hesap makinesi veya bilgisayarlarla gerçekleştirilir. Sonrasında seyrelme düzeltmesi gibi birtakım işlemlerle verilerin dönüştürülmesi ya da indirgenmesi sağlanarak, istatistik değerlendirilmesi yapılmalı ve yöntemin geçerliği ortaya konulmalıdır.

Üretilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ve anlamı yorumlanarak problemin çözümüne ışık tutulmalıdır.

DİKKAT

"İstatiksel değerlendirmeler" 2. ünitede ayrıntılı olarak incelenecektir.

DİKKAT

Analizlerde temel basamaklara ilişkin bilgilerinizi zevkli bir okuma parçası eşliğinde zenginleştirmek için Skoog - Donald - Holler- Crowah'in Analitik Kimya çevirisinde geçen "geyik ölümü" okuma parçasına müracaat ediniz.

ANALİZLERDE BİLİMSEL İFADE: SAYILAR VE BİRİMLER

Gündelik yaşamda veya bir analiz sırasında yapılan ölçümlere ilişkin birçok sayı ve birim kullanırız. Gerek ölçümlerde geçen rakamsal dil gerekse birimlerin doğru kullanılması yapılan ölçümün doğru ve sağlıklı bir şekilde sonuçlandırıldığı kanaatini uyandırır. Diğer taraftan farklı işlerde farklı birimlerin kullanılması alışkanlıkla açıklanabilir. Örneğin maden sahasında "ton" ile ifade edilen tartımlar, bir marketteki işlemlerde "kilogram" üzerinden bir kuyumcuda ise "gram" üzerinden ifade edilebilmektedir. Ya da dünyanın birçok ülkesinde kendilerine özgü birimleri kullanarak gündelik işlerini görmektedirler. Oysa bilimsel ve teknolojik çalışmalarda yapılan ölçümlerin tüm dünyaca kabul edilen bir sistem üzerinden ifade edilmesi kaçınılmazdır. Bu amaçla bilim adamları 1875 yılından sonra "Metrik Sistem" adı verilen bir sistemle bu birlikteliği sağlamaya çalışmışlar, ardından 1960 yılında kısa adı **SI** olan **"Uluslararası Birimler Sistemi"** adı verilen, yedi temel birim ve bu birimlerden türetilen bir standart birim projesi oluşturmuşlardır.

SI (Systeme International d'Unites): Uluslararası Birimler Sistemi'nin kısaltması olup yedi temel birimden yola çıkılarak oluşturulan bir standart birim sistemidir.

SI Birimleri: Kütle, uzunluk, zaman, sıcaklık, madde miktarı, elektrik akımı ve aydınlatma şiddeti fiziksel büyüklüklerinin temel alındığı bu sistemde, bunlara karşılık gelen birimler de sırasıyla; kilogram (kg), metre (m), saniye (s), Kelvin (K), mol, amper (A), kandil (cd) olmak üzere yedi tanedir. Şimdiye kadar karşılaştığımız diğer birimler bu temel birimlerden türetilmişlerdir. Örneğin, bir kimyasal reaksiyon süresince üretilen ısının miktarı "joule (J)" olarak ölçülür ve 1 J = 1 m^2kgs^{-2} olarak temel SI birimlerinden türetilmiştir.

Örneğin hacim ölçümlerinde sıklıkla kullandığımız litre (L), mililitre (mL), mikrolitre (µL)' de uzunluk ölçü birimi olan metreden türetilmiş olup 1 litre tam 10^{-3} m^3 olarak tanımlanan bir SI birimidir.

Diğer taraftan kimyacıların baş birimi olan **"mol"** ise atom, molekül, iyon, elektron gibi herhangi bir kimyasal türün miktarını ifade eden bir temel SI birimidir ve herhangi bir maddenin **mol kütlesi** (M) ise bir mol' ünün gram (g) olarak kütlesidir. Örneğin stronsiyumun (Sr) mol kütlesi 87,62 $gmol^{-1}$, hidroklorik asidin (HCl) mol kütlesi ise hidrojen (1.01 $gmol^{-1}$) ve klor elementlerinin (35.45 $gmol^{-1}$) birer mol kütlelerinin toplamına karşılık gelen 36,46 $gmol^{-1}$dür.

Mol: Herhangi bir kimyasal türün 6.022x 10^{23} tane parçacığına karşılık gelen temel bir SI birimidir.

Mol kütlesi: Bir kimyasal türün bir mol' ünün gram olarak kütlesidir.

Kimyacılar için mol ve türevi olan birimler, özellikle reaksiyonlardaki bileşenlerin ilişkileri ile miktarlarının hesaplanması ve çözelti hazırlama işlemlerinin yapılabilmesi için olmazsa olmaz çıkış noktalarıdır. Aşağıda birimlerin kullanıldığı hesaplamalara birkaç örnek verilmiştir.

ÖRNEK 1.1

50 µL çözelti a) kaç L dir? b) kaç mL dir?

Çözüm için

a) öncelikle problemi tanımlarsak, ikinci adımda çözümü netleştirebiliriz.

1 adım: ? L = 50 µL

Şimdi L birimine ulaşıncaya kadar µL ifadesini, ikisi arasındaki dönüşüm faktörünü kullanarak ortadan kaldırmaya çalışalım.

2. adım: ? L = 50 µL x (1 L / 10^6 µL) = 5,0 x10^{-5} L

b) 1. adım: ? mL = 5,0 x10^{-5} L

2 adım: ? mL = 5,0 x10^{-5} L x (1000 mL / 1 L) = 5,0 x10^{-2} mL

ÖRNEK 1.2

1,00x10^{-2} mol HCl kaç gramdır?

1. adım: ? g HCl = 1,00 x10^{-2} mol HCl

Mol ve mol kütlesi ilişkisinden birim dönüşümüyle g HCl ifadesi tek başına bırakılarak çözüme ulaşılabilir.

2. adım:? g HCl =1,00x10^{-2} mol HCl x (36,46 g / 1 mol)= 0,365 g HCl

ÖRNEK 1.3

39,6 mg stronsiyum klorür ($SrCl_2$) kaç mol dür?

1. adım: ? mol $SrCl_2$ = 39,6 mg $SrCl_2$

Mol kütlesi mol başına g olarak ifade edildiğinden ve

$M_{SrCl_2} = M_{Sr} + 2 \times M_{Cl} = 87,62 + 2x\ 35,45 = 158,52$ gmol^{-1}

şeklinde hesaplandığından hareketle mol $SrCl_2$ ifadesini tek başına bırakmak için 2. adım aşağıdaki gibi oluşturulabilir.

2. adım: ? mol $SrCl_2$ = 39,6 mg $SrCl_2$ x (1 g /1000 mg) x (1 mol / 158,52 g $SrCl_2$) = 2,50 x10^{-4} mol $SrCl_2$

Bilimsel İfade ve Anlamlı Sayılar: Yukarıdaki örneklerde de görüldüğü gibi analitik kimyacılar, sıklıkla çok büyük veya çok küçük sayılarla çalışırlar. Örneğin, 1 mol, 602,213,670,000,000,000,000,000 parçacık içerir veya ileri analitik tekniklerden bazıları bir bileşiği 0,000000000000001 g tayin etme yeteneği taşırlar. Bilim camiası bu ifadeleri basitleştirmek ve daha kullanışlı kılmak için bilimsel ifadelere başvurmuşlar ve örneklerdeki sayıları 6,0221367x 10^{23} parçacık ve 1x 10^{-15} g olarak ifade etmişlerdir. Diğer taraftan üstel ifadeleri birtakım ön eklerle veya bunların kısaltmalarıyla da ifade etme yoluna gitmişlerdir (1x 10^{-15}=1 femto=1f; 1x 10^{-6}=1 mikro=1µ; 1x 10^{-3} =1 mili=1m; 1x 10^6 =1 mega=1M, gibi).

Bilimsel ölçümlerde ölçümün duyarlığı, sağlanan verilerin virgülün önündeki ve arkasındaki yerlerde bulunan sayılarla anlam kazanır. Bu şekilde ölçülen büyüklüklerin güvenirliği de ortaya konulmuş olur. Bir ölçümdeki her sayı hem büyüklük hem de ölçümün belirsizlik derecesi hakkında bilgi verir. Örneğin, bir analitik kimyacı için en önemli araçlardan biri olan analitik terazi de kütle ölçümleri 0,0001 g duyarlıkla yapılır. Bununla ölçülen bir maddenin kütlesi, 23,4567 g olarak belirlenmiş olsun; bu değerde tüm sayılar anlamlıdır, bununla beraber en son (altıncı) sıradaki "7" sayısı ise terazinin duyarlık sınırında olduğu için belirsizlik de taşımaktadır. Yani aslında gerçek kütle 23,4567 g yakınlarında 23,4566 g ile 23,4568

g arasında bir değerdir. Bu durumda ±0,0001 g duyarlıklı ölçüm yapabilen bu terazinin bu ölçülen değer için bağıl belirsizliği,

$\pm 0{,}0001 \text{ g} / 23{,}4567 \times 100 = \pm 4{,}26317 \times 10^{-4}$ %

olarak hesaplanır.

Özetle anlamlı sayılar, ölçümün belirsizliğinin bir yansımasıdır ve bir değerdeki anlamlı sayıların adedi, ölçümdeki sayıların adedine eşittir. Bunun dışında aşağıda karşılaşılabilecek durumlar için anlamlı sayıların nasıl bulunacağı özetlenmiştir:

1. Ondalık bölgesinde yer alan sıfırların anlamı yoktur. Örneğin, "100" sayısının yakınlarında ölçülen bir değerin bir anlamlı sayısı vardır, o da 1×10^2 şeklinde yazılabileceği için "1" dir. Eğer $1{,}0 \times 10^2$ şeklinde ifade edilirse iki anlamlı sayı cinsinden ifade etmiş olunur. Ya da bir değer 0.0009030 şeklindeyse dört anlamlı sayı vardır. Bunlar "9" ve "3" ile bunlardan sonra gelen sıfırlardır ($9{,}030 \times 10^{-4}$) ±0.1 mg yakınlarında ölçüm yeteneğine sahip bir teraziyle alınan ölçüm değeri 1.9870 g yerine 1.987 olarak ifade edilmelidir.
2. Bir kimyasal reaksiyon veya kimyasal formülde mol cinsinden ifade edilen katsayılar gibi tam sayılar ve birim dönüşüm faktörleri tam değerler taşır. Örneğin, 1 mol $MgCl_2$, tam 1 mol magnezyum ve 2 mol klorür içerir (1,000 veya 1,0 şeklinde ifade edilmez). Yine 1000 g = 1 kg, 1000 mL = 1 L tam sayılarla ifade edilir.
3. Bilimsel ifade gereğince logaritmik ifadeleri basitleştirmek üzere kullanılan **pH** ifadelerinde virgülün solunda yer alan sayılar üstel sistemi ifade ettiğinden anlamlı sayılara dahil edilmez. Örneğin, pH değeri 7.38 olan bir ölçümde iki anlamlı sayı söz konusudur.

pH: $[H^+]$ etkin derişiminin eksi (-) logaritmasıdır.

DİKKAT

pH Ünite 3 de ayrıntılı işlenecektir.

4. Toplama ve çıkarma gibi matematiksel işlemlerdeki sonuçlar virgülden sonraki en az anlamlı sayı adedine itina gösterilerek ifade edilmelidir. Örneğin, 13,5621, 1,33 ve 121,2163 gibi üç değerin toplamı anlamlı sayılar açısından 136,1084 yerine 136,11 olarak verilmelidir. Çünkü virgülden sonra en az anlamlı sayı 1,33 dedir ve sonuç virgülden sonra iki hane olacak şekilde tamamlanarak verilmelidir. Eğer değerler 13,5621, 1,3 ve 121,2163 olsaydı 136,0784 yerine virgülden sonra en az sayıya sahip 1,3 olduğu için virgülden sonra bir anlamlı sayıyı ifade etmek için 136,1 şeklinde verilmeliydi.
5. Çarpma ve bölme ile ilgili işlemlerde sonuç, değerlerden en az sayıda anlamlı sayı cinsinden yuvarlanarak verilir. Örneğin, 52,06 x 0,24 = 12,4944 yerine 12 olarak yuvarlanmalıdır (0,24 iki anlamlı sayı taşıdığı için). Yuvarlama işlemleri hesaplamanın en sonunda yapılmalıdır.

DİKKAT

Bu ilkeler ışığında Örnek 1.1, 1.2 ve 1.3' deki örneklerde verilen sonuçların anlamlı sayılar açısından doğruluğunu kontrol ediniz!.

Şimdi de bu ifade ettiklerimizi kavrayıp kavramadığınızı ölçelim!

SIRA SİZDE 3

12,2 mg HCl kaç mol dür?

SIRA SİZDE 4

2,2291 x 0,15 / 163,02 ifadesinin sonucunu anlamlı sayılara önem vererek yanıtlayınız.

DERİŞİM BİRİMLERİ, DÖNÜŞTÜRÜLMELERİ VE ÇÖZELTİ HAZIRLAMA İŞLEMLERİ

Derişim birimleri de temel SI birimi olan "mol" ve uzunluk birimi metreden türetilmiş "Litre" gibi türetilerek oluşturulmuşlardır.

Derişim, Analitik kimyanın tüm işlerinde olmazsa olmaz bir ölçüm birimi olarak; bir çözeltinin birim kütlesinde veya birim hacminde çözünen maddenin bağıl miktarını çeşitli şekillerde ifade etmek için kullanılır. Bu kitapta analitik kimyacıların yaygın olarak kullandığı derişim birimlerinden bahsedilecektir.

Derişim birimleri: Bir çözeltinin birim kütlesinde veya birim hacminde çözünen maddenin bağıl miktarını veren birimlerdir.

Molarite (Molar Derişim): En yaygın kullanılan derişim birimi olan molarite (c), bir litre (L) **çözeltide** çözünen maddenin mol sayısını veya bir çözeltinin her mililitresinde (mL) çözünen maddenin *mmol* sayısını ifade etmek için kullanılır.

Bu kitapta molariteyi, farklı kitaplarda "M", "c" benzeri farklı semboller kullanılmakta olduğunu göz önünde bulundurarak ve de mol kütlesi (M) ifadesiyle karıştırmamak için, "c" sembolüyle ve molar birimini de "M" ile ifade edeceğiz. Yaygın olmamakla birlikte "molarite" ye benzer bir tanım, "formalite" derişim birimi için de kullanılmaktadır. Aralarındaki temel farkı açıklayıp molariteye ilişkin örnek problemlere geçeceğiz. *Molarite* çözeltideki *önemli bir türün derişimini* ifade ederken **formalite (F)**, çözeltideki çözünen türlere özgü kimyasal biçimden bağımsız olarak çözünen **maddenin toplam derişimini** ifade eder.

Molarite (M): Bir litre (L) çözeltide çözünen maddenin mol sayısıdır (mol L^{-1})

Formalite, genelde iyonlara ayrışmayan türlerin çözeltilerini ifade etmek için kullanılır. Örneğin şekerin suda çözünmesiyle ilgili derişim birimi olarak formaliteyi ifadesini de kullanabiliriz. Çünkü şeker suda çözünürken iyonlarına ayrışmaksızın çözünür. Diğer taraftan 0,01 mol potasyum klorür (KCl), 1 L suda çözünürken iyonlarına tam olarak ayrıştığından çözeltide sadece 0,01 mol K^+ ve 0,01 mol Cl^- türlerinden bahsedilir, ancak çözünmeden kalan KCl olmadığından, KCl molaritesinden bahsedilemez. Bu durum, 0,01 F KCl olarak ifade edilir, molar derişimi ise çözünmeyen KCl bulunmadığından 0,0 M olur. **İyonlara ayrışan türlerin molar derişimleri, $[K^+]$ ve $[Cl^-]$ şeklinde ve "potasyum (klor) iyonunun molar derişimi" olarak ifade edilir.**

Formalite (F): Çözeltideki çözünen türlere özgü kimyasal biçimden bağımsız olarak çözünen maddenin toplam derişimidir.

Özetle, bu benzeri durumları önlemek adına, birimlerde uluslararası standartlaşma sağlamak amacıyla molar derişim veya molarite türünden derişim birimleri kullanmak yerinde olacaktır.

ÖRNEK 1.4

19,8 g $SrCl_2$ (M=158,52 g/mol olarak örnek 3 de bulunmuştu.) içeren 250 mL hacimdeki bir sulu çözeltinin molar derişimi nedir?

Çözüm:

Derişim tanımından paydada yer alacak (birim hacimde ifadesinden yola çıkarak) L'ye karşı mol veya mL'ye karşı mmol olacak şekilde problemi ortaya koyun!

1. adım: ? M = 19,8 g $SrCl_2$ x 1/ 0,250 L çözelti

Daha sonra mol/L veya mmol/mL olacak şekilde birimleri yok edelim.

2. adım: ? M = 19,8 g $SrCl_2$ x 1 mol $SrCl_2$ /158,52 g $SrCl_2$ x 1/ 0,250 L çözelti

? M = 0,500 mol $SrCl_2$ / L çözelti (M)

ÖRNEK 1.5

250 mL, 0,540 M klorür (Cl^-) çözeltisinin katı stronsiyum klorür hegza hidrattan ($SrCl_2.6H_2O$) nasıl hazırlanacağını açıklayınız.

Önemli not: Bileşiklerin yapısında bulunan ve hidrat olarak ifade edilen kristal suların her biri hesaplamalarda dikkate alınmalıdır.

Bu durumda mol ağırlığına altı suda katıldığında $M_{SrCl2.6H2O}$ = 266,62 $gmol^{-1}$ yapar. Ayrıca "katıdan ne kadar tartılmalıdır ki 0,540 M Cl^- çözeltisi hazırlanabilsin?" şeklinde problem ortaya konulabilir.

? g $SrCl_2.6H_2O$ = 0,540 mol Cl^- / L çözelti x 0,250 L çözelti x 1 mol $SrCl_2.6H_2O$ / 2 mol Cl^- x 266,62 g $SrCl_2.6H_2O$ / 1 mol $SrCl_2.6H_2O$

? g $SrCl_2.6H_2O$ = 18,0 g $SrCl_2.6H_2O$ katıdan alıp 250 mL lik balon jojede uygun özellikte suda çözülerek 250 mL çizgisine kadar tamamlanır

SIRA SİZDE 5

Sükroz veya çay şekeri olarak da bilinen sakkaroz, bitkiler tarafından üretilen ve bir glikoz ile bir fruktoz biriminden oluşan $C_{12}H_{22}O_{11}$ molekül formülüne sahip bir bileşiktir. Bu bileşiğin 0.180 M ve 100 mL çözeltisi nasıl hazırlanır? (C: 12,01; H:1,008; O:16,00 $gmol^{-1}$)

Yüzde Derişim: Çözünen maddenin çözeltideki yüzdesini ifade eder.

Yüzde Derişim: Oldukça pratik bir çözelti hazırlama birimi olduğu için günümüzde hala kullanım alanı bulan yüzde derişim, çözeltide çözünmüş maddeyi yüzde kısım olarak tanımlar.

Ağırlıkça yüzde (w/w), hacimce yüzde (v/v) ve ağırlık/hacimce (w/v) yüzde olmak üzere üç tür derişim yüzdesi söz konusudur. Uluslararası sistemde "w" ağırlığı, "v" ise hacmi ifade etmek için kullanılmakta olduğundan bizde adı geçen sembolleri kullanacağız. Yüzde derişimlerde "v" veya "w" sembolleri mutlaka belirtilmelidir. Verilmemişse w/w şeklinde algılanır.

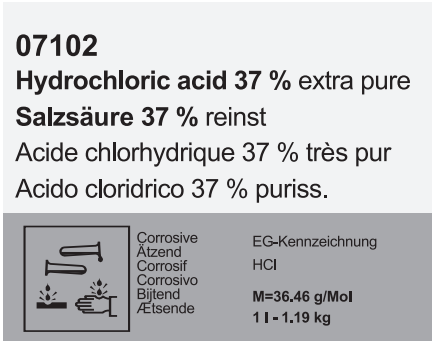
Ağırlıkça yüzde, ticari olarak üretilen sulu çözeltilerin derişimini ifade etmek için kullanılır. Bu çeşit şişelenmiş ürünlerin özelliklerini tanıtmak için şişeler üzerine etiketler yapıştırılır (Şekil 1.2.).

Etikette yer alan analitik saflık derecesini de belirten % 37 bilgisi, bu ticari ürünün her yüz gramında 37 g HCl bulunduğunu gösterir. Ayrıca bu tür ürünlerde önemli bir bilginin de litrede kg cinsinden verilen yoğunluk (d = 1,19 kgL^{-1}) olduğuna dikkat ediniz.

Hacimce yüzde, sıvı halde bulunan saf bir maddenin başka bir sıvı ile hazırlanan çözelti derişimini ifade eder. Örneğin, % 20'lik sulu etanol (C_2H_5OH) çözeltisi dendiğinde en basitinden 20,0 mL saf etanolün saf su ile 100 mL' ye tamamlanmasıyla elde edilir.

Katı maddelerin seyreltik sulu çözeltilerinin hazırlanma sürecinde ise genellikle ağırlık/hacimce yüzde derişim kullanılır. Örneğin % 10 KOH çözeltisi, 10 g KOH' in, hacmi 100 mL olacak şekilde suda çözülmesiyle hazırlanır.

Şekil 1.2



Bir Ticari HCl Çözeltisinin Etiketi ve Tanımladığı Özellikler.

Milyonda Kısım (ppm) ve Milyarda Kısım (ppb): Gelişen aletli yöntemler sayesinde çok fazla seyreltik çözeltilerle çalışmak gereğinin ortaya çıkmasıyla bilim camiası sonuçları verirken ppm ve ppb olarak ifade edilen birimleri kullanmaya ağırlık vermiştir.

ppm: 1 Litre çözeltide çözünen maddenin miligram (mg) kütlesidir.

Milyonda kısım (ppm), toplam çözeltinin milyon gramında ilgilenilen maddeden bir gram bulunduğunu ifade eder. Bu işlemi yaparken çok seyreltik sulu çözeltilerin yoğunluklarının 1,00 gmL^{-1} olduğunu kabul ederek, 1 ppm = 1 mgL^{-1} ve 1 ppb = 1 μgL^{-1} olarak verilir.

ppb: 1 Litre çözeltide çözünen maddenin mikrogram (µg) kütlesidir.

Gram başına mikrogram (μgg^{-1}) ifadesi ppm olarak ifade edilebileceği gibi gram başına nanogram ifadesi de (ngg^{-1}) ppb birimine karşılık gelir. Ayrıca gaz derişimlerini ifade etmek için de kullanışlıdırlar. Örneğin, 5,8 ppm'lik helyum derişimi, bir litre havanın 5,8 mikrolitre (µL) He içerdiği anlamını taşır.

Derişim Birimleri Arasındaki Dönüşüm: Şimdiye kadar öğrendiğimiz, sıklıkla kullanılan derişim birimleri dışında birçok derişim birimleriyle de karşılaşabileceğimizden daha ayrıntılı bilgilere analitik kimya içerikli kaynaklardan ulaşabilirsiniz.

Şimdi de birimlerin birbirleri arasındaki dönüştürme işlemleri üzerinde duracağız.

ÖRNEK 1.6

Şekil 1.2'de verilen ticari HCl çözeltisini molar derişim cinsinden ifade ediniz?

Çözüm:

Etiketinde %37'lik (w/w) olduğu belirtilen bu ticari ürünün yoğunluğunun 1,19 kg L^{-1} olduğuna da dikkat ederek birim dönüşümlerini mol L^{-1} kalacak şekilde yaparsak;.

? M HCl = 1,19x 10^3 g reaktif /1 L çözelti x 37 g HCl / 100 g reaktif x
1 mol HCl / 36,46 g HCl.= 12,1 mol L^{-1}

ÖRNEK 1.7

1,018 gmL^{-1} yoğunluğundaki bir deniz suyu, 19,2 ppm nitrat (NO_3^-) iyonu içerdiğine göre nitrat iyonlarının molaritesi ne olur ?(N: 14,00; O: 16,00).

Çözüm:

ppm'in; çözeltinin gramı başına içerdiği µg (10^{-6}) çözünen NO_3^- kütlesini de gösterdiğinden hareketle, 1 L' ye eşdeğer, 1018 g deniz suyunun (1000 mL deniz suyu 1000x1,018 g deniz suyuna karşılık gelir) kaç gram NO_3^- içerdiği ortaya konulabilir.

? M NO_3^- = 19,2x 10^{-6} g NO_3^- /1 g deniz suyu x 1018 g deniz suyu /1 L
x1 mol NO_3^- / 62,00 g NO_3^- = 3,15x 10^{-4} mol L^{-1} (M)

SIRA SİZDE 6

Uluslar arası standartlara göre bir içme suyundaki maksimum kabul edilebilir klorür (Cl^-) derişiminin, 2,50x 10^5 ppb Cl^- olduğu göz önünde bulundurulduğunda böyle bir çözeltinin derişimi mM cinsinden nedir?

Çözelti Hazırlama İşlemleri: Saf bir katı veya ticari bir sıvı maddenin belli bir derişimdeki çözeltisini hazırlamak için hesaplanan belli bir kütleden veya hacimden alınan madde miktarını uygun bir çözücüde çözer ve istenilen son hacme standart balon jojelerde tamamlarız.

Hazırlanan ve derişimi tam olarak bilinen bu çözeltiler "stok çözelti" olarak kullanılıp daha seyreltik çözeltiler, bunlardan yola çıkılarak hazırlanır. Bu işlem, öncelikle seyreltilmesi istenen son derişim (C_s) ve hacme (V_s) bağlı olarak, derişimi bilinen (C_b) stok çözeltiden ne kadar (V_b) alınacağı aşağıdaki formülle hesaplanarak, yapılır.

$$c_b \times V_b = c_s \times V_s \quad \text{.....} \qquad \text{Eşitlik 1.1}$$

Son olarak stok çözeltide alınan "V_b" hacmi son hacme uygun bir çözücüde genelde balon jojelerde tamamlanır.

ÖRNEK 1.8

Atomik absorpsiyon ve emisyon spektroskopi teknikleri kullanılarak gerek biyolojik gerekse çevresel numunelerde yapılan ağır metal analizlerinde ppm değerlerinin altında çalışılır. Bu sistemler için 1000 ppm ' lik ticari stok standart çözeltiler kullanılır.

1000 ppm lik Pb^{2+} (kurşun) stok çözeltisinden yola çıkarak 1 ppm, 100 mL çözelti nasıl hazırlanır?

Çözüm:

Birimlere dikkat ederek Eşitlik 1.1'de değerleri yerine koyarsak;

1000 ppm x V_b = 1 ppm x 100 mL

V_b = 100 / 1000 = 0,1 mL

Laboratuvar dersinde göreceğiniz uygun bir transfer pipeti veya dijital pipetle 0,1 mL stok çözelti, 100 mL' lik balon jojede "deiyonize su" ile 100 mL'ye tamamlanır

DİKKAT

Bu tür çözeltileri destile sudan gelebilecek bozucu iyon etkilerinden arındırmak için deiyonize su ile seyreltmeliyiz.

ÖRNEK 1.9

Örnek 1.5' de verilen ticari HCl çözeltisinden yola çıkarak 250 mL 0,5 M HCl çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm:

Örnek 1.5' de bu çözeltinin derişimini C_b = 12,1 M olarak bulmuştuk. Eşitlik 1.1 'de yerine koyarsak;

12,1 M x V_b = 0,5 M x 250 mL

V_b =10,3 mL (alıp balon jojede çözücüyle 250 mL' ye tamamlarız)

SIRA SİZDE 7

Ticari olarak satılan bir amonyak çözeltisi ağırlıkça % 28,0 'lik olup 0,899 gmL^{-1} yoğunluğa sahiptir. Bundan yola çıkarak, 500 mL 0,100 M amonyak çözeltisi hazırlamak için ticari amonyak çözeltisinden kaç L almalıyız? (N:14:00; H: 1,009)

Özet

Analitik kimyanın ne tür analizlerle ilgilendiğini ve aralarındaki temel farklılıkları tanımlamak

Analitik kimya, fen ve yaşam bilimlerinin ara kesitinde karşılaşılan sorunları tetikleyen analitlerin, neler olduğunun belirlenmesini sağlayan "nitel analiz" ve miktarlarının tayinini sağlayan "nicel analiz" yöntemlerini yaşama geçiren bir bilim dalıdır. Nicel analizde kütle ölçümüne dayanan gravimetri ve hacim ölçümüne dayanan volumetri gibi klasik yöntemlerin yanı sıra kromatografi, spektroskopi ve elektroanalitik dallarını barındıran aletli tayin yöntemleri de kullanılmaktadır.

Bir analizde temel işlemlerin neler olduğunu, nasıl bir sıra takip etmesi ve farklı durumlarda nasıl hareket edilmesi gerektiğini açıklamak

Bir analitik kimyacı, nicel analizde sırasıyla yöntem seçimi, numune alma, numune hazırlama, bozucu etkilerin giderimi, kalibrasyon işlemiyle derişim ölçme ve sonuçların hesaplanması ile yöntemin geçerliğinin değerlendirilmesi gibi aşamaları yerine getirmelidir. Bu aşamaların en kritik basamağı, zaman-maliyet-ölçümün duyarlığı üçgeninde, yöntemin belirlenmesidir. Seçilen yönteme göre farklı miktarlarda ve uygun kaplarda numune alma işleminden sonra numunenin analız öncesi hazırlanması ve numune matriksine göre bozucu etkilerden uzaklaşılması gerekmektedir. Tayini yapılacak analit, bozucu etki yapan matriks türlerinden ayrılamazsa büyük hatalar getiren bir ölçüm alınacaktır ki bu durum hiç bir tayinde istenmez. Genelde uygulanan çöktürmeye, başka bir türe dönüştürmeye veya kromatografiye dayanan ayırma işlemi ve derişimi tam bilinen analit çözeltileriyle yapılan kalibrasyon işlemi sonrasında numunenin derişimi ve sonuçların güvenirliği hesaplanır.

Analitik kimyacının nicel analizde bulduğu sonucu ne tür bilimsel ifadeler kullanarak ve nasıl vermesi gerektiğini yorumlamak

Bir analitik kimyacı, nicel analizde bulduğu sonucu SI sisteminden türetilen, doğru derişim birimleri veya dönüştürülmüş hallerini kullanarak ve duruma uygun anlamlı sayılara özen gösteren bir bilimsel ifadeyle sunmalıdır.

Derişim birimleri ve birbirlerine dönüştürme mekanizmaları ile çözelti hazırlama sürecinde nasıl bir yol izlenmesi gerektiğini farklı durumlara uygulamak

Derişim, Analitik kimyanın tüm işlerinde olmazsa olmaz bir ölçüm birimi olarak; bir çözeltinin birim kütlesinde veya birim hacminde çözünen maddenin bağıl miktarını çeşitli şekillerde ifade etmek için kullanılır. En çok kullanılan derişim birimi molarite (moL^{-1}) olup, bir litre (L) çözeltide çözünen herhangi bir maddenin mol sayısını (mol) ifade eder. Oldukça basit bir çözelti hazırlama sürecine sahip birim ise yüzde derişim olup analitik saflığın belirtildiği ticari çözeltilerde sıklıkla rastlanır. Gelişen teknolojiyle birlikte çok seyreltik çözeltileri ve miktarları ifade eden milyonda kısım (ppm) ve milyarda kısım (ppb) birimleri de kullanılmaya başlanmıştır. En basit ifadeyle 1 litre çözeltide çözünen maddenin mg kütlesi ppm, µg kütlesi ise ppb olarak tanımlanabilir. Diğer taraftan bu birimler arasında götürme işlemleriyle hiç formül kullanmaksızın bir dönüşüm gerçekleştirilebilir.

Derişimi bilinen derişik bir çözeltiden, istenen derişimde bir seyreltik çözelti hazırlamak için, ilk (derişik) ve son (seyreltik) hallerinde aynı mol sayısı içereceğinden hareketle oluşturulan $c_b x V_b = c_s x V_s$ denkliği kullanılabilir.

Kendimizi Sınayalım

1. Kemik, hidroksi apatit olarak da adlandırılan kalsiyum fosfat ağırlıklı bir biyomalzemedir. Bu malzemenin stronsiyum miktarı tayiniyle ilgili numune-analit-analiz türünü doğru ifade eden seçenek hangisidir?

a. kemik-kalsiyum-nitel analiz
b. kemik-stronsiyum-nicel analiz
c. kalsiyum fosfat-stronsiyum-nicel analiz
d. kemik-kalsiyum-kantitatif analiz
e. kemik-stronsiyum-kalitatif analiz

2. Aşağıda verilen durumlardan hangisi **yanlıştır?**

a. Hastalık teşhisinde, plazma proteinlerinin bozucu etkileri vardır.
b. Uygun şekilde alınan bir su numunesini asitlendirme yaparak bazı bozucu etkilerden kurtulmak mümkündür.
c. ppb düzeyinde bir analiz için aletli yöntemler seçilmelidir.
d. Bir akarsuyun kirliliğinin belirlenmesi için debisinin yoğun olduğu bölgeden numune almak yeterlidir.
e. Mikrobiyal faaliyetler yüzünden pH ölçümü numune alındığı yerde yapılmalıdır.

3. 1970'li yıllarda Japonya Minamata'da yaşanan yüzlerce ölümle sonuçlanan facianın balıklarda rastlanan metil civa birikmesiyle olduğu sonucuna varılmıştır. Genotoksik bir civa türü olan bu kimyasal, biyolojik unsurların inorganik civayı (Hg^{2+}) metillemesiyle oluşur ve inorganik civaya göre çok daha fazla toksiktir. Böyle bir toksikolojik durumla karşılaşıldığında bozucu etkilerden kurtulup doğru tayin için ne yapılmalıdır?

a. Homojenleştirilen biyolojik numune, yakılarak asitlendirilir ve aletli analiz uygulanır.
b. Numunedeki tüm türler Hg^{2+} haline dönüştürülerek gravimetrik analiz yapılır.
c. Hidrüre dönüştürülerek bozucu etkilerden uzaklaşılır.
d. Kromatografiyle türlendirme yapılır.
e. Numunedeki tüm türler Hg^{2+} haline dönüştürülerek aletli analiz yapılır.

4. Aşağıdaki ifadelerden hangisi toplam anlamlı sayı açısından diğerlerinden farklıdır?

a. 0,00062
b. 6,2
c. pH= 6,20
d. $6,2 \times 10^{-5}$
e. 0,00620

5. Dünyadaki rezervlerin çoğuna sahip Türkiye'deki bor rezervinin, temel unsuru olan ve akut toksik olmayan sodyum tetra borat dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$) bileşiğinin 38,1 mg'ı kaç moldür? (Na:22,99; B:10,81; O: 16,00; H: 1,008)

a. $0,0999 \times 10^{-3}$
b. $0,0990 \times 10^{-3}$
c. 0,0990
d. 0,0999
e. $990x\ 10^{-3}$

6. 400 mg $K_4Fe(CN)_6$ yeterince suda çözülerek 500 mL'lik çözeltisi hazırlanıyor. Buna göre K^+'nın molar derişimi ne olur? (K: 39,10, Fe: 55,85, C: 12,01; N: 14,01)

a. $1,19 \times 10^{-5}$
b. $1,190 \times 10^{-2}$
c. $1,19 \times 10^{-2}$
d. 0,01192
e. 0,1192

7. İnsan kanının ortalama olarak 180 ppm K^+ içerdiği ve serumun yoğunluğu 1,00 gmL^{-1} olarak göz önünde bulundurulduğunda K^+ molar derişimi ne olur? (K: 39,10)

a. $4,61 \times 10^{-6}$
b. $4,615 \times 10^{-6}$
c. $4,6153 \times 10^{-6}$
d. 0,004620
e. $4,62x\ 10^{-3}$

8. Kuzu kulağı bitkisinde de bulunan oksalik asidin dihidrat bileşiğinden ($H_2C_2O_4.2H_2O$), 500 mL 0,300 M çözeltisini hazırlamak için ne kadar tartılmalıdır? (H: 1,008; C: 12,01; O: 16,00)

a. 75,64 g
b. 18,91 g
c. 13,52 g
d. 37,82 mg
e. 13,52 mg

9. Özgül ağırlığı 1,84 olan % 96 (w/w)'luk bir ticari sülfirik asidin (H_2SO_4) molar derişimi nedir? (H: 1,008; O: 16,00; S: 32,00)

a. 18,03
b. 18,0
c. 17,7
d. 17,66
e. 17,6

10. Ticari bir fosforik asit (H_3PO_4), 1,70 gmL^{-1} yoğunluk ve % 85' lık (w/w) bir analitik saflık taşıdığına göre bu çözeltiden, 250 mL 3,00 M seyreltik bir çözelti hazırlamak için kaç mL alınmalıdır? (H: 1,008; P: 30,97 O: 16,00)

a. 14,7
b. 14,75
c. 50,9
d. 199
e. 199,1

Yaşamın İçinden

İpucu analizleri

İpucu analizinin adli bilimdeki temeli 1910 yılında Fransız kriminolojist Dr. Edmond Locard'ın "Her temas bir iz bırakır" cümlesine dayanır. Hemen hemen her suçta fiziksel bir temas olduğu için kanıt ipucu analizi adli olay yeri incelemelerinde çok önemli bir rol oynar. Adli kimyadaki ipucu analizi uygulamaları, silah mermisi, primer kalıntı, boya, saç ve fiber analizlerini içermektedir.

Silahla gerçekleştirilen suçlarda şüpheli üzerinde parmak izi incelemesi yapılır. Bu işlemde süphelinin elinden seyreltik nitrik asit ıslatılmış bir bez yardımıyla nunume alınır. Böylece silahtan gelecek olası metal kalıntısı toplanmış olur. Bu işlem yapıştırıcı bir bant yardımıyla da yapılabilir. Her iki işlem sonucunca da alınan numunelerdeki olası metal analizi AAS ya da ICP-OES ile gerçekleştirilir.

Boya analizleri özellikle vurma ve kaçma olaylarında gözönüne alınır. Boya yongaları GC, FTIR ve SEM kullanılarak analiz edilir. İlk iki metot boyadaki organik bağlayıcı ile standartın (örneğin şüphelinin aracındaki boya) kıyaslanmasında, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ise boyada bulunan inorganik pigmentlerin tanımlanmasında kullanılır.

Saç ve fiber analizi çoğunlukla standart ile kanıtın mikroskop yardımıyla karşılaştırılmasında kullanılır. Polarize bir mikroskop sıklıkla fiberin tanımlanmasında rol oynar[2].

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. b	Yanıtınız yanlış ise “Giriş ve Temel Yöntemler” bölümünü gözden geçiriniz
2. d	Yanıtınız yanlış ise “Analizle Temel İşlemler” bölümünü gözden geçiriniz
3. d	Yanıtınız yanlış ise “Bozucu Etkiler” bölümünü gözden geçiriniz
4. e	Yanıtınız yanlış ise “Bilimsel İfadeler ve Anlamlı Sayılar” bölümünü gözden geçiriniz
5. a	Yanıtınız yanlış ise “Analizde Bilimsel İfadeler” bölümünü gözden geçiriniz
6. c	Yanıtınız yanlış ise “Derişim Birimleri” bölümünü gözden geçiriniz
7. e	Yanıtınız yanlış ise “Derişim Birimleri” bölümünü gözden geçiriniz
8. b	Yanıtınız yanlış ise “Çözelti Hazırlama” bölümünü gözden geçiriniz
9. b	Yanıtınız yanlış ise “Derişim Birimleri” bölümünü gözden geçiriniz
10. c	Yanıtınız yanlış ise “Çözelti Hazırlama” bölümünü gözden geçiriniz

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Giriş bölümünü öğrendiğiniz kavramlar ışığında bir kez daha okursanız, bilgileri kavradığınızı ve sonuca stronsiyumun derişiminin belirlenmesiyle (yani nicel analiz-miktar tayini) varıldığını göreceksiniz.

Sıra Sizde 2

Bozucu etkilerin giderimine ait son paragrafı bir daha gözden geçirin. Tüm türleri tek bir forma (As^{3+}) dönüştürmeliyiz ondan sonra hidrür (AsH_3) oluşumuyla matriksden kurtulabiliriz. Ya da kromatografi ile türler ayrılarak tayin edilmelidir.

Sıra Sizde 3

12,2 mg HCl kaç mol dür?

Örnek 2 ve 3 ile anlamlı sayılarda geçen 5. özelliğe tekrar bakınız...

? mol HCl = 12,2 mg HCl x (1 mmol HCl / 36,46 mg HCl) x (1 mol HCl / 1000 mmol HCl) =3,346x 10^{-4} mol =(Anlamlı sayıları da hesaba katarak yapılacak yuvarlamayla)= 3,35 x 10^{-4} mol

Sıra Sizde 4

1. adım: İşlem tüm haneleri içerecek şekilde yazılır

Anlamlı sayılarda geçen 5. özelliğe bakarak yanıtlayınız...

2,2291 x 0,15 / 163,02 = 0,0020510673537

2. adım: En az anlamlı sayı içeren 0,15 sayısını göz önünde bulundurup yuvarlanmalı ve sonuç iki anlamlı sayı cinsinden 0,0021 (2,1 x10^{-3}) olarak verilmelidir.

Sıra Sizde 5

144,12+22,176+176 = 342,296 $gmol^{-1}$ tamamı hesaba katılıp sakkorozun iyonlarına ayrışmayıp moleküler formda çözündüğünü öngörerek

? g $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 0,180 mol / 1 L çözelti x 0,100 L çözelti x 342,296 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ / 1 mol $C_{12}H_{22}O_{11}$= 6,16 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ tartılıp çözülerek 100 mL lik balon jojede tamamlanır.

Sıra Sizde 6

1 ppm = 1000 ppb (µg L^{-1}) ve 1 M (mol L^{-1}) = 1000 mM (mmolL^{-1}) olduğunu göz önünde bulundurarak;

?mM =2,50x 10^5µg Cl^-/ Lx 1 mg / 10^3 µg x1 mmol Cl^- / 35,45 mg Cl^-= 7,05 mM

Sıra Sizde 7

Çözüm: Örnek 1.5 deki gibi ilk hamleyi yapıp birimlerde $molL^{-1}$ bırakacak şekilde molar derişimi bulalım.

? M NH_3 = 28,0 g NH_3 / 100 g çözelti x 0,899 g çözelti / 1 mL çözelti x 1000 mL /1 L x 1 mol NH_3 / 17,03 g NH_3 = 14,8 M NH_3

İkinci aşamada Eşitlik 1.1' i kullanıp bu çözeltiden ne kadar alınacağını bulalım.

14,8 M x V_b (L) = 0,500 L x 0,100 M=> V_b = 3,38x 10^{-3} L

Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar

1. "The Analysis of a Murder, a Case Study", Dinan F.J., Szejepan krewikz S.H., Camphan, M., Colum M.T., **Journal of Chemical Education ,** 84 (4) , 2007, 617-618.
2. Brewer W.E, Lambert S.J, Morgan S-L. Goode, S.R,(1998), **Teaching Forensic Analytical Chemistry,** ChemConf 98 Online Conference on Chemical Education.
3. Skoog D.A.,Donald M.W, Holler, F.J., Crouch S.R., (2004) **Fundamentals of Analytical Chemistry Analitik Kimya Temel İlkeler) VIII.** Edition, Çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.
4. Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A, **Principles of Instrumental Analysis V. Edition** (1997) Çev: Kılıç, E. Köreoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümental Analiz İlkeleri, V. Baskı, Bilim Yayıncılık.
5. Yıldız A. Genç, Ö. Bektaş. S. (1997) **Enstrümental Analiz Yöntemleri,** Hacettepe Üniversitesi Yayınları A- 64.

2

Amaçlarımız

Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Analiz sonuçlarını, belirsizlik ve hatası ile verip, hata kaynaklarını ve gidermeyollarını tartışabilecek;
- Seçilen bir analiz yönteminin uygun olup olmadığını yorumlayabilecek;
- Alınan deneysel ölçümlerin kalitesini tartışabilecek;
- Birden fazla analiz sonucunun belli güven seviyesinde birbirinden farklılığını veya analizde sapmaya neden olup olmadığını değerlendirebilecek;
- Analiz sonuçlarını yöntem validasyonu ile değerlendirebilecek ve kemometri konusunda gerekli

bilgi ve becerilere sahip olacaksınız.

Anahtar Kavramlar

- Hata
- Kesinlik
- Validasyon
- Kemometri
- Doğruluk
- Güvenilirlik
- Kalibrasyon

İçerik Haritası

Analitik Kimya → Kimyasal Analizin Dili: Analitik Verilerde İstatistiksel Değerlendirme

- GİRİŞ
- ÖNEMLİ KAVRAMLAR
- KİMYASAL ANALİZDE HATA ÇEŞİTLERİ
- GÜVEN ARALIKLARI
- İSTATİSTİKİ TESTLERLE İKİ BÜYÜKLÜĞÜN KARŞILAŞTIRILMASI
- BÜYÜK HATALARIN BELİRLENMESİ (Q Testi)
- ANALİTİK YÖNTEM SEÇİMİ
- ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRME VE VALİDASYON
- KEMOMETRİ

Kimyasal Analizin Dili: Analitik Verilerde İstatistiksel Değerlendirme

GİRİŞ

Renk körü olan bir araştırıcının kırmızıya doğru beklenen renk değişiminin gözlendiği bir titrasyon çalışması güvenilir midir?

DİKKAT

Her kimyasal analiz, **hata** ve belirsizlik içerir. Bu hataların kaynağı analizci, analiz yöntemi, kullanılan **ölçüm** aletleri veya cihazlar olabilmektedir. Bu hataları gidermek ve analizi iyileştirmek için, yapılan herhangi bir analizde hataları en aza indirerek, hataların büyüklüklerini kabul edilebilir bir **doğruluk**la hesaplamak ve bu sonuçlara ne kadar güvenileceğini bilmek gerekir. Kalitesi bilinmeyen bir mal nasıl satın alınamazsa, kalitesi bilinmeyen bir verinin de hiçbir anlamı yoktur. Bu nedenle analiz sonuçları, hatasıyla birlikte verilmelidir. Herhangi bir analize başlamadan önce sonuçlarda kabul edilebilecek en büyük hatanın ne kadar olması gerektiği düşünülüp ona göre deneysel çalışma planlanmalıdır. Unutmayınız ki gereğinden fazla güvenilir veri elde etmek zaman, maliyet ve cihaz israfı demektir.

Hata: Gerçek veya doğru olarak kabul edilen değerden sapmadır.

Ölçüm: Fiziksel veya kimyasal büyüklüğün deneysel yolla belirlenmesidir.

Doğruluk: Ölçüm sonuçlarının gerçek veya gerçek olarak kabul edilen değerden olan farkıdır.

ÖNEMLİ KAVRAMLAR

Ortalama ve Ortanca

Ortalama veya aritmetik ortalama ($\overline{\chi}$), tekrarlanan ölçümlerin toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen büyüklüktür:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} \qquad \text{(Eşitlik 2.1.)}$$

Ortalama: Tekrarlanan ölçümlerin toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen büyüklüktür.

X_i, tekrarlanan N ölçümden oluşan gruptaki her bir ölçüm değeridir.

Ortanca, tekrarlanan veriler büyükten küçüğe ya da küçükten büyüğe doğru sıralandığında ortada kalan değerdir. Verilerin sayısı çift ise, ortada kalan iki verinin ortalaması ortanca olarak kabul edilir.

Ortanca: Tekrarlanan veriler büyükten küçüğe ya da küçükten büyüğe doğru sıralandığında ortada kalan değerdir.

ÖRNEK 2.1

İnsan sağlığı açısından yorgunluk giderici ve merkezi sinir sistemi için uyarıcı olarak görev yapan kafeinin Türk çayında tayini için, aynı çay numunesi 8 kez analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 2.1.'deki gibidir. Bu veriler için ortalama ve ortancayı hesaplayınız.

Çizelge 2.1 *Türk çayı numunesindeki kafein miktarları*

Kafein miktarı (mg/g çay)	22,2	23,2	21,9	22,2	21,5	23,2	21,2	21,9

Çözüm:

$$\text{Ortalama} = \overline{X} = \frac{22{,}2 + 23{,}2 + 21{,}9 + 22{,}2 + 21{,}5 + 23{,}2 + 21{,}2 + 21{,}9}{8}$$

$$= 22{,}16 \approx 22{,}2 \text{ mg kafein/g çay}$$

Veri grubunda çift sayıda veri bulunduğu için ortanca ortadaki iki sayının ortalamasına eşittir.

$$\text{Ortanca} = \frac{22{,}2 + 21{,}9}{2} = 22{,}05 \approx 22{,}0 \text{ mg kafein/g çay}$$

Doğruluk

Doğruluk, tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların gerçek değerine veya gerçek olarak kabul edilen değerine olan yakınlığını ifade eder. Doğruluğun ölçüsü mutlak hata ve bağıl hatadır.

Mutlak Hata

Mutlak hata, deneysel sonuçların ($X_{ölçülen}$) gerçek değerden ($X_{gerçek}$) olan farkıdır.

$$\text{Mutlak hata} = X_{ölçülen} - X_{gerçek} \qquad \text{(Eşitlik 2.2.)}$$

Mutlak hata pozitif (+) veya negatif (-) işaret alabilir. Eğer ölçülen değer gerçek değerden büyükse (+) hata veya tersi durumunda (-) hata yapılmış demektir.

Bağıl Hata

Bağıl hata, mutlak hatanın gerçek değere bölünmesiyle elde edilir. Bağıl hata, sonuçların büyüklüğüne göre yüzde, binde veya milyonda cinsinden verilir.

$$\text{Bağıl hata} = \frac{\text{mutlak hata}}{X_{gerçek}} = \frac{X_{ölçülen} - X_{gerçek}}{X_{gerçek}} \qquad \text{(Eşitlik 2.3.)}$$

$$\%\text{ Bağıl hata} = \frac{X_{ölçülen} - X_{gerçek}}{X_{gerçek}} \times 100 \qquad \text{(Eşitlik 2.4.)}$$

Kesinlik

Kesinlik, tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder. Kesinliğin tekrarlanabilirliğin ölçüsü olduğunu unutmayınız.

Kesinlik: Tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder.

Kesinliği ifade etmenin üç yolu vardır: Standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı. Bu üç kavram bu ünitede ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Doğruluğun karşılaştırma değerinin teorik değer (gerçek değer), kesinliğin karşılaştırma değerinin ise ortalama değer olduğunu unutmayınız.

DİKKAT

Doğruluk ve kesinlik kavramlarını daha iyi anlayabilmek için Şekil 2.1'de verilen örnek olayı inceleyelim:

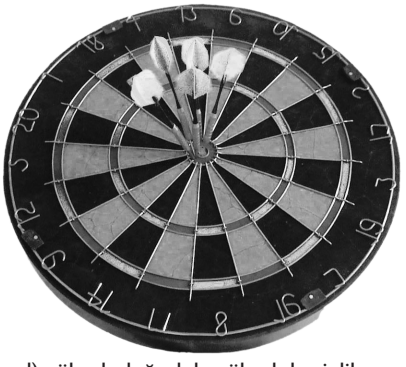
Şekil 2.1

Dart oyunu oynayan 4 kişinin 5 atış sonucu

a) düşük doğruluk, düşük kesinlik

b) düşük doğruluk, yüksek kesinlik

c) yüksek doğruluk, düşük kesinlik



d) yüksek doğruluk, yüksek kesinlik

Okların analiz sonuçlarını, dart tahtasının en ortasındaki küçük dairenin gerçek değeri temsil etmesinden hareketle bu dört durumu tartışalım:

a) Atıcının okları hedefe ulaşmamakta ve geniş bir aralığa dağılmaktadır. Yani atışlar için doğruluk ve kesinlik (tekrarlanabilirlik) kötüdür.
b) Atıcının okları hedeften uzakta (düşük doğruluk), fakat oklar birbirine yakın (yüksek kesinlik) görülmektedir.
c) Atıcının oklarının ortalama değeri hedefe yakın (yüksek doğruluk), fakat oklar birbirinden uzaktadır (düşük kesinlik).
d) Hem atıcının oklarının ortalama değeri hedefe yakın (yüksek doğruluk) hem de oklar birbirine yakındır (yüksek kesinlik).

SIRA SİZDE 1

Siz de Şekil 2.1'deki a, b, c ve d seçeneklerine uygun olarak dart tahtasına atılmış 5'er farklı atış örneği çizer misiniz?

KİTAP

Bu ünitede anlatılan konuları pekiştirmek için "Analitik Kimya, Temel İlkeler" adlı kitaptaki bölüm 5, bölüm 6 ve bölüm 7'yi gözden geçirip bu bölümlerde bulunan çözülmüş örnek soruları inceleyebilirsiniz (Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., çeviri editörleri Kılıç, E., Yılmaz, H., Türkiye: Bilim Yayıncılık, 2004).

Bir kimyasal analizdeki hataları anlayabilmek için hata kaynaklarını bilmek gereklidir.

KİMYASAL ANALİZDE HATA ÇEŞİTLERİ

Hatalar sistematik (belirli), belirsiz (rastgele) hatalar ve büyük (kaba) hatalar olmak üzere üç başlıkta incelenebilir. Bir kimyasal analizin hatası bu üç hatanın toplamıdır.

Büyük (kaba) hata: Bir analizdeki diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren sapan değerlerin elde edilmesiyle oluşan hatadır.

Sapan değer: Bir analizde diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren değerdir.

Büyük (Kaba) Hata

Büyük (kaba) hata, bir analizdeki diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren **sapan değerlerin** elde edilmesiyle oluşan hatadır. Büyük (kaba) hatalar, sonuçların yüksek (pozitif hata) veya düşük çıkmasına (negatif hata) neden olabilirler. Büyük hataların nasıl belirleneceği bu ünitede daha sonra ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Sistematik (belirli) hatalar: Kaynağı bilinen ve giderilebilen hatalardır. Sonuçların doğruluğuna etki ederler.

Sistematik (Belirli) Hata

Sistematik (belirli) hatalar, kaynağı bilinen ve giderilebilen hatalardır. Aynı yolla ölçüm alındığında verilerin hepsinin büyük veya küçük çıkmasına neden olan hatalardır. Sonuçların doğruluğuna etki ederler.

DİKKAT

Sistematik (belirli) hatalar; analizciden, kullanılan ölçüm aleti/cihaz veya yöntemlerden kaynaklanır.

Sistematik hatalar; alet hataları, analizci (kişisel) hataları ve yöntem hataları olarak üç başlıkta incelenebilir:

Alet hataları, doğrudan aletten kaynaklanan ve dış etkenlerin alet üzerindeki etkilerinden kaynaklanan hatalardır. Örneğin büret ve pipetin derecelendirme hatalarından, aletlerin elektronik devre hatalarından, gürültü sinyalleri, voltaj değişiklikleri veya sıcaklık farkları gibi nedenlerden veya aletlerin kalibrasyon hatalarından kaynaklanabilir. Bu tür hatalar uygun standartlarla aletlerin ayarlanması (kalibrasyonu) yoluyla giderilebilir.

Analizci (kişisel) hataları, deney yapan kişi kaynaklı hatalardır. Hatalı büret veya pipet okuma, renk değişimini gözleme sırasında yapılan hatalar, sayısal okumalarda yapılan hatalar, deney sırasında analizci tarafından kayıt altına alınmayan veri ve hesaplamalar, dikkatsizlik bu tip hata kaynaklarına örnektir. Genel olarak bu tip hatalara bu ünitenin girişinde sorduğumuz dikkat sorusunda olduğu gibi renk körlüğü, göz bozukluğu gibi fiziksel kusurlar ve önyargı kaynaklı hatalar da diyebiliriz. Günümüzde kullanılan bilgisayarlı cihazlarla bu hata tipi azaltılmıştır.

Yöntem hataları, belirlenmesi ve düzeltilmesi en zor hata tipidir. Örneğin titrimetrik analizde reaksiyonun tamamlanmaması, yan reaksiyonların oluşumu, uygun olmayan indikator seçimi nedeniyle dönüm noktasının doğru olarak be-

lirlenememesi, gravimetrik analizde tam çökme sağlanamaması, çökeleklerin çözünmesi, birlikte çökme hataları gibi *sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri kaynaklı hatalardır.*

Yöntem hatalarının tespit edilmesi için standart numunelerin analizi, bağımsız analiz ve tanık tayinler yapılabilir.

Standart numune analizi, derişimleri tam olarak bilinen bir veya daha fazla analit içeren **standart referans madde** analiz edilerek yapılır. Standart referans madde (SRM) piyasadan satın alınabileceği gibi laboratuvarda yapay olarak da hazırlanabilir. Ancak yapay olarak hazırlanan standart numuneler beklenmedik bozucu etkileri tespit etmekte çok gerçekçi sonuç vermeyebilir.

Standart referans madde (SRM): Uluslararası kuruluş olan "National Institute of Standards and Technology (NIST)" tarafından hazırlanan ve satılan, bir veya daha fazla analitin belirtilen derişimlerde olduğunun belgelenmiş olduğu maddelerdir.

Bağımsız analizler, standart referans madde bulunamadığında kullanılan, analitik yönteme ek olarak analizin ikinci güvenilir bir yöntemle analiz edilmesidir. Seçilen bağımsız analiz yönteminin mevcut kullanılan yöntemden mümkün olduğunca farklı olması önerilir. Bu iki yöntemle elde edilen analiz sonuçları arasındaki farkın belirli hata mı yoksa belirsiz hata kaynaklı mı olduğu bu bölümde anlatılacak olan istatistiki yöntemlerle belirlenebilir.

Tanık tayinler, seçilen yöntemle yapılan tayine ek olarak tayinde kullanılan bütün reaktif ve çözücülerin ilave edildiği ancak analitin eklenmediği ortamda yapılır. Analit dışında numunede bulunan tüm maddelere numune matriksi denir. Tanık tayindeki numune matriksinin seçilen yöntemdeki numune matriksine benzemesi için tanık tayindeki bütün analiz basamaklarının seçilen analiz yöntemi ile aynı olması gerekmektedir. Bu iki yolla elde edilen analiz sonuçları yine istatistiki **yöntemler** kullanılarak karşılaştırılır ve hatanın sistematik hata kaynaklı olup olmadığı tespit edilir.

Yöntem: Herhangi bir matriks ortamında analitin tayini için numunenin analizlenme yoludur.

Sistematik hataların analitik sonuçlar üzerine etkisi, **sabit** veya **orantılı hatalar** şeklinde ortaya çıkar. Sabit hatalarda numune miktarı azaldıkça hata daha da önemli olur. Örneğin bir çökeleğin her seferinde yıkama ile aynı miktarda çökelek kaybı olduğu düşünüldüğünde, büyük miktardaki çökelek yıkanması sırasındaki kayıp önemsiz, ancak çökelek miktarı azaldıkça aynı miktardaki çökelek kaybı daha da önemli olur. Orantılı hatalarda, hatanın büyüklüğü genellikle bozucu etki yapan türün numunedeki yüzdesine bağlı olacağından, orantılı hatalar numune miktarı arttıkça oransal olarak artar. Bu nedenle de numune miktarından bağımsızdır.

Sabit hata: Bağıl büyüklüğü analiz edilen numune miktarı azaldıkça artan hatadır.

Orantılı hata: Büyüklüğü analiz edilen numune miktarına bağlı olan hatadır.

Belirsiz (Rastgele) Hata

Belirsiz (rastgele) hatalar, kaynağı bilinemeyen ve giderilemeyen hatalardır. Bu hatalar ölçümün kesinliğine etki ederler. Aynı numune için tamamen aynı yolla elde edilen bir dizi ölçüm sonucu bu ölçümlerle karşılaşılma sıklığına göre grafiğe alınırsa; belli bir değerin etrafında pozitif ve negatif yönde simetrik olarak dağılan ve **histogram** olarak isimlendirilen bir eğri elde edilir (Örnek 2.2.'yi inceleyiniz).

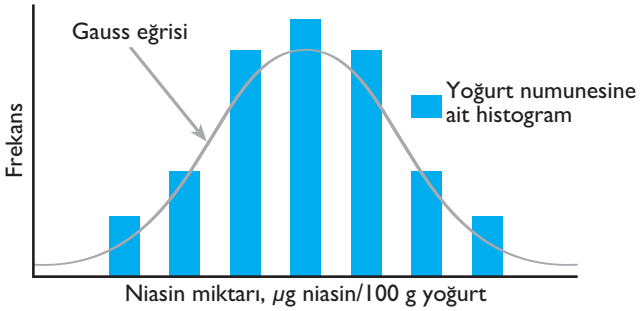
ÖRNEK 2.2

Laboratuvarda çalışan öğrenciler, kapiler elektroforez cihazı ile aynı yoğurt numunesinin içerdiği niasin (vücutta kendiliğinden üretilmeyen, mutlaka dışarıdan alınması gereken suda çözünen vitamindir) miktarını tayin etmişler ve herbir öğrenci bulduğu miktarları, 100 g yoğurtta bulunan mikrogram (μg) niasin olarak laboratuvar defterine not etmiştir. Bu miktarlar, bu miktarlara rastlanma sıklıklarına (frekans) karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.2.'deki histogram eğri elde edilmiştir. Bu sonuçlara ait ortalama değerin 50,03 olarak hesaplandığı da verilmektedir. Şekil 2.2.'de çizgi ile gösterilen eğri ise, veri takımı ile aynı ortalama ve stan-

dart sapmaya sahip sonsuz sayıdaki deneme için (popülasyon) normal dağılım (gauss) eğrisidir. Normal dağılım eğrisinin maksimum frekans gösterdiği rakam (popülasyon ortalaması, yaklaşık 50,15) deneysel ortalama (örneklem ortalaması, 50,03) değerine çok yakındır. Artan analiz sayısıyla, histogramın çizgi ile verilen eğri şekline daha da benzeyeceğini kabul edebilirsiniz.

Şekil 2.2

30 öğrenci tarafından analizlenen yoğurt numunesindeki niasin miktar sonuçları.



DİKKAT

Belirsiz (rastgele) hatalar ölçümün kesinliğine etki ederler.

Belirsiz (rastgele) hatalar: Kaynağı bilinemeyen ve giderilemeyen hatalardır.

Histogram: Ölçülen değerleri belli aralıkta gruplandırarak X eksenine ve bu aralıkta gözlenen büyüklükleri Y eksenine alarak çizilen çubuk şeklindeki grafiksel gösterimdir.

Ölçüm sayısı arttıkça örnekleme ait bu eğriler *gauss (normal hata) eğrisi* denilen, verilerin sonsuz veri dizisinin ortalaması etrafında simetrik dağılım gösterdiği eğriye benzer. Bu nedenle, herhangi bir deneysel çalışmada yapılan belirsiz hataları değerlendirirken analitik sonuçların gauss eğrisine uyduğunu, yapılan kimyasal analiz sonuçlarının sonsuz sayıda tekrarlanan analiz sonuçlarının bir kesiti olduğunu kabul ederiz. Ancak yapılan analizdeki veri sayısı arttıkça bu kabulümüzden gelecek hatanın azaldığını unutmamalıyız.

Bu konuyu daha iyi anlayabilmek için öncelikle bazı istatistiki terimleri kimyacıların anlayacağı şekilde ifade etmeliyiz.

SIRA SİZDE 2

Analitik kimya laboratuvarında yaptığınız analizde kullandığınız yönteminizin sizin analiziniz için uygun olup olmadığını nasıl anlarsınız?

Örneklem ve Popülasyon

Örneklem: Kimyasal analizde tayin edilen numuneye karşılık gelir.

Popülasyon: Sonsuz sayıdaki veri gibi düşünülebilir.

Örneklem, analizde tayin edilen numune ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Yani analitik numunenin istatistikteki örneklemi ifade ettiğini düşününüz.

Popülasyon, sonsuz sayıdaki veri gibi düşünülebilir. Gerçekte istatistiki kurallar popülasyon için geçerlidir. Ancak sonsuz sayıda deney yapamayacağımıza göre bu kuralları örneklemlere uygulayabilmek için deneysel verilerimizin (örneklem) popülasyonu temsil ettiğini kabul etmekteyiz. Deneysel sonuçlarımıza ait belirsiz hatanın belirsizlik içermesi nedeniyle sonuçlarımızı olasılığıyla birlikte veririz.

Örneğin bir bisküvi fabrikasında aynı bantta günde binlerce paket üretilen aynı bisküvinin popülasyonu, bu banttan alınan birkaç paket bisküvinin de örneklemi temsil ettiğini düşünelim. Binlerce paket bisküvinin hergün yağ analizlerinin yapılması mümkün olmayabilir. Ancak aynı banttan seçilen birkaç paket bisküvi rahatlıkla analizlenebilir. Bu durumda, analizlenen birkaç paket bisküvinin (örneklemin), o banttaki bütün büskivileri (popülasyonu) temsil ettiğini kabul etmekteyiz.

Popülasyon ortalaması (μ), çok sayıda ölçümün toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen büyüklüktür:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} \qquad \text{(Eşitlik 2.5.)}$$

X_i, tekrarlanan N ölçümden oluşan gruptaki her bir ölçüm değeridir. N sayısı sonsuza yaklaştıkça analiz sonuçlarının ortalaması (örneklem ortalaması, $\overline{\chi}$), popülasyon ortalamasına (μ)'ye yaklaşır. Sistematik hata yokluğunda popülasyon ortalaması (μ), ölçülen büyüklüğün gerçek değerinin ortalaması ($\overline{\chi}$) olarak alınabilir. Pratikte ölçüm sayısı (N) 20-30 ise bu kabul yapılır.

Popülasyon ortalaması (μ): Çok sayıda ölçüm toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen büyüklüktür.

Sistematik hata yokluğunda popülasyon ortalaması (μ), ölçülen büyüklüğün gerçek değerinin ortalaması ($\overline{\chi}$) olarak alınabilir. DİKKAT

$N \to \infty$ 'a giderken, $\overline{\chi} \to \mu$ 'ye ve $s \to \sigma$ 'ya yaklaşır. DİKKAT

Popülasyonun standart sapması (σ) ve varyansı (σ^2), popülasyonun kesinliğini ifade eder. Popülasyonun standart sapması, popülasyondaki herbir değerin ortalamadan olan farklarının karelerinin toplamının ölçüm sayısına oranının karekökü dür:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\chi_i - \mu)^2}{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.6.)}$$

Popülasyonun varyansı; Popülasyon standart sapmasının karesidir.

$$\sigma^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\chi_i - \mu)^2}{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.7.)}$$

Popülasyonun standart sapması (σ) ve varyansı (σ^2), popülasyonun kesinliğini ifade eder. DİKKAT

Gauss veya normal dağılım eğrisi için eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$y = \frac{e^{-(\chi-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad \text{(Eşitlik 2.8.)}$$

Bağıl rastlanma sıklığı (frekans), popülasyondaki ölçüm değerine (χ_i) karşı grafiğe geçirilirse, bütün eğriler standart sapmasına bağlı olmaksızın aynı Gauss eğrisini verir (Şekil 2.3.). Bu eğrideki belirli sınırlar arasındaki veri kesri, bu sınırlar arasındaki eğrinin altında kalan alandan bulunabilir. Şekilden 2.3.'den görüldüğü gibi (μ±1σ) aralığındaki veriler, toplam verilerin % 68,2'sini (%34,1 + %34,1 = %68,2); (μ±2σ) aralığındaki veriler toplam verilerin % 95,4'ünü (%13,6 + %34,1 + %13,6 + %34,1 = %95,4); (μ±3σ) aralığındaki veriler ise toplam verilerin % 99,8'sini (%0,1 + %2,1 + %13,6 + %34,1 + %34,1 + %13,6 + %2,1 + %0,1 = %95,4) oluşturmaktadır.

Popülasyon ortalaması aşağıdaki eşitlikle verilir:

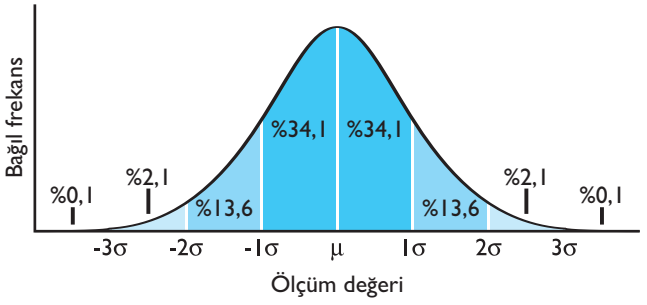
$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N}$$

Popülasyon standart sapması (σ) aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\chi_i - \mu)^2}{N}}$$

Şekil 2.3

Gauss (normal) hata eğrisi, x_i ; popülasyonda çok sayıda tekrar edilen ölçüm değeridir.



Örneklem standart sapması: (s) aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Örneklem standart sapması (s) ve varyansı (s^2), sınırlı sayıdaki verinin standart sapması (s) aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \qquad \text{(Eşitlik 2.9.)}$$

Serbestlik derecesi: Veri takımının tekrarlanabilirliğin ölçüsünü veren bağımsız değerlerin sayısıdır.

$\bar{x}$ az sayıdaki herbir x_i verisinin aritmetik ortalaması, (N-1) ise **serbestlik derecesidir.**

Örneklem standart sapması ve varyans ölçümlerin kesinliği konusunda fikir verir.

Yüzde bağıl standart sapma (%BSS) veya varyasyon katsayısı (VK) aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\%\text{BSS (VK)} = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) x100$$

Yüzde bağıl standart sapma (%BSS) veya varyasyon katsayısı (VK) da ölçümlerin kesinliğini ifade etmekte kullanılır.

$$\%\text{BSS (VK)} = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) x100 \qquad \text{(Eşitlik 2.10.)}$$

DİKKAT

Yüzde bağıl standart sapma (%BSS) ve varyasyon katsayısı (VK) aynı anlamdadır.

Yayılma: Ölçüm grubundaki en küçük değer ile en büyük değer arasındaki farktır.

Yayılma veya aralık (w) da, ölçüm grubunun kesinliğini ifade etmekte kullanılır. **Yayılma,** ölçüm grubundaki en küçük değer ile en büyük değer arasındaki farktır.

Ortalamanın standart hatası (s_{ort}): Ölçüm grubunun standart sapmasının gruptaki veri sayısının karekökü bölümüdür.

Ortalamanın standart hatası da ölçümlerin kesinliğini belirtmede kullanılır:

$$s_{ort} = \frac{s}{\sqrt{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.11.)}$$

Ortalamanın standart hatası (s_{ort}), ölçüm grubunun standart sapmasının gruptaki veri sayısının karekökü bölümüdür.

Birleşik standart sapma: Herbir s değerinin ağırlıklı ortalamasıdır.

Birleşik standart sapma: Standart sapmanın (s) güvenilirliğini arttırmak için, eğer yapılabiliyorsa ölçüm sayısı arttırılabilir ya da farklı zamanlarda ölçümler yapılabilir. Farklı zamanlarda alınan ölçümlerin herbirinin ayrı takımı oluşturduğu düşünülerek veri birleştirmesi yapılabilir. Birleşik standart sapma ($s_{birleşik}$) için eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$s_{birleşik} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \ldots}{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots - N_t}} \qquad \text{(Eşitlik 2.12.)}$$

Burada; N_1, N_2, N_3 sırasıyla 1., 2., ve 3. veri takımındaki veri sayısı; χ_i, χ_j, χ_k sırasıyla i, j ve k veri takımındaki herbir X değeridir. N_t ise birleştirilen toplam veri takım sayısıdır.

Hesaplanan Sonuçların Standart Sapması

Standart sapmaları bilinen birden fazla deneysel veriden matematiksel işlem yapılarak sonucun elde edildiği durumlarda sonucun standart sapması, matematiksel işlem tipine göre verilerin standart sapmasından hesaplanabilir. Sonuçların standart sapmalarıyla ilgili kurallar Çizelge 2.2.'de görülmektedir.

Çizelge 2.2 *Matematiksel işlemlerde sonuçların standart sapması*

İşlem tipi	Örnek	Sonucun standart sapması
Toplama ve çıkarma	Y = A - B + C	$s_Y = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2}$
Çarpma ve bölme	Y = A x B / C	$\frac{s_Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2}$
Logaritma	Y = log A	$s_Y = \frac{1}{2{,}303}\frac{s_A}{A}$
Doğal logaritma	Y = lnA	$s_Y = \frac{s_A}{A}$
Antilogaritma	Y = antilog A	$\frac{s_Y}{Y} = 2{,}303 s_A$
Üs alma	$Y = A^R$	$\frac{s_Y}{Y} = R\frac{s_A}{A}$

Burada, A, B, ve C rakamlarının standart sapmaları sırasıyla s_A, s_B ve s_C'dir. Y negatif sayı ise, s_Y/Y değerleri mutlak değerlerdir.

GÜVEN ARALIKLARI

Analizlerimizde gerçek ortalamayı (μ) ölçmek mümkün olmayacağı için, sonuçlarımızı, belli olasılıkta **(güven seviyesinde)**, gerçek ortalamayı (popülasyon ortalamasını) (μ) da içine alacak şekilde, sınırlı sayıdaki ölçümden elde edilen deneysel ortalamayı (örneklem ortalaması, $\overline{\chi}$) merkez alacak şekilde bir aralık olarak veririz. İşte bu aralığa **güven aralığı** (GA) denir. Bu aralığın sınır değerleri de **güven sınırları** (GS) olarak bilinir.

Güven aralığı (GA): Gerçek ortalamanın (μ), belirli olasılıkta, deneysel ortalama ($\overline{\chi}$) etrafında dağıldığı aralıktır.

Güven sınırları (GS): Güven aralığının sınır değerleridir.

Güven seviyesi: Gerçek ortalamanın (μ), deneysel ortalama ($\overline{\chi}$) etrafındaki aralıkta bulunma olasılığıdır.

s Değeri, σ Değerine Yakın Olduğunda veya σ Biliniyorsa Güven Aralığı

σ değeri biliniyorsa veya s, σ 'nın iyi bir yaklaşımı ise, popülasyon (gerçek) ortalamasını da içine alacak şekilde ölçümlerin güven aralığı,

Eğer tek ölçüm alınmışsa

$$GA = \chi \pm z\sigma \qquad \text{(Eşitlik 2.13.)}$$

$$GS = \pm z\sigma \qquad \text{(Eşitlik 2.14.)}$$

Birden fazla ölçüm alınmışsa

$$GA = \overline{\chi} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.15.)}$$

$$GS = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.16.)}$$

N ölçümün deneysel ortalaması ($\bar{\chi}$), z ise belli güven seviyesindeki sabittir. z değerleri Çizelge 2.3.'de verilmektedir.

Çizelge 2.3
z değerleri

Güven seviyesi, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,28
90	1,64
95	1,96
99	2,58

σ Değeri Bilinmediğinde Güven Aralığı

Sınırlı sayıda analiz yapılmışsa, küçük veri takımından hesaplanan σ oldukça belirsiz olacağından σ yerine s, z yerine başka bir istatistiki parametre olan t kullanılarak güven aralığı aşağıdaki eşitliklerle verilir:

Tek ölçüm alınmışsa

$$GA = \chi \pm ts \quad \text{(Eşitlik 2.17.)}$$

$$GS = \pm ts \quad \text{(Eşitlik 2.18.)}$$

Birden fazla ölçüm alınmışsa

$$GA = \bar{\chi} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad \text{(Eşitlik 2.19.)}$$

$$GS = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad \text{(Eşitlik 2.20.)}$$

t değerleri Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4
Farklı güven seviyelerindeki t değerleri

Serbestlik derecesi	%80	%90	%95	%99
1	3,08	6,31	12,7	63,7
2	1,89	2,92	4,30	9,92
3	1,64	2,35	3,18	5,84
4	1,53	2,13	2,78	4,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,71
7	1,42	1,90	2,36	3,50
8	1,40	1,86	2,31	3,36
9	1,38	1,83	2,26	3,25
10	1,37	1,81	2,23	3,17
15	1,34	1,75	2,13	2,95
20	1,32	1,73	2,09	2,84
∞	1,28	1,64	1,96	2,58

Örnek 2.3. Çizelge 2.1.'deki veriler için %95 güven seviyesinde güven aralığını hesaplayınız.

Çizelge 2.1.'deki 8 ölçümün (N=8) ortalaması ($\bar{\chi}$) 22,2 olarak hesaplanmıştır. Sınırlı sayıda analiz yapıldığı için s ve t parametrelerine ihtiyaç vardır. Ölçüm sonuçlarının standart sapması (s), Eşitlik 2.12. yardımıyla hesaplanır.

Numune	Kafein miktarı, mg/g (χ_i)	Ortalama kafein, mg/g ($\bar{\chi}$)	Ortalamadan sapmalarının kareleri, $(\chi_i - \bar{\chi})^2$
1	22,2	22,2	$(22,2-22,2)^2=0$
2	23,2		$(23,2-22,2)^2=1$
3	21,9		$(21,9-22,2)^2=0,09$
4	22,2		$(22,2-22,2)^2=0$
5	21,5		$(21,5-22,2)^2=0,49$
6	23,2		$(23,2-22,2)^2=1$
7	21,2		$(21,2-22,2)^2=1$
8	21,9		$+ (21,9-22,2)^2=0,09$
Ölçüm sayısı (N)=8	**Ortalamadan sapmaların kareleri toplamı=**		**3,67**

$$s = \sqrt{\frac{3,67}{8-1}} = 0,72 \text{ mg/g kafein}$$

Güven aralığı; Eşitlik 2.19. yardımıyla ve çizelgeden bulunan t değeri (%95 güven seviyesi ve serbestlik derecesi: 8 - 1 = 7 için t = 2,36) kullanılarak;

GA=$22,2 \pm \frac{2,36x0,72}{\sqrt{8}} = 22,2 \pm 0,6$ olarak hesaplanır. Ölçüm sonuçlarımız 21,6 ile 22,8 değerleri aralığındadır diyebiliriz.

SIRA SİZDE 3

Önceki tecrübelere dayanarak s → σ = 0,72 mg/g kafein olduğunu varsayarsak, aynı ortalamanın % 95 güven seviyesindeki güven aralığını hesaplayınız. Hesapladığınız güven aralığını Örnek 2.3. 'de bulunan güven aralığı ile karşılaştırınız. Hangi durumda daha geniş güven aralığı değerini beklersiniz? Neden?

İSTATİSTİKİ TESTLERLE İKİ BÜYÜKLÜĞÜN KARŞILAŞTIRILMASI

Deneysel sonuçların, teorik modelden tahmin edilen sonuçlarla karşılaştırılıp gözlenen farklılığın analizdeki sistematik hatadan mı yoksa belirsiz hatadan mı kaynaklandığına karar vermek için bazı istatistiki testler uygulanır.

Popülasyon (Gerçek) Ortalaması (μ) ile Örneklem (Deneysel) Ortalamanın ($\bar{\chi}$) Karşılaştırılması

Analit konsantrasyonu tam olarak bilinen numune, kullanılan analitik yöntemle analiz edilerek bu yöntemin sistematik hatasının olup olmadığı anlaşılabilir. Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$(\bar{\chi} - \mu) > \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad \text{(Eşitlik 2.21.)}$$

ise deneysel ortalama ile popülasyon ortalaması arasındaki *farkın sistematik hatadan kaynaklandığı ve önemli olduğu* düşünülür.

Burada, $\bar{\chi}$ örneklem (deneysel) ortalaması, μ popülasyon (gerçek) ortalaması, t istatistiki parametre ve s ise örneklemin standart sapmasıdır.

İki Örneklem (Deneysel) Ortalamasının Karşılaştırılması (t testi)

Kimyasal analizde iki maddenin aynı olup olmadığını, iki analitik yöntemin aynı sonucu verip vermediğini veya iki analizcinin aynı yöntemi kullandığında aynı sonucu alıp almadıklarını, bir başka deyişle bu iki örneklem (deneysel) ortalamaları arasındaki farkın sistematik hata mı yoksa belirsiz hata mı kaynaklı olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Eğer

$$|\bar{\chi}_1 - \bar{\chi}_2| > ts_{birleşik}\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \qquad \text{(Eşitlik 2.22.)}$$

ise ortalamalar arasındaki *farkın önemli olduğu, belirli hata kaynaklı olduğu* söylenir. Burada $\bar{\chi}_1$ ve $\bar{\chi}_2$ sırasıyla N_1 ve N_2 kez tekrarlananan analize ait deneysel ortalamalardır. t, istatistiki parametre, $s_{birleşik}$ ise bu ünitede daha önce açıklanan birleşik standart sapmadır.

Ölçümlerin Kesinliklerinin Karşılaştırılması (F testi)

İki ölçüm yönteminin varyansları (s^2) karşılaştırılarak yöntemlerden birinin diğerinden daha kesin olup olmadığı veya iki yöntemin kesinlikleri arasındaki farkın belirli hatadan mı yoksa belirsiz hatadan mı geldiği söylenebilir.

$$F_{deneysel} = \frac{s_1^2}{s_2^2} < F_{kritik} \qquad \text{(Eşitlik 2.23.)}$$

ise karşılaştırılan bu *iki yöntemin kesinlikleri arasında fark olmadığı* veya *iki yöntemin kesinlikleri arasındaki farkın belirli hatadan kaynaklanmadığı* söylenebilir. F_{kritik} değerlerini Çizelge 2.5'den bulabilirsiniz.

DİKKAT

İki yöntemden birinin diğerinden daha kesin olup olmadığı karşılaştırılırken daha kesin olduğu varsayılan yöntemin varyansı daima paydaya, daha az kesin olan yöntemin varyansı ise paya yazılır.

DİKKAT

İki yöntemin kesinliği arasındaki farkın belirli hatadan kaynaklanıp kaynaklanmadığı karşılaştırılırken daha büyük varyans değeri daima paya yazılır.

Çizelge 2.5 *%95 güven seviyesi için F_{kritik} değerleri*

Serbestlik derecesi (payda)	Serbestlik derecesi (pay)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

BÜYÜK HATALARIN BELİRLENMESİ (Q Testi)

Bir analizde diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren, büyük hataya neden olan, sapan değerleri analiz verilerinde bırakmak veya çıkartmak (atmak) için şüpheli olan bu değerlere genellikle Q testi uygulanır. Büyük hataya sebep olacağı düşünülen şüpheli değer ($X_{şüpheli}$) ve ona rakamsal olarak en yakın değer ($X_{komşu}$) arasındaki farkın mutlak değerinin yayılmaya bölünmesiyle elde edilen değer ($Q_{deneysel}$), teorik değer olan Q_{kritik} değer ile karşılaştırılır:

$$Q_{deneysel} = \frac{|\chi_{şüpheli} - \chi_{komşu}|}{w} > Q_{kritik} \qquad \text{(Eşitlik 2.24.)}$$

ise *şüpheli değer atılır*. Q_{kritik} değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

DİKKAT

$$Q_{deneysel} = \frac{|\chi_{şüpheli} - \chi_{komşu}|}{w} > Q_{kritik}$$ **ise şüpheli değer atılır.**

Çizelge 2.6 *Q_{kritik} değerleri*

Ölçüm sayısı (N)	Q_{kritik} (güven seviyesi)		
	(%90)	(%95)	(%99)
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

SIRA SİZDE 4

Çizelge 2.1 'deki değerler arasında büyük hataya yol açan sapan değer ve/veya değerler var mıdır?

ANALİTİK YÖNTEM SEÇİMİ

Bir analizde kullanılacak yöntem, analizi yapacak kişi tarafından seçilir. Yöntem seçiminde aşağıdaki hususlara dikkat edilerek karar verilmelidir:

- Analiz için elde bulunan numune miktarı,
- Analizde hangi seviyede bir doğruluk derecesi ve kesinlik istendiği,
- Analizi yapılacak maddenin tayin edilebilme konsantrasyon aralığı,
- Analizi yapılacak maddenin içinde bulunduğu matriks, bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri,
- Analizi engelleyecek (bozucu etki yapan) bileşenler,
- Analizi yapılacak numune sayısı,
- Laboratuvar imkanları.

Ayrıca hız, kolaylık, numune başına maliyet de seçimde etkilidir.

ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRME VE VALİDASYON

Analitik kimya günümüzde birçok alandaki laboratuvarlarda uygulama alanı bulmuştur. Gıda, ilaç ve kozmetik gibi alanlarda analizi yapılacak gerçek numune ve numune matriksi çeşitliliği nedeniyle mevcut yöntemler ihtiyacımızı karşılamayabilir ya da mevcut yöntemleri matriksi farklı numunelere uygulayarak analiz yapmak için bu yöntemlerin **validasyonunun** yapılması gerekebilir. Yeni analiz yönteminin uygulanabilmesi için; sırasıyla geliştirilip, geliştirilen yöntemin yapılan analiz için geçerli olup olmadığı belirlenip (validasyon), **standardizasyonu** yapılmalıdır. Geliştirilen bu yöntemler Amerikan farmakopesi (USP), resmi analitik kimyacılar birliği (AOAC), gıda ve ilaç yönetimi (FDA) ve çevresel koruma ajansı (EPA) gibi dünyaca kabul gören çeşitli uluslararası kuruluşların yöntemleri ile karşılaştırılmalıdır. Burada uluslararası uyum konferansı (ICH) talimatları, USP talimatlarıyla birleştirilerek anlatılacaktır. Geliştirilen ve valide edilen yöntemin spektroskopik veya kromatografik yöntem oluşuna bağlı olarak yöntem validasyonu bazı farklılıklar gösterir.

Validasyon: Analitik işlemlerin araştırıcının gerçekleştirdiği analizdeki amacına uygun, kabul edilebilir olduğunu gösterme, doğrulama işlemidir.

Standardizasyon: Analit miktarı ve bu analitin seçilen yöntemde alınan sinyali arasında kalibrasyon grafiği oluşturularak ilişki kurma işlemidir.

Validasyon dört basamağı içerir:

1. Tüm donanımlar için cihaz validasyonu
2. Tüm yazılımlar için cihaz validasyonu
3. Yöntem validasyonu
4. Sistem Uygunluk Testleri (SUT).

Yöntem validasyonu aşağıdaki sekiz basamakla belirlenir.

1. Doğruluk
2. Kesinlik
3. Seçicilik
4. Gözlenebilme (teşhis) sınırı
5. Tayin Sınırı
6. Doğrusallık ve aralık
7. Sağlamlık, kararlılık
8. Tutarlılık

Doğruluk

Doğruluğun, ölçülen değerin gerçek değere olan yakınlığının ölçüsü olduğunu ve ilgili eşitlikleri hatırlayınız. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, bu yöntemin aşağıdaki yöntemlerle karşılaştırılmasıyla belirlenir:

- Analitin saf maddesinin çözeltisi referans olarak seçilen başka bir yöntemle tayin edilerek (t ve F testi kullanımı ile),
- Tanık tayin yapılarak,
- Analit içeren numuneye analitin saf maddesi (standardı) eklenerek (standart ekleme yöntemi ile).

Kesinlik

Kesinliğin, geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirliğinin ölçüsü olduğunu biliyoruz. Kesinlik sonuçları genellikle yüzde bağıl standart sapma (% BSS) ile ifade edilir. Kesinlik 3 basamakta belirlenir:

1. *Enjeksiyon tekrarlanabilirliği:* Numunede bulunan analit derişimini içine alacak aralıkta analit standardı çalışma ortamında en az 9 kez tayin edilerek veya aynı analit standardı en az 6 kez tayin edilir.
2. *Tekrarlanabilirlik (gün içi tekrar edilebilirlik):* Analit standardı çalışma ortamında gün içinde yeniden hazırlanarak en az 3 kez tayin edilir.

3. *Orta-kesinlik (günler arası tekrar edilebilirlik):* Analit çözeltisi standardı ardışık 3 gün taze ve çalışma ortamında hazırlanarak en az 3 kez tayin edilir.

Seçicilik

Seçicilik, numunede bulunan matriks ortamında analitin miktarının tam ve doğru olarak tayin edilebileceğini gösterir. Seçicilik aşağıda belirtilen yollarla belirlenir:

- Analit içeren ve içermeyen numuneler analizlenerek analit ile girişim yapma olasılığı bulunan maddeler belirlenir.
- Kromatografik yöntemlerde analitin en yakınındaki pikle olan ayırım gücü değerlerine bakılır.
- İncelenecek bileşiğe cevap verme yeteneğine sahip olan duyarlılığı yüksek bir dedektör kullanılır.

Seçicilik: Numunede bulunan matriks ortamında analitin miktarının tam ve doğru olarak tayin edilebileceğini gösterir.

Gözlenebilme (Teşhis) Sınırı

Gözlenebilme (teşhis) sınırı, analit sinyalinin gözlenebildiği fakat kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte analit tayin sınırları içerisine girmeyen en düşük derişimdir. Deneysel yolla **sinyal(S)/gürültü(G)** *oranı 3,3* olduğu analit derişimi gözlenebilme sınırı olarak kabul edilir. Hesapla aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur:

$$\text{Gözlenebilme (teşhis) sınırı} = \frac{3,3SS}{m} \qquad \text{(Eşitlik 2.25.)}$$

Burada: SS, kör (analit içermeyen) çözeltinin veya çok az derişimdeki analit çözeltisinin kalibrasyon grafiğindeki standart sapması; m, kullanılan kalibrasyon grafiğinin eğim değeridir. 3,3 katsayısı ise sinyal/gürültü oranını ifade etmektedir. Farklı uygulamalarda gözlenebilme sınırı, sinyal/gürültü oranının 3 olduğu derişim değeri olarak da karşımıza çıkabilmektedir. Sinyal ve gürültüyü kavramak için Şekil 2.4'ü inceleyiniz.

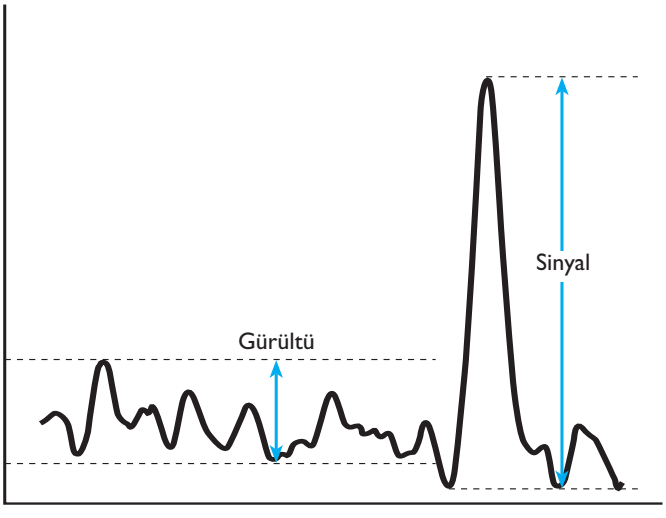
Gözlenebilme (teşhis) sınırı: Analit sinyalinin gözlenebildiği fakat kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte analit tayin sınırları içerisine girmeyen en düşük derişimdir.

Gürültü: Analit sinyallerinin gözlendiği her deneysel ölçümde gözlenen rastgele dalgalanma, istenmeyen sinyaldir.

Sinyal: Analit miktarı ile orantılı olarak değişen, analit ile ilgili bilgi taşıyan deneysel ölçümdür.

Şekil 2.4

Sinyal, gürültü



Tayin Sınırı

Tayin sınırı: Analitin kabul edilebilir düzeyde kesin ve doğru olarak miktarının tayin edilebileceği, doğrusallık sınırları içerisine girmeyen veya doğrusallığın en alt derişimini oluşturan, derişimdir.

Tayin sınırı, analitin kabul edilebilir düzeyde kesin ve doğru olarak miktarının tayin edilebileceği doğrusallık sınırları içerisine girmeyen veya doğrusallığın en alt derişimini oluşturan düzeyidir. Deneysel yolla *sinyal(S)/gürültü(G) oranı 10* olduğu analit derişimi tayin sınırı olarak kabul edilir. Hesapla aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur:

$$\text{Tayin Sınırı} = \frac{10SS}{m} \qquad \text{(Eşitlik 2.26.)}$$

SS ve m değerleri gözlenebilme sınırında kullanılan değerlerle aynıdır.

Doğrusallık ve Aralık

Doğrusallık: Analit standardının artan derişimine karşı aletin cevabı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmesidir.

Aralık: Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu alt ve üst derişimlerini içeren derişim aralığıdır.

Doğrusallık, analit standardının artan derişimine karşı aletin cevabı grafiğe geçirildiğinde bir doğru (kalibrasyon grafiği) elde edilmesi ve çizilen grafikte noktaların mümkün olduğunca doğru üzerinde olmasıdır. Doğrunun eğim (m), kesim ve korelasyon katsayısı (r) doğrusallığı veren parametrelerdir. r değerinin 1'e yakın olması gerekir. **Aralık,** kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu alt ve üst derişimlerini içeren derişim aralığıdır. Standartların derişimleri genellikle numunedeki analit derişimine yakın olmalıdır. Kalibrasyon grafiği konusu bu ünitenin ilerleyen kısımlarında ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Sağlamlık, Kararlılık

Sağlamlık, kararlılık; yöntemin parametrelerdeki ufak değişimlerden etkilenmeden kalabilme kapasitesidir. Bu parametreler organik çözücü yüzdesi, pH, iyonik güç, sıcaklık gibi faktörlerdir.

Tutarlılık

Tutarlılık, yöntemin gerçek kullanım koşulları altında tekrar edilebilirliğinin belirlenmesidir. % BSS ile ifade edilir. Bunun için çalışmanın:

- Aynı laboratuvarda farklı analizciler tarafından,
- Aynı laboratuvarda farklı cihazlar tarafından,
- Farklı laboratuvarlarda gerçekleştirilmesi,
- Reaktif ve çözücülerin markalarının değiştirilmesi gereklidir.

ICH (Uluslararası uyum konferansı) bunu yapılması kesin olarak zorunlu işlemler grubuna dahil etmemiştir.

DİKKAT

Hesaplama işlemlerinde ve/veya kalibrasyon grafiği çizimi, doğru denklemi değerleri için EXCEL paket programını kullanabilirsiniz.

KALİBRASYON

Yöntem kalibrasyonu: Ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir.

Kalibrasyon grafiği: Analitin miktarına bağlı olarak analiz yönteminde gözlenen fiziksel büyüklüğe ait sinyal değişiminin grafiksel gösterimidir.

Birçok analitik yöntem için kalibrasyon gerekir. **Yöntemin kalibrasyonu,** cihazdan ölçülen sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. Bu sayede numunede bulunan herhangi bir türün miktarı tayin edilebilir. En çok kullanılan üç yöntem:

1. Tek noktalı veya çok noktalı standardizasyon **(kalibrasyon grafiği)** yöntemi
2. Standart ekleme yöntemi
3. İç standart ekleme yöntemi'dir.

Tek Noktalı veya Çok Noktalı Standardizasyon (Kalibrasyon Grafiği) Yöntemi

Tek noktalı standardizasyon yönteminde derişimi kesin olarak bilinen tek bir standart çözelti cihaza verilir. Alınan sinyal ($S_{standart}$) ile analit derişimi (C_A) arasındaki matematiksel ilişki bulunur:

$$k = \frac{S_{standart}}{C_A}$$ Eşitlik (2.27.)

Burada k, analite göre farklılık gösteren sabittir. Bu ilişkiden faydalanılarak numunudeki analit sinyali ile karşılaştırılır. Böylece numunedeki analit derişimi bulunabilir. Ancak standardın derişiminin numunedeki analit derişimine yakın olması gerekir. Bu nedenle çok tercih edilen bir yöntem değildir.

Çok noktalı standardizasyon (kalibrasyon grafiği) yönteminde, derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti (genellikle 5 veya 7 farklı derişimdeki) artan derişimlerde cihaza verilerek sinyal ölçülür. Standart derişimine (C_A) karşı cihazdan alınan sinyaller ($S_{ölçülen}$) grafiğe geçirilir. Elde edilen bu doğruya kalibrasyon grafiği denir (Şekil 2.5). Numunede ölçülen analit sinyali, çizilen bu kalibrasyon grafiği yardımıyla (bu doğrunun doğru denklemi kullanılarak) derişime dönüştürülür (Şekil 2.5'de okla gösterilmiştir). Kalibrasyon grafiği idealde y eksenini 0 (sıfır) noktasında keser:

Tek noktalı standardizasyon: Analitin bilinen miktarını içeren tek bir standarda göre yapılan standardizasyon işlemidir.

Çok noktalı standardizasyon: Analitin bilinen miktarını içeren birden fazla standart (en az 5) kullanılarak yapılan standardizasyon işlemidir.

$$S_{ölçülen} = mC_A$$ (Eşitlik 2.28.)

Burada m kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin içinde bulunduğu numune ortamının (matriksin) analit çözeltisinin ortamına benzemesine bağlıdır. Bu tür etkilerde kalibrasyon grafiğinde y eksenini 0 (sıfır) noktasında kesmeyebilir, analit içermeyen çözelti (kör) de sinyal verir:

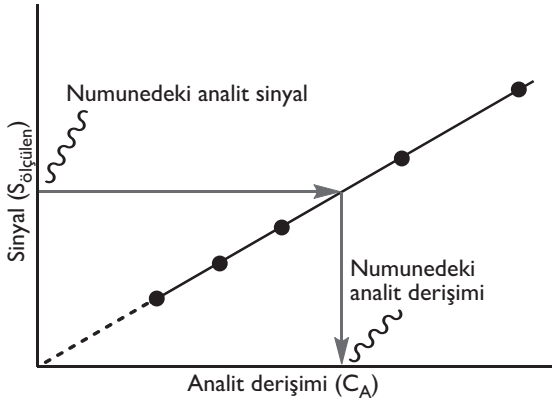
$$S_{ölçülen} = S_{kör} + mC_A$$ (Eşitlik 2.29.)

Burada $S_{kör}$, kör (tanık) için bulunan sinyaldir. Kalibrasyon grafiğinde noktaların y eksenini kestiği değerdir.

Numunede bulunan analitin miktarının çizilen kalibrasyon grafiği aralığında olması gerekir. DİKKAT

Şekil 2.5

Kalibrasyon grafiği (çok noktalı standardizasyon) örneği.

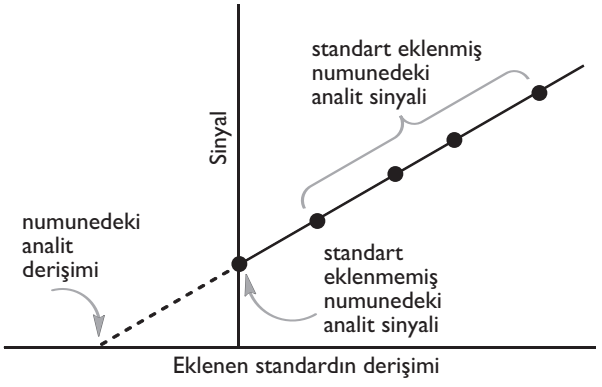


Standart Ekleme Yöntemi

Ortam (matriks) etkisinin olduğu karmaşık numunelerdeki matriks hatalarını azaltmak için tercih edilen bir yöntemdir. Aynı miktarda ayrı kaplara alınan numunelere, analitin artan derişimlerde standart çözeltisi ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bu çözeltilerin sinyalleri cihazla ölçülür. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğundan ortam yaklaşık olarak aynıdır. Cihazdan alınan sinyal eklenen standart hacmine (veya seyrelme dikkate alınarak derişime) karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun X eksenini kesim noktasından numunedeki analit derişimi hesaplanır. Şekil 2.6.'da Standart ekleme yöntemi için kalibrasyon grafiği örneğini inceleyebilirsiniz.

Şekil 2.6

Standart ekleme yöntemi için kalibrasyon grafiği örneği.



İç Standart Ekleme Yöntemi

İç standart: Bir analizde belirli miktarda numuneye, tanık çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına eklenen saf maddedir.

İç standart, bir analizde belirli miktarda numuneye, tanık çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına eklenen saf maddedir.

Çok noktalı standardizasyondan farkı herbir derişim seviyesindeki standart çözeltilere aynı derişimde iç standart eklenmesidir. Standart analit sinyalinin (S_{analit}) iç standart sinyaline ($S_{iç\ standart}$) oranı ($S_{analit}/S_{iç\ standart}$), analitin bilinen derişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilir. Numuneye de aynı miktarda iç standart eklenerek cihazdan alınan analit ve iç standart sinyal oranları ($S_{analit}/S_{iç\ standart}$) okunur. Grafikten bu noktaya karşılık gelen analit derişiminden numunedeki analit miktarı belirlenir.

İç standart uygun seçilmişse, bu yolla çizilen kalibrasyon sayesinde hem sistematik hem de belirsiz hatalar giderilebilir. İç standart olarak; numunede bulunmadığı bilinen, analiz ortamına bozucu etki yapmayan, analit ile aynı yerde sinyal vermeyen, güçlü sinyaller veren ve kimyasal özellikleriyle analite benzeyen maddeler seçilir.

SIRA SİZDE 5

Analitik laboratuvarında çalışan öğrenciler vitamin tabletlerindeki B2 vitaminin tayini için metot geliştirmişlerdir. Bu geliştirdikleri metotta B2 tayini için iç standart ekleme yöntemiyle kalibrasyonu, aşağıda derişimleri belirtilen B2 vitamin standartları ve iç standart (sabit derişimli, $2,06x10^{-5}$ M) kullanarak ve herbir tayini 3 kez tekrarlayarak yapmışlardır. Çizelgede herbir sütunda verilen rakamlar belirtilen derişimdeki kalibrasyon verileridir. Bu verileri kullanarak (EXCEL paket programı veya grafik kağıdı yardımıyla), B2 tableti numunesinin analizinde ($S_{analit}/S_{iç\ standart}$) oranı 1,40 olarak ölçüldüğüne göre a) kalibrasyon doğru denklemini veya kalibrasyon grafiğini gösteriniz; b) B2 tablet numunesindeki B2 miktarını hesaplayınız; c) kalibrasyon doğru denklemi verilerini kullanarak tayin sınırı ve gözlenebilme (teşhis) sınırını hesaplayınız.

B2 derişim ortalaması (C_{analit}) (M)	B2 sinyal ortalaması (S_{analit})	İç standart sinyal ortalaması ($S_{iç\ standart}$)
$2,08x10^{-5}$	583,90	3455,08
$3,12x10^{-5}$	1040,05	3033,70
$5,20x10^{-5}$	2071,75	2756,10
$6,76x10^{-5}$	2752,65	2668,40
$1,30x10^{-4}$	5150,95	2826,40

KİTAP

Analitik yöntem geliştirme ve validasyon konularını daha iyi anlayabilmek için "Validating Chromatographic Methods" adlı kitaba bakabilirsiniz (Bliesner, D. M., USA, John Wiley&Sons, Inc., 2006).

KEMOMETRİ

Son yıllarda; bilgisayar, yazılım, istatistik ve uygulamalı matematik alanlarındaki gelişmelerle birlikte, kimya alanında, özellikle de analitik kimyada kompleks sistemlerin ya da karmaşık analiz işlemlerinin çözümü için **kemometri** adı verilen yeni bir kimya disiplini doğmuştur. Kemometri, kimyasal verilerin işlenmesini sağlayan bir kimya disiplinidir. Kemometrik yöntem ve hesaplamaları, kimyasal analizlerde, kimyasal verilerden gerçek bilginin ayıklanmasına veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak sağlar. Kemometri; laboratuvar ve analiz çalışması yapan kimya dallarından başka eczacılık, biyoloji, tıp, ziraat, gıda, çevre ve diğer mühendislik alanlarında da uygulama alanı bulmuştur. Kemometri sayesinde deney sonrası elde edilen veriler işlenebileceği (tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik, sinyal işleme, kalibrasyon v.b. konularda) gibi deney planlama aşamasında da (deney tasarımı, modelleme v.b. konularda) kullanılmaktadır.

Kemometri: İstatistik ve matematiksel yöntemler yardımıyla ve bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesi ve deney tasarımını kapsayan kimya disiplinidir.

Kemometride hesaplamalar için basit hesap makinaları yeterli değildir. EXCEL, MATLAB gibi paket programlara ihtiyaç duyulmaktadır.

KİTAP

***Kemometri ve uygulama alanlarını daha iyi anlayabilmek için* "Practical Guide to Chemometrics" *adlı kitabı inceleyebilirsiniz* (Gemperline, P. (ed.), Second edition, Taylor& Francis group, USA., 2006).**

Özet

Analiz sonuçlarını, belirsizlik ve hatası ile verip, hata kaynaklarını ve giderme yollarını tartışmak

Her analiz, hata ve belirsizlik içerir. Bu hatalar belirli veya belirsiz hatalardır. Belirli hataların kaynağı analizci, analiz yöntemi, kullanılan ölçüm aleti veya cihazlar olabilir. Belirli hatalar analizin kesinliğini etkiler. Belirsiz hatalar ise kaynağı bilinemeyen ve giderilemeyen hatalardır ve analizin doğruluğunu etkiler. Analiz sonucunu belirsizlik ve hatasıyla birlikte vermek için çeşitli istatistiki kavramları bilmek gereklidir.

Seçilen bir analiz yönteminin uygun olup olmadığını yorumlamak

Seçilen analiz yönteminin analiz amacınıza uygun olup olmadığını yorumlamak için standart numune analizi, bağımsız analiz ve tanık tayinler yapılarak yöntem hataları belirlenir. Bu yöntem hataları ölçümün kesinliğine etki ediyorsa, ölçüm sonucu hata ve belirsizliği ile verilir. Eğer yöntem hataları ölçümün doğruluğuna etki ediyorsa, analiz yöntemi değiştirilerek analize uygun başka bir yöntem seçilir.

Alınan deneysel ölçümlerin kalitesini tartışmak

Kalitesi bilinmeyen verinin hiçbir anlamı yoktur. Bu nedenle ölçüm sonuçları belli olasılıkta, gerçek ortalamayı (popülasyon ortalaması, μ) da içine alacak şekilde, sınırlı sayıdaki ölçümden elde edilen deneysel ortalamayı (örneklem ortalaması, $\overline{x}$) merkez alacak şekilde bir aralık olarak verilir. Bu aralığa "Güven Aralığı" denir. Analizlerde gerçek ortalamayı (μ) ölçmek mümkün olmayacağı için deneysel ölçümlerin güven aralığı ile birlikte verilmesi okuyucuya ölçümlerin kalitesi konusunda fikir verir.

Birden fazla analiz sonucunun belli güven seviyesinde birbirinden farklılığını veya analizde sapmaya neden olup olmadığını değerlendirmek

Bir deneysel ortalama ile bir gerçek değer veya iki deneysel ortalamanın farklı olma olasılığını tahmin etmek için yani bu farkların gerçek bir fark mı (belirli hata kaynaklı mı) yoksa sadece belirsiz hataların sonucu mu olduğunun belirlenmesi gerekir. Ayrıca iki ayrı ölçüm takımının kesinliklerinin farklı olup olmadığını belli bir olasılık seviyesinde saptamak da gerekir. Bu amaçla çeşitli istatistiki büyüklükler karşılaştırılır.

Analiz sonuçlarını yöntem validasyonu ile değerlendirmek ve kemometri konusunda gerekli bilgi ve becerilere sahip olmak

Herhangi bir analizde kullanılacak yöntem bazı faktörler (numune miktarı, sayısı, bozucu etki yapan bileşenler, matriks, laboratuvar imkanları, istenilen doğruluk derecesi ve kesinlik, hız, kolaylık, maliyet, v.s.) gözönünde bulundurularak analizi yapacak kişi tarafından seçilir. Seçilen bu yöntemin araştırıcının analizdeki amacına uygun, kabul edilebilir olduğunu doğrulaması gereklidir. Bu işleme "yöntem validasyonu" denir ve çeşitli basamaklarla belirlenir. Yöntem validasyonu ile geliştirilen yöntemin yapılan analiz için geçerli olduğu kanıtlandıktan sonra numune analizlerine geçilir. Son yıllarda, istatistik ve matematiksel yöntemler yardımıyla ve bilgisayar kullanarak karmaşık kimyasal verilerin işlenmesi ve deney tasarımını kapsayan bir kimya dalı olan "kemometri" disiplini doğmuştur.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdakilerden hangisi kesinliğe etki eden hatadır?

a. Yöntem hatası
b. Sistematik hata
c. Sabit hata
d. Belirsiz hata
e. Alet hatası

2. 400 mg demir (Fe) içerdiği bilinen numunede, Fe amonyak çözeltisi ile gravimetrik olarak çöktürülerek tayin edilirken 0,4 mg Fe kaybı olmaktadır. Bu kayıp nedeniyle oluşan yüzde bağıl hata ne kadardır?

a. - % 0,10
b. - % 0,20
c. % 1,0
d. % 2,0
e. % 3,0

Aşağıdaki tablo; 3., 4., 5. ve 6. sorular için geçerlidir.

Yeşil mercimek numunelerindeki folik asit (suda çözünen vitamin) analizinde aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Numune	Folik asit miktarları (mg / g mercimek)
1	0,74; 0,70; 0,68; 0,75
2	0,42; 0,45; 0,51
3	0,51; 0,56; 0,52; 0,53; 0,58
4	0,61; 0,65; 0,68; 0,69

3. Numunenin aynı popülasyondan rastgele seçildiğini kabul edersek birleşik standart sapma ($s_{birleşik}$) değeri aşağıdakilerden hangisidir?

a. 0,050
b. 0,035
c. 0,10
d. 0,250
e. 0,350

4. 1 nolu numune sonuçlarının varyasyon katsayısı değeri kaçtır?

a. 0,033
b. 0,035
c. 0,72
d. 4,58
e. 8,25

5. 2 nolu numune sonuçlarının kullanılan analiz yönteminin kesinliği ile ilgili bilginin, bu üç veriden elde edildiğini kabul ederek, veriler % 95 güven seviyesinde hangi aralıkta bulunur? (Çizelge 2.3 veya Çizelge 2.4'den ihtiyacınız olan değerleri kullanabilirsiniz).

a. 0,35 -0,57
b. 0,41-0,51
c. 0,46-0,57
d. 0,46-0,51
e. 0,42-0,51

6. Numune 1 ve numune 2'ye ayrı yöntemler uygulanarak folik asit tayini için yöntemlerin karşılaştırılmak istendiği düşünülürse, % 95 güven seviyesinde bu iki yöntem hakkında ne söyleyebiliriz?

a. İki yöntem birbirinden farklı değildir.
b. İki yöntem arasındaki fark belirsiz hata kaynaklıdır.
c. İki yöntem arasında önemli fark yoktur.
d. İki yöntem hakkında yorum yapabilmek için elimizde yeterince veri yoktur.
e. İki yöntem arasında doğruluğu etkileyecek ölçüde farklılık vardır.

7. Elinizde bir analizciye ait 4 veri içeren sonucun olduğunu varsayarsanız aşağıdaki ifadelerden hangisini söyleyebilirsiniz?

a. Bu analiz için önceki tecrübelere göre yöntemin $s \rightarrow \sigma$ olarak kabul edildiğindeki veri ortalamasının güven aralığı, yöntemin kesinliği hakkında hiçbir ön bilgi olmadığı durumdaki güven aralığından daha geniş bir aralıkta verilebilir.
b. Bu veri takımının %90 güven seviyesindeki güven aralığı, % 99 güven seviyesindekinden daha dar bir aralıkta verilebilir.
c. Bu veri takımını kullanarak bu yöntemin doğruluğu konusunda fikir yürütebiliriz.
d. Bu veri takımına Q testi uygulayarak sapan verileri belirleyemeyiz.
e. Bu veri takımının güven aralığının tek bir veri için elde edilenden daha büyük olduğu söylenebilir.

8. Bir analitin kalibrasyon grafiğini çizmek için farklı derişimdeki standart çözeltileri için aşağıdaki sinyaller alınmıştır:

Derişim (C_{analit}), mM	5	10	15	20	25	30
Sinyal (S)	10,01	20,01	30,01	40,01	50,01	60,01

Numunedeki analitin sinyal büyüklüğü 45,01 olarak ölçüldüğüne göre bu yöntemin kalibrasyon doğru denklemi ve numunedeki analit derişimi kaçtır?

a. Sinyal (S)= 0,5 - 3(C_{analit}); 14,83 mM
b. Sinyal (S)= 0,15 + 3 (C_{analit}); 14,95 mM
c. Sinyal (S)= 3 (C_{analit}); 15,00 mM
d. Sinyal (S)= 0,01 + 2 (C_{analit}); 22,50 mM
e. Sinyal (S)= -2+ 3 (C_{analit}); 45,00 mM

9. 30 ppm derişimindeki bir analit standardı dört kez analizlendiğinde 20,12; 21,05; 19,95 ve 19,25 sinyallerini vermiştir. Analit içermeyen çözelti (kör) ise 1,00 sinyali vermiştir. Numunedeki analit 23,25 sinyalini verdiğine göre numunedeki analit derişimi kaç ppm'dir? (analit standart sinyallerinin ortalamasını dikkate alınız).

a. 15,00
b. 20,00
c. 33,21
d. 34,76
e. 45,25

10. Bir analizde molarite cinsinden analit derişimiyle (C_{analit}) sinyal (S) arasındaki ilişki (kalibrasyon doğru denklemi): S= 0,0125 + 3,21 C_{analit} olarak belirlenmişse ve kalibrasyon grafiğinden standard sapma (SS) değeri 0,02 olarak hesaplanmışsa bu analit için tayin sınırı nedir?

a. 0,0125
b. 0,0187
c. 0,0206
d. 0,0425
e. 0,0623

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. d	Yanıtınız yanlış ise "Kimyasal Analizde Hata Çeşitleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. a	Yanıtınız yanlış ise "Bağıl Hata" konusunu ve Eşitlik 2.4.'e tekrar bakınız.
3. b	Yanıtınız yanlış ise "Birleşik Standard Sapma" konusunu ve Eşitlik 2.12.'ü yeniden gözden geçiriniz.
4. d	Yanıtınız yanlış ise Eşitlik 2.10.'a bakınız.
5. a	Yanıtınız yanlış ise "Güven Aralıkları" konusunu gözden geçiriniz.
6.e	Yanıtınız yanlış ise "iki örneklem (deneysel) ortalamasının karşılaştırılması" konusunu gözden geçiriniz.
7.b	Yanıtınız yanlış ise "Güven Aralıkları" konusunu gözden geçiriniz.
8.d	Yanıtınız yanlış ise "Tek noktalı veya çok noktalı standardizasyon (kalibrasyon grafiği) yöntemi" konusunu gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise "Tek noktalı veya çok noktalı standardizasyon (kalibrasyon grafiği) Yöntemi" konusunu ve Eşitlik 2.29.'ü tekrar gözden geçiriniz.
10. e	Yanıtınız yanlış ise "Tayin Sınırı" konusunu gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Şekil 2.1'deki atışlara benzer atışları dart tahtasının üzerinde göstermek için doğruluğu iyi olan atışlarda dart tahtasının hedefine (merkezindeki en küçük daireye) çok yakın, doğruluğu kötü olan atışarın ise hedeften uzakta; kesinliği iyi olan atışlarda dart tahtasındaki okların yerlerinin birbirine çok yakın olması, kesinliği kötü olan atışlarda ise okların birbirinden uzak olması gerektiğini unutmayınız.

Sıra Sizde 2

Analitik kimya laboratuvarında yaptığınız analizde kullandığınız yönteminizin sizin analiziniz için uygun olup olmadığını anlamak için standart numunelerin analizi, bağımsız analiz ve tanık tayinler yapabileceğinizi hatırlayınız.

Sıra Sizde 3

$s \rightarrow \sigma$ = 0,72 mg/g kafein olduğu varsayıldığına göre, aynı ortalamanın % 95 güven seviyesindeki güven aralığı hesaplanırken Eşitlik 2.15. ve Çizelge 2.3.'deki z değerlerinin kullanılacağını unutmayınız. Hesapladığınız bu güven aralığının Örnek 2.3.'de bulunan güven aralığından daha geniş aralıkta olması gerektiğini düşünerek sonuçlarınızı kontrol ediniz.

Sıra Sizde 4

Çizelge 2.1'deki değerler arasında büyük hataya yol açan sapan değer ve/veya değerler olup olmadığını belirlemek için ölçüm sonuçlarını küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe doğru sıralayınız. Bu sıralamadaki en küçük ve/veya en büyük değerleri şüpheli değer olarak düşünerek bu verilerin atılıp atılmayacağına Q testi uygulayarak (Eşitlik 2.24. ve Çizelge 2.6.'yı kullanarak) karar verdikten sonra gerek varsa en uçta bulunan diğer veriler için de Q testi uygulayabilirsiniz.

Sıra Sizde 5

"Analitik Yöntem Geliştirme ve Validasyon" konusuna tekrar göz atarak analit derişimine karşı S_{analit} / $S_{iç\ standart}$ değerlerini grafiğe geçireceğinizi ve grafik kağıdına çizeceğiniz kalibrasyon eğrisinden veya EXCEL yardımıyla doğru denklemindeki eğim ve y eksenini kestiği noktaları hesaplayarak numunede bulunan analit miktarını ve kalibrasyon verilerinden tayin ve gözlenebilme sınırını (Eşitlik 2.25. ve Eşitlik 2.26. yardımıyla) bulabilirsiniz.

Yararlanılan Kaynaklar

Gemperline, P. (ed.) (2006). **Practical Guide to Chemometrics, Second edition,** Taylor& Francis group, USA.

Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry,** McGraw-Hill Company, USA.

ICH Topic Q2A, **Validation of Analytical Procedures: Methodology,** CPMP/ICH/281/95.

Meier, P. C., Zünd, R. E. (2000). **Statistical Methods in Analytical Chemistry, Second edition,** John Wiley& Sons, Inc., Canada.

Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., çeviri editörleri Kılıç, E., Yılmaz, H., (2004). **Analitik Kimya Temel İlkeler,** Bilim Yayıncılık, Türkiye.

Swartz, M. E., Krull, I. S. (1997). **Analytical Method Development and Validation,** Marcel Dekker, Inc., USA.

ANALİTİK KİMYA

3

Amaçlarımız

Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Sulu çözelti sistemlerinde bileşenleri ve özelliklerini tanımlayabilecek,
- Asit ve bazlar ile ilgili kavramları yorumlayabilecek,
- Kimyasal denge ve denge sabiti ifadelerini farklı durumlara uygulayabilecek,
- Su ve zayıf asit-bazlar için iyonlaşma sabiti ifadeleri ile birlikte pH ve pOH kavramlarını yorumlayabilecek,
- Tampon çözeltilerin özelliklerini açıklayabilecek ve tampon çözeltiler ile ilgili işlemleri uygulayabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Sulu Çözeltiler
- Kimyasal Denge
- Asit/Baz
- pH ve pOH
- Tampon Çözeltiler

İçerik Haritası

Sulu Çözeltilerin Özellikleri ve Kimyasal Denge

SULU ÇÖZELTİ SİSTEMLERİ

Su, doğada %70 gibi büyük bir oranda bulunması, dielektrik sabitinin büyük olması, birçok anorganik madde için iyi bir çözücü olması, zehirli olmaması, çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde uygun bir ortam sağlamaktadır.

Sulu çözeltilerden bahsederken öncelikle çözelti, çözünen ve çözücü gibi temel kavramları hatırlamak faydalı olabilir.

Bildiğiniz gibi iki yada daha fazla sayıda maddenin birbiri içerisinde homojen olarak dağılmasından oluşan karışıma *çözelti* denir. Çözeltilerin, miktarı fazla olan *çözücü* ve miktarı az olan *çözünen* olmak üzere iki temel bileşeni bulunur.

Çözücü ve çözünenler katı, sıvı ve gaz olabilirler. Nitel analizde çözücü olarak genelde su kullanılmaktadır. Bizde bu ünitede suyun çözücü olarak kullanıldığı *sulu çözeltilerle* ilgileneceğiz.

Suda çözünen maddelerin çoğu iyonlaşarak elektriği ileten çözeltiler oluştururlar. Bu tür çözeltilere **elektrolit** denir. **Kuvvetli elektrolitler** çözücü içerisinde tamamen iyonlaşırken, **zayıf elektrolitler** kısmen iyonlaşırlar. Kuvvetli elektrolitlere; NaCl, HNO_3, KOH ve zayıf elektrolitlere örnek olarak; H_2CO_3, NH_3, CH_3COOH verilebilir.

Elektrolit: Bazı maddelerin suda iyonlaşarak oluşturduğu ve elektriği ileten çözeltilerdir.
Kuvvetli elektrolit: Tamamen iyonlaşan çözünenlerin oluşturduğu çözeltilerdir.
Zayıf elektrolit: Kısmen iyonlaşan çözünenlerin oluşturduğu çözeltilerdir.

ASİTLER VE BAZLAR

Kimyada bugüne kadar çeşitli asit-baz tanımları yapılmış ve kullanılmıştır. İlk zamanlarda yalnızca sulu çözeltiler gözlemlenmiş ve turnusol kağıdını kırmızıya çeviren, tadı ekşi olan maddeler **asit,** turnusol kağıdını maviye çeviren ve tadı acı olan maddeler ise **baz** olarak isimlendirilmiştir. Zamanla bilim adamlarının araştırmaları arttıkça, maddelerle ilgili daha fazla bilgi edinilerek asit ve bazlarla ilgili daha ayrıntılı tanımlar yapılmış ve günümüzde de hala kullanılmaktadır.

Asit: Turnusol kağıdını kırmızıya çeviren ve proton verici olarak davranan maddedir.

Baz: Turnusol kağıdını maviye çeviren ve proton alıcı olarak davranan maddedir.

Arrhenius asit-baz tanımı: 1884 yılında Svanté Arrhenius tarafından ilk defa vurgulanan ve daha sonra Wilhelm Oswald tarafından desteklenerek geliştirilen ve günümüzde hala kullanılan tanıma göre; sulu çözeltilerinde iyonlaşarak hidronyum iyonu oluşturan maddelere *asit,* sulu çözeltilerinde iyonlaşarak hidroksit iyonu oluşturan maddelere *baz* denir.

Brønsted-Lowry asit-baz tanımı: 1923 yılında Johannes Nicolaus Brønsted ve Thomas Martin Lowry adlı iki kimyacı özellikle analitik kimyada çok kullanılan asit-baz kavramını önerdiler. Buna göre, proton veren maddeler *asit,* proton alan maddeler ise *baz* olarak tanımlanmıştır.

Lewis asit-baz tanımı: Gilbert N. Lewis'in 1923 yılında önerdiği ve 1938 yılına kadar geliştirmeye devam ettiği asit-baz tanımında ise bir atom, molekül veya iyon ile kovalent bağ oluşturmak için uygun eşleşmemiş elektron çifti içeren maddeler *baz,* kovalent bağ oluşturabilmek için bazdan gelecek elektron çiftini kabul edebilecek maddeler ise *asit* olarak isimlendirilmiştir.

Biz bu ünitede, çok sayıda tepkimeyi de kapsayacağı için Brønsted-Lowry asit-baz kavramından yararlanacağız. Buna göre bir maddenin asit olarak davranabilmesi için aynı ortamda bir bazın yani proton alıcısının olması gerekir.

Konjuge Asitler ve Bazlar

Bu kısımdan itibaren asit ve bazlardan bahsedildiğinde Brønsted-Lowry asit ve bazları anlaşılmalıdır. Karşılıklı olarak bir proton alıp verme yoluyla aralarında ilişki olan asit ve bazlara **konjuge asit-baz çifti** denir.

Yani, ortamdaki asitin iyonlaşmasıyla oluşan yeni tür proton almaya meyillidir ve buna o asitin **konjuge bazı** denir. Benzer şekilde bir bazın ortamdan proton alarak oluşturduğu yeni tür ise o bazın **konjuge asit**tidir.

$$C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + C_6H_5COO^-$$

		konjuge	konjuge
$Asit_1$	Baz_2	$Asit_2$	Baz_1

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \leftrightarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

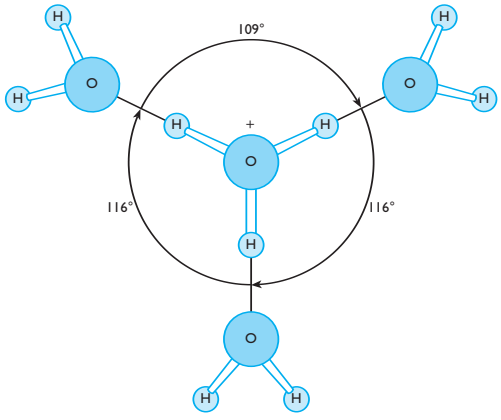
		konjuge	konjuge
Baz_1	$Asit_2$	$Asit_1$	Baz_2

Bu örneklerde görüldüğü gibi $Asit_1$-Baz_1 ve $Asit_2$-Baz_2 türleri konjuge asit-baz çiftleridir. Yukarıda bir asit ve bir bazın su ile reaksiyonları gösterilmiştir. Burada ilk reaksiyonda benzoik asit ($Asit_1$) suda iyonlaşarak proton vermiş ve konjuge bazı olan benzoat iyonu (Baz_1) oluşmuştur. Burada suyun (Baz_2) konjuge asidi ise hidronyum iyonudur ($Asit_2$). Su molekülü ile protonun kovalent bağlanması ile oluşan tür *hidronyum iyonu* olarak isimlendirilir (Şekil 3.1). Fakat, kimyacılar kolaylık olması açısından kimyasal reaksiyonlarda protonu H_3O^+ yerine sadece H^+ olarak gösterirler.

H_3O^+ iyonu: Su molekülü ile protonun kovalent bağlanması ile oluşan türdür.

Şekil 3.1

H_3O^+ 'nın Temsili Oluşumu



İkinci reaksiyonda ise anilin (Baz_1), su ($Asit_2$) ile reaksiyona girerek sudan proton almış ve konjuge asidi olan anilinyum iyonunu ($Asit_1$) ve su da konjuge bazı olan hidroksit iyonunu (Baz_2) oluşturmuştur.

Burada benzoik asitte olduğu gibi bir asitin proton vermesiyle oluşan konjuge baz (benzoat iyonu) su ile reaksiyona girdiğinde proton alarak tekrar asit haline döner ve oluşan bu çözelti hafif baziktir.

$$C_6H_5COO^- + H_2O \leftrightarrows C_6H_5COOH + OH^-$$
$$Baz_1 \quad Asit_2 \quad Asit_1 \quad Baz_2$$

$ClCH_2COOH + H_2O \leftrightarrows ClCH_2COO^- + H_3O^+$ dengesinde sol taraftaki asit ile eşitliğin sağ tarafında yer alan konjuge bazını yazınız.

SIRA SİZDE 1

Amfiprotik Maddeler

Bazı reaksiyonlarda asit, bazı reaksiyonlarda baz olarak davranan çok sayıda molekül ve iyon vardır. Bu türlere **amfiprotik maddeler** adı verilir. Su, en iyi bilinen amfiprotik maddedir. Anilin ile olan reaksiyonunda asit gibi davranırken (konjuge bazı OH^- dir), benzoik asit ile olan reaksiyonunda baz olarak davranır (konjuge asiti H_3O^+ dır).

Amfiprotik maddeler: Bazı reaksiyonlarda asit, bazı reaksiyonlarda baz olarak davranan molekül ve iyonlardır.

Benzer şekilde aminoasitlerde amfiprotik özellik gösteren bileşiklerdendir. Bir aminoasit hem zayıf asit hem de zayıf baz özelliği taşıyan fonksiyonlu gruplara sahiptir. Aminoasitler suda çözündüğünde kendi içinde asit-baz reaksiyonuna girerek pozitif ve negatif yük taşıyan **dipolar iyon (zwitter ion)** oluştururlar:

$$NH_2CH(CH_3)COOH \leftrightarrows NH_3^+CH(CH_3)COO^-$$
Alanin — dipolar iyon

Dipolar iyon (zwitter ion): Kendi içinde pozitif ve negatif yük taşıyan bileşiklerdir.

NH_3, H_2SO_4, HSO_4^-, CH_3OH gibi türler diğer amfiprotik maddelerden bazılarıdır.

Susuz asetik asit, metanol, etanol ve su gibi amfiprotik çözücüler kendi kendilerine iyonlaşarak **otoprotoliz** adı verilen ve bir çift iyonun oluştuğu asit-baz reaksiyonunu gerçekleştirirler.

Otoprotoliz: Amfiprotik çözücülerin kendi kendilerine iyonlaşarak bir çift iyon oluşturdukları asit-baz reaksiyonudur.

$$NH_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NH_2^-$$
$$Baz_1 \quad Asit_2 \quad Asit_1 \quad Baz_2$$

$$CH_3COOH + CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+$$
$$Asit_1 \quad Baz_2 \quad Baz_1 \quad Asit_2$$

Saf suyun otoprotolize uğraması oda sıcaklığında oldukça azdır. Bu yüzden saf suyun hidronyum ve hidroksit derişimleri 10^{-7} M'dır. Sulu çözeltilerle yapılan işlemlerde bu değerler oldukça önemlidir.

Asit ve Baz Kuvvetleri

Asit ve bazların kuvveti su içerisindeki davranışlarına göre belirlenir. Suda tamamen iyonlarına ayrışan asit veya bazlar kuvvetli, kısmen iyonlaşanlar ve belirli bir iyonlaşma sabiti değeri bulunanlar ise zayıf asit veya baz olarak adlandırılırlar.

Kuvvetli asitler çok kolay proton verebildiklerinden bu asitlerin konjuge bazları oldukça zayıftır. Yani proton almaya çok istekli değillerdir. Benzer yaklaşımla, kuvvetli bazlar protonları kuvvetle çektiklerinden protonları kolayca veremeyen bir zayıf aside konjugedir. Kuvvetli bazların konjuge asidi zayıftır.

Bunun tersine, zayıf asitlerin konjuge bazı ve zayıf bazlarında konjuge asiti kuvvetlidir. Aşağıda bazı asitlerin sudaki iyonlaşma reaksiyonları verilmiştir.

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$
$$HCOOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HCOO^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + NH_3$$

Asitlik kuvveti azalır

DİKKAT

Tek yönlü ok (→) reaksiyonun tersinmez yani tek yönlü olduğunu, çift yönlü ok (⇆) ise reaksiyonun tersinir yani her iki yönlü olduğunu gösterir. Bu nedenle kuvvetli asit ve baz reaksiyonlarında tek yönlü, zayıf asit ve baz reaksiyonlarında ise çift yönlü ok kullanılır.

Farklandırıcı çözücü: Asit veya bazların kuvvet farkını ortaya çıkaran çözücülerdir.

Seviyeleme çözücüsü: Asit veya bazların kuvvetlerini aynı seviyeye getiren çözücülerdir.

Kuvvetli asit ve bazların bir çözücü içindeki kuvvetinin belirlenmesi o çözücünün özelliğine bağlıdır. Örneğin; HCl ve HNO_3 su içerisinde kuvvetli asit davranışı gösterirken, çözücünün zayıf bir asit olması durumunda iyonlaşamazlar. Bu durumda zayıf asit, HCl ile HNO_3 arasındaki kuvvet farkını yani **farklandırıcı etkiyi** ortaya çıkaran bir çözücüdür. Suyun çözücü olarak kullanılmasıyla kuvvetli asit ve kuvvetli bazlar arasındaki **seviyeleme etkisi** görülebilir.

KİMYASAL DENGE

Yukarıda verilen bazı asitlerin sudaki iyonlaşmalarını tek yönlü, bazılarının ise suyun seviyeleme etkisi nedeniyle çift yönlü okla belirtmiştik. Bu durumu açarak,

$$mM + yY \leftrightarrows kK + eE$$

şeklinde genel bir reaksiyon düşünelim. Reaksiyonun başlangıcında M ve Y reaktifleri K ve E ürünlerini oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Reaktiflerin derişimi ileri yönlü (→) olan reaksiyon nedeniyle zamanla azalır. Dolayısıyla bu yöndeki tepkimenin hızı da azalır. Başlangıçta ortamda henüz K ve E ürünleri oluşmadığından geri yönlü (←) olan reaksiyon oluşmaz. Ancak zamanla bir miktar K ve E oluşunca, geri yönlü olan reaksiyonda başlar. Geri yönlü olan reaksiyon önceleri ya-

vaş iken zamanla hızlanır. Böylece zaman daha da ilerledikçe ileri yönlü reaksiyon hızının azalmasına karşın geri yönlü reaksiyon hızının artması bu hızların birbirine eşitlenmesine kadar devam eder. İleri yönlü reaksiyon hızı ile geri yönlü reaksiyon hızının eşitlendiği denge durumuna **kimyasal denge** denir.

Kimyasal denge: İleri yönlü reaksiyon hızı ile geri yönlü reaksiyon hızının eşitlendiği denge durumuna denir.

Denge durumunda reaktiflerin ve ürünlerin derişiminde bir değişiklik olmaz. Fakat bunun anlamı, reaksiyondaki etkileşimlerin durmuş olması değil, ileri ve geri yönlü reaksiyon hızlarının eşit olmasından dolayı derişimlerin sabit kalmasıdır. Önce, ileri ve geri yönlü tek basamaklı reaksiyonlar için hız eşitliklerini yazarsak;

$hız_i = k_i [M]^m[Y]^y$ (ileri yönlü reaksiyon)
$hız_g = k_g [K]^k[E]^e$ (geri yönlü reaksiyon)

Denge durumunda hızlar eşit olduğundan;

$hız_i = hız_g$
$k_i [M]^m[Y]^y \leftrightarrows k_g[K]^k[E]^e$

yazılarak düzenlenirse;

$$\frac{ki}{kg} = \frac{[K]^k [E]^e}{[M]^m [Y]^y} \quad \text{..... Eşitlik 3.1}$$

Eşitlik 3.1 elde edilir. Burada oran **denge sabiti** olan K ile ifade edilir. Buna göre yazdığımız genel reaksiyon ifadesi için denge bağıntısı;

$$K = \frac{[K]^k [E]^e}{[M]^m [Y]^y}$$

olarak yazılabilir.

Denge sabiti ifadelerinde daha doğru bir kullanım şekli molar derişimlerin oranı yerine türlerin aktivitelerinin oranının yazılmasıdır. Bu konu 4. Ünitede ayrıntılı işlenecektir.

Eşitlik 3.1'de görüldüğü gibi, ürünler paya, reaktifler paydaya yazılır. Reaksiyonda yer alan stokiyometrik katsayılar (küçük harfle yazılanlar), büyük harflerle yazılan kimyasal türlerin üssü şeklinde gösterilir. K denge sabitinin büyüklüğü, dengenin durumunu belirtir. K değeri büyük ise ileri yönlü tepkimenin tamamlanmak üzere olduğu, K değeri küçük ise geri yönlü tepkimenin tamamlanmak üzere olduğu anlaşılır. Çok büyük yada çok küçük olmayan K değeri ise bu ikisi arasında bir durumu göstermektedir. Bu ifadede [ ] ile gösterilen terimler; çözünmüş türler için molar derişim, gaz fazındaki türler için atmosfer cinsinden kısmi basınç (P) olarak yer alır. Köşeli parantezde üs olarak yer alan stokiyometrik katsayılar kısmi basınç ifadesinde de üs olarak kullanılır. Örneğin; reaksiyondaki E türü gaz fazında olmuş olsaydı denge ifadesinde P_E^e olarak yer alacaktı. Saf haldeki katı ve sıvılar denge sabiti ifadelerinde yer almazlar. K değeri bu terimleri içerir. Örnek reaksiyon üzerinde açıklamak gerekirse, Y türü H_2O çözücüsünü gösteriyor olsun. Bu durumda H_2O saf sıvı olduğundan ve derişimi sabit olduğundan K ifadesinde yer alamayacak ve Eşitlik 3.1 ifadesi,

Tablo 3.1. *Denge Türleri ve Denge Sabitleri*

Denge türü	Denge sabiti (Adı, sembolü)	Örnek reaksiyonu	Denge sabiti ifadesi
Suyun iyonlaşması	İyon çarpımı sabiti, K_{su}	$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$	$K_{su}=[H_3O^+][OH^-]$
Zayıf asitin yada bazın iyonlaşması	İyonlaşma sabiti, K_a yada K_b	$C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$Ka=[H_3O^+][C_6H_5COO^-]/[C_6H_5COOH]$
Az çözünür bir tuz ile iyonları arasındaki denge	Çözünürlük çarpımı, $K_{çç}$	$AgCl_{(k)} \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$	$K_{çç}=[Ag^+][Cl^-]$
Kompleks iyon oluşumu	Oluşum sabiti, K_{ol}	$Ag^+ + 2CN^- \leftrightarrows Ag(CN)_2^-$	$K_{ol}=[Ag(CN)_2^-]/[Ag^+][CN^-]^2$
Yükseltgenme-indirgenme Dengeleri	K_{redoks}	$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \leftrightarrows 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$	$K_{redoks}=[Mn^{2+}]^2[NO_3^-]^5/[MnO_4^-]^2[H^+]^6[NO_2^-]^5$
Karışmayan iki çözücü arasında bir sıvının dağılma dengesi	K_d	$Br_2(suda) \leftrightarrows Br_2(org)$	$K_d=[Br_2]_{org}/[Br_2]_{suda}$

$$K = \frac{[K]^k [E]^e}{[M]^m}$$ ..... Eşitlik 3.2

şeklinde sadeleşecektir. Denge sabiti K'nın değeri denge halindeki sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır. Bu nedenle K değerleri verilirken sıcaklık mutlaka belirtilmelidir.

Denge halindeki bir sisteme dışarıdan müdahale edilirse (sıcaklık, basınç ve derişim değişmesi veya katalizör eklenmesi gibi) *Le Châtelier* ilkesine göre sistem bu etkiyi yok edecek yönde ilerleyerek yeni bir denge oluşturur. Denge karışımının basıncı artırılırsa (veya sistemin hacmi azaltılırsa) sistem basınç etkisini azaltacak yöne kayar. Eğer sistemin sıcaklığı artırılırsa denge ısının soğurulduğu yöne doğru ilerler. Kimyasal analizde daha önemli olan diğer bir etki derişim değişikliğidir. Dengedeki türlerden birinin derişimi artırılırsa, sistem bu maddenin derişimini azaltacak yöne doğru ilerler. Reaksiyondaki herhangi bir türün miktarının değiştirilmesi sonucu oluşan denge kaymasına **kütle etkisi** denir.

Kütle etkisi: Reaksiyondaki herhangi bir türün miktarının değiştirilmesi sonucu oluşan denge kaymasıdır.

Denge sabiti (K), tepkime türlerine bağlı olarak farklı şekillerde adlandırılır ve olası karışıklığı önlemek için denge tipine özgü alt indisle sembolize edilir.

Tablo 3.1'de sıkça kullanılan denge türleri ve denge sabitleri yer almaktadır.

Suyun İyonlaşması ve İyon Çarpımı Sabiti

Saf su oldukça zayıf bir elektrolittir. Bu nedenle çözücü olarak suyun kullanıldığı çözeltilerde suyun iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ ve OH^- miktarları oldukça azdır.

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Suyun iyonlaşmasına ait denge sabiti ifadesi;

$$K = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O]^2$$

şeklinde yazılabilir. Fakat bu reaksiyon sonucu oluşan H_3O^+ ve OH^- derişimlerinin yanında H_2O derişimi oldukça büyüktür ve denge sabiti ifadesindeki $[H_2O]^2$ sabit kabul edilerek K denge sabiti ile birleştirilir.

$$K[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

Buradaki $K[H_2O]^2$ değeri suyun iyonlar çarpımı sabiti adını alır ve K_{su} olarak Eşitlik 3.3'deki gibi ifade edilir.

$K_{su} = [H_3O^+][OH^-]$ ..... Eşitlik 3.3

25 °C'de Saf suda

$K_{su} = 1{,}00 \times 10^{-14}$ olup

$[H_3O^+] = [OH^-]$ olduğundan

$[H_3O^+][OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14}$ ..... Eşitlik 3.4

$[H_3O^+] = [OH^-] = x$ dersek

$x^2 = 1{,}00 \times 10^{-14}$ $x = 1{,}00 \times 10^{-7}$ bulunur.

Bu sonuca göre 25 °C sıcaklıkta saf suda olduğu gibi bir nötral sulu çözeltide H_3O^+ ve OH^- derişimleri $1{,}00 \times 10^{-7}$ M'dır. Şöyleki, 1 L saf suyun molar derişimini hesaplarsak;

$[H_2O]$=(1000 g H_2O/1L H_2O) (1 mol H_2O/18g H_2O)= 55,5 M elde edilir.

Yani 55,5 mol suyun ancak $1{,}00 \times 10^{-7}$ molü iyonlaşmıştır. Sulu bir çözeltide bu iyonların her ikiside bulunur. Asidik bir çözeltide H_3O^+ iyonu derişimi, bazik bir çözeltide de OH^- iyonu derişimi $1{,}00 \times 10^{-7}$ M'dan büyüktür.

ÖRNEK 3.1 *0,050 M sulu HCl çözeltisindeki $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ değerlerini hesaplayınız.*

HCl suda tamamen iyonlaşabilen kuvvetli bir elektrolit olduğundan, suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+ derişimi, HCl'in iyonlaşmasından oluşan H_3O^+ derişimi yanında ihmal edilebilecek düzeydedir. O halde

ihmal edilir

$$\left[H_3O^+\right] = 0{,}050 + \left[H_3O^+\right]_{H_2O}$$

$[H_3O^+]=0{,}050$ M diyebiliriz.

Eşitlik 3.4'den $[H_3O^+][OH^-]=1{,}00\times10^{-14}$ kullanarak;

$(0{,}050)\ [OH^-]=1{,}00\times10^{-14}$

$[OH^-]=1{,}00\times10^{-14}/0{,}050$

$[OH^-]=2{,}00\times10^{-13}$ M

ÖRNEK 3.2 *0,0030 M sulu NaOH çözeltisindeki $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ değerlerini hesaplayınız.*

NaOH'de kuvvetli bir elektrolittir ve sulu çözeltide tamamen iyonlarına ayrışır. Bir önceki örnekte olduğu gibi burada da suyun iyonlaşmasıyla oluşan $[OH^-]$, NaOH'in suda iyonlaşmasıyla oluşan $[OH^-]$ yanında ihmal edilebilir düzeydedir. Buna göre;

ihmal edilir

$$\left[OH^-\right] = 0{,}0030 + \left[OH^-\right]_{H_2O}$$

$[OH^-]=0{,}0030$ M yazılabilir.

$[H_3O^+][OH^-]=1{,}00\times10^{-14}$

$[H_3O^+]=1{,}00\times10^{-14}/0{,}0030$

$[H_3O^+]=3{,}33\times10^{-12}$ M

Zayıf Asit ve Bazlar İçin İyonlaşma Sabiti İfadeleri

Zayıf asit ve bazlar suda kısmen iyonlaşırlar. Bu nedenle suda tamamen iyonlaşabilen kuvvetli asit ve bazlardan farklı olarak iyonlaşma sabiti değerleri vardır. Bu değer asitler için asit iyonlaşma sabiti, bazlar için ise baz iyonlaşma sabiti adını alır. Bunlara sırasıyla birer örnek verirsek;

$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$ $\quad K_a=[H_3O^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$

$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_b=[NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$

DİKKAT

Zayıf asit ve zayıf bazların iyonlaşma sabiti ifadelerinde de $[H_2O]$ yer almaz. Çünkü, seyreltik asit veya baz çözeltisinde yer alan suyun derişimi, ortamda bulunan suyun derişiminden (55,5 M) çok küçük olması sebebiyle K denge sabitiyle birleştirilerek verilmiştir.

Konjuge asit-baz çiftleri için iyonlaşma sabiti ifadelerini yazacak olursak;
Formik asit ile konjuge bazı olan format çiftine ait iyonlaşma dengeleri aşağıdaki gibidir,

$HCOOH + H_2O \leftrightarrows HCOO^- + H_3O^+$ $\quad K_a=[H_3O^+][HCOO^-]/[HCOOH]$

$HCOO^- + H_2O \leftrightarrows HCOOH + OH^-$ $\quad K_b=[OH^-][HCOOH]/[HCOO^-]$

K_a ve K_b değerleri çarpılırsa

$K_a \times K_b = [H_3O^+][HCOO^-]/[HCOOH] \times [OH^-][HCOOH]/[HCOO^-]$

$K_a \times K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_{su}$ ..... Eşitlik 3.5

Buradan tüm konjuge asit-baz çiftleri için geçerli olan $K_{su}=K_a x\ K_b$ eşitliği yazılabilir.

K_a veya K_b değerlerinden bir tanesini bilmek diğerini hesaplamak için yeterlidir.

Formik asit için çizelgelerden asit iyonlaşma denge sabiti ifadesi $1,80x10^{-4}$ olarak verilmiştir. Buna göre formata ait K_b değerini hesaplayabiliriz:

$HCOOH+H_2O \leftrightarrows HCOO^-+H_3O^+$ $\quad K_a=[H_3O^+][HCOO^-]/[HCOOH]=1,80x10^{-4}$

$HCOO^-+H_2O \leftrightarrows HCOOH+OH^-$ $\quad K_b=[OH^-][HCOOH]/[HCOO^-]$

$K_{su}=K_a x\ K_b$ olduğundan

$K_b=K_{su}/K_a=1,00x10^{-14}/1,80x10^{-4}=5,56x10^{-11}$ M

Veya $C_6H_5NH_2$ (anilin) için K_b değerini bulmak istersek; denge sabiti ifadelerinde yalnızca zayıf asitler için iyonlaşma sabiti değerleri (K_a) yer alır. Bu nedenle zayıf asitin konjuge bazı için K_b değeri hesaplanarak bulunabilir.

$C_6H_5NH_2+H_2O \leftrightarrows C_6H_5NH_3^++OH^-$ $\quad K_b=[OH^-][C_6H_5NH_3^+]/[C_6H_5NH_2]$

$C_6H_5NH_3^++H_2O \leftrightarrows C_6H_5NH_2+H_3O^+$ $\quad K_a=[H_3O^+][C_6H_5NH_2]/[C_6H_5NH_3^+]=2,51x10^{-5}$

$K_{su}=K_a x\ K_b$

$K_b=K_{su}/K_a=1,00x10^{-14}/2,51x10^{-5}=3,98x10^{-10}$ M

NaOCl'nin bazik iyonlaşmasına ait denge sabiti ifadesini yazınız ve sayısal değerini hesaplayınız. (HOCl için $K_a=3,0x10^{-8}$)

SIRA SİZDE 2

Zayıf Asitlerde Hidronyum İyonu Derişimi

Zayıf bir asit olan hidrojen siyanürün (HCN) sulu çözeltisini düşünelim:

HCN suda çözündüğünde, iki H_3O^+ kaynağı vardır:

1) HCN'in iyonlaşmasından gelen H_3O^+
2) Suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+

$HCN+H_2O \leftrightarrows H_3O^++CN^-$ $\quad K_a=[H_3O^+][CN^-]/[HCN]$

$H_2O+H_2O \leftrightarrows H_3O^++OH^-$ $\quad K_{su}=[H_3O^+][OH^-]$

Zayıf asitin iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ nın yanında suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+ ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu durumda zayıf asitin iyonlaşması sonucu oluşan türler arasında

$[CN^-] \cong [H_3O^+]$ kabulü yapılır.

Hidrojen siyanür zayıf asitinin analitik derişimi C_{HCN} ile gösterilir ve buda HCN ve konjuge bazı olan CN^- nin derişimlerinin toplamına eşittir.

$C_{HCN}=[HCN]+[CN^-]$

Burada $[CN^-]$ yerine bir önceki eşitlikten $[H_3O^+]$ yazılabilir.

$C_{HCN}=[HCN]+[H_3O^+]$ elde edilir.

[HCN] eşitliğin diğer tarafına alınarak yeniden düzenlenirse;

$[HCN]=C_{HCN}-[H_3O^+]$

Elde edilen bu son ifadeler zayıf asite ait K_a dengesinde yerine yazılırsa;

$K_a=[H_3O^+]^2/C_{HCN}-[H_3O^+]$

Bu eşitlik düzenlenir ve 2. dereceden denkleme dönüştürülür.

$[H_3O^+]^2+K_a[H_3O^+]-K_aC_{HCN}=0$

Bu denklemin çözülmesiyle zayıf asitin $[H_3O^+]$ değeri hesaplanabilir. Bildiğiniz gibi $ax^2+bx+c=0$ gibi ikinci dereceden bir denklemde x değerini bulabilmek için diskriminant (Δ) bulunur.

$\Delta=b^2-4ac$

Daha sonra iki ayrı x değeri bulunur.

$$x_1=\left(-b+\sqrt{\Delta}\right)/2a \quad veya \quad x_2=\left(-b-\sqrt{\Delta}\right)/2a$$

Fakat x_2 değeri negatif sonuç vereceğinden ve $[H_3O^+]$ değeri negatif olamayacağından dolayı biz sadece x_1 ifadesini göz önünde bulunduracağız.

Buna göre 2. derece denklemi çözersek,

$[H_3O^+]^2+K_a[H_3O^+]-K_a\ C_{HCN}=0$
$\Delta=K_a^2-4(1)(-K_a\ C_{HCN})$
$\Delta=K_a^2+4K_aC_{HCN}$
$[H_3O^+]=-K_a+\sqrt{K_a^2+4K_aC_{HCN}}/2$ bulunur.

Bazı durumlarda bu 2.derece denklemi çözmeye gerek kalmadan birtakım kabuller yaparak işlem daha basitleştirilebilir.

Örneğin; HCN'nin iyonlaşmasının çok az olduğu kabul edilerek, $[H_3O^+]<<C_{HCN}$ diyebiliriz. Bu durumda,

$C_{HCN}-K_a=[H_3O^+]^2/C_{HCN}-[H_3O^+]\cong C_{HCN}$ olur.

Ve yeni iyonlaşma sabiti ifadesi,

$K_a=[H_3O^+]^2/C_{HCN}$

ve

$$\left[H_3O^+\right]=\sqrt{KaC_{HCN}}$$ yazılabilir.

$[H_3O^+]<<C_{HCN}$ kabülünü yapabilmek için bu kabul sonucunda yaptığımız hatanın %5'ten büyük olmaması gerekir. Yani, kısa çözümü yapabilmek için öncelikle $C_{HCN}/K_a\geq100$ olması gerekir. Çünkü, ancak bu durumda $[H_3O^+]$ değerini bulurken yapılan hata %5 olacaktır. Bu oranın 100'den küçük olması halinde kabul yapılamaz ve dolayısıyla ikinci dereceden denklem çözülmelidir.

ÖRNEK 3.3 *0,02 M C_6H_5COOH (benzoik asit)'in hidronyum iyonu derişimini bulunuz.*

$C_6H_5COOH+H_2O\leftrightarrows C_6H_5COO^-+H_3O^+$ $K_a=6,28x10^{-5}$
$K_a=[H_3O^+]^2/0,02-[H_3O^+]$
$C_{C_6H_5COOH}/K_a\geq100$ ihmal yapabilmemiz için gerekli koşul idi
$0,02/6,28x10^{-5}\geq100$ şartı sağlandığı için ihmal yapılabilir.
$6,28x10^{-5}=[H_3O^+]^2/0,02$ yazılabilir.
$[H_3O^+]=1,12x10^{-3}$ M

ÖRNEK 3.4

3,00x10^{-2} M iyodik asit çözeltisindeki hidronyum iyonu derişimini hesaplayınız.

$HIO_3+H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + IO_3^-$ $K_a=1,7x10^{-1}$

$3,00x10^{-2}/1,7x10^{-1} \geq 100$ şartı sağlanmadığı için ihmal yapılamaz ve ikinci dereceden denklem çözülmelidir.

$K_a=[H_3O^+]^2/3,00x10^{-2}-[H_3O^+]$
$[H_3O^+]^2+K_a[H_3O^+]-5,1x10^{-3}=0$
$[H_3O^+]=0,026$ M

Zayıf Bazlarda Hidroksit İyon Derişimi

Zayıf asitlerde $[H_3O^+]$ değerini bulmak için anlattığımız çözüm yollarının tamamı zayıf bazlarda $[OH^-]$ değerini bulmak için kullanılabilir.

ÖRNEK 3.5

2,00x10^{-3} M metilamin çözeltisindeki hidroksit iyon derişimini hesaplayınız.

$CH_3NH_2+H_2O \leftrightarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$

Tablodan metil amonyum iyonuna ait $K_a=2,3x10^{-11}$ olarak bulunur.

$K_b=1,00x10^{-14}/2,3x10^{-11}=4,35x10^{-4}$
$K_b=[OH^-]^2/2,00x10^{-3}-[OH^-]$

$2,00x10^{-3}/4,35x10^{-4} \geq 100$ şartı sağlanmadığı için ihmal yapılamaz ve ikinci dereceden denklem çözülmelidir.

$4,35x10^{-4}=[OH^-]^2/2,00x10^{-3}-[OH^-]$
$[OH^-]^2+4,35x10^{-4}[OH^-]-8,7x10^{-7}=0$
$[OH^-]=3,67x10^{-6}$ M

pH ve pOH Kavramları

pH, bir çözeltideki hidronyum iyonlarının aktifliğinin eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log\left[H_3O^+\right]\gamma_{H_3O}$$

Fakat işlemleri kolaylaştırmak amacıyla aktiflik katsayısının (γ) 1,00 olduğu kabul edilerek pH ifadesi;

$pH=-\log [H_3O^+]$ ..... Eşitlik 3.6

şeklinde sadeleştirilmiştir.

Benzer şekilde;

$pOH=-\log [OH^-]$ ..... Eşitlik 3.7

ve

$pK=-\log K$ yazılabilir.

Aktiflik ve aktiflik katsayısını Ünite 4'de ayrıntılı göreceğiz.

DİKKAT

Bu öğrendiklerimiz doğrultusunda K_{su} ifadesini Eşitlik 3.4'deki gibi yazarsak;

$K_{su}=[H_3O^+]\,[OH^-]$
$-\log K_{su}=-\log [H_3O^+]\,[OH^-]$
$-\log K_{su}=-\log [H_3O^+]-\log [OH^-]$
$pK_{su}=pH+pOH$

25 °C'de	$K_{su}=1{,}00\text{x}10^{-14}$	idi
Dolayısıyla	$pK_{su}=14{,}00$	yazılabilir.
Yani	$pH+pOH=14{,}00$	olur.

Bu nedenledir ki; sulu çözeltilerde pH, 1 ile 14 arasında değişir (25 °C'de,

Asidik çözeltilerde	pH=0-7
Nötral çözeltilerde	pH=7
Bazik çözeltilerde	pH=7-14).

Kuvvetli Asitler-Bazlarda pH ve pOH

Kuvvetli asit ve bazların su içerisinde tamamen iyonlaştıklarını öğrenmiştik. Yani, kuvvetli asit çözeltisinde iyonlaşarak açığa çıkan H_3O^+ derişimi o kuvvetli asitin başlangıç derişimine eşittir. Aynı yaklaşımla kuvvetli bazlar içinde, OH^- derişimi kuvvetli bazın başlangıç derişimine eşittir.

Buna göre, kuvvetli bir asitin pH'ı doğrudan o asitin hidronyum iyonu derişiminin eksi logaritmasıdır. Benzer şekilde kuvvetli bazın pOH'ı doğrudan o bazın hidroksit iyon derişiminin eksi logaritmasıdır.

ÖRNEK 3.6 *100 ml 0,050 M HCl çözeltisinin pH ve pOH'nı hesaplayınız.*

$[H_3O^+]=0{,}050$ M
pH=-log (0,050)=1,30
pOH=14,00-pH=14-1,30=12,70

ÖRNEK 3.7 *100 ml 0,080 M NaOH çözeltisinin pH ve pOH'nı hesaplayınız.*

$[OH^-]=0{,}080$ M
pOH=-log (0,080)=1,10
pH=14,00-1,10=12,90

ÖRNEK 3.8 *50 ml 0,180 M NaOH ile 70 ml 0,250 M HCl'in karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin pH'nı hesaplayınız.*

NaOH'in mmol sayısı=50x0,180=9 mmol
HCl'in mmol sayısı=70x0,250=17,5 mmol
Son çözeltideki fazla HCl=17,5-9=8,5 mmol
M_{HCl}=8,5 mmol/50ml+70ml=0,071 M=$[H_3O^+]$
pH=-log (0,071)=1,15

SIRA SİZDE 3 **pH'ı 10,44 olan NaOH çözeltisinin molar derişimini bulunuz.**

ZAYIF ASİTLER-BAZLARDA pH VE pOH

Zayıf asit ve bazlarda H_3O^+ ve OH^- derişimlerinin nasıl hesaplandığından bahsetmiştik. Çok seyreltik çözeltilerde hidronyum veya hidroksit iyonu derişimlerini hesaplarken suyun iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ ve OH^- derişimlerinide hesaba katmamız gerektiğini tekrar hatırlattıktan sonra zayıf asit veya bazların pH ve pOH hesaplarını örnekler üzerinde görelim.

ÖRNEK 3.9

50 ml 0,010 M asetik asitin pH'nı hesaplayınız.

CH_3COOH zayıf asitinin iyonlaşma sabiti değeri tablolardan $K_a=1,75x10^{-5}$ olarak bulunur.

$CH_3COOH+H_2O \leftrightarrows CH_3COO^-+H_3O^+$
$K_a=[H_3O^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$
$[CH_3COOH]=0,010-[H_3O^+]$ ve $[CH_3COO^-]=[H_3O^+]$
$K_a=[H_3O^+]^2/0,010-[H_3O^+]$

Sadeleştirme yapıp yapamayacağımızı belirlemek için

C_{CH_3COOH} /$K_a \geq 100$ olması gerektiğini hatırlayalım.

$0,010/1,75x10^{-5}>100$ olduğundan ihmal yapmamız işlem sonucundaki hatanın kabul edilebilir sınırda olduğunu gösterir.

K_a ifadesini tekrar yazarsak
$K_a=[H_3O^+]^2/0,010=1,75x10^{-5}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,75x10^{-5}} = 4,18x10^{-4}$$

$pH=-\log(4,18x10^{-4})=3,38$

ÖRNEK 3.10

100 ml $1,00x10^{-4}$ M NH_3 çözeltisinin pH'nı hesaplayınız.

$NH_3+H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$ $\qquad K_b=[NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$

DİKKAT

Tablolarda sadece asitlere ait iyonlaşma sabitleri yer alır. Zayıf bazlar için K_b değerlerini hesaplamak için öncelikle konjuge asitine ait K_a değeri tablodan bulunup daha sonra $K_{su}=K_a x K_b$ eşitliğinden $K_b=1,00x10^{-14}/K_a$ değeri bulunur.

$[NH_4^+]=[OH^-]$ dersek
$K_b=[OH^-]^2/1,00x10^{-4}$-$[OH^-]=1,75x10^{-5}$

$$C_{NH_3} / K_b = 1,00x10^{-4} / 1,75x10^{-5} < 100$$

Bu durumda yapacağımız ihmal hesaplanacak sonucun kabul edilemez hata aralığında olacağını gösterdiğinden ikinci dereceden denklemi çözmemiz gerekiyor.

$[OH^-]^2+K_b[OH^-]-K_b(1,00x10^{-4})=0$
$[OH^-]^2+1,75x10^{-5}[OH^-]-1,75x10^{-9}=0$
$\Delta=b^2-4ac$
$\Delta=(1,75x10^{-5})^2-4(1)(-1,75x10^{-9})$
$\Delta=3,06x10^{-10}+7,0x10^{-5}$
$\Delta=7,0x10^{-5}$

$$[OH^-] = -1,75x10^{-5} + \sqrt{7,0x10^{-5}}\ /2$$

$[OH^-]$=-4,17x10^{-3} M
pOH=-log(4,17x10^{-3})
pOH=2,38
pH=14,00-2,38=11,62

SIRA SİZDE 4

0,300 M HA zayıf asitinin pH'ı 4,80 dir. Bu asitin K_a değerini bulunuz.

TAMPON ÇÖZELTİLER

Bazı deneysel çalışmalarda, çözelti pH'ının istenen bir değerde sabit tutulması gerekir. Böyle durumlarda uygun konjuge asit/baz çiftleri kullanılarak çözelti pH'ı sabit tutulur ve artık bu çözeltiye az miktarda asit veya baz ilave etmek pH'ı değiştirmez. Vücudumuzda da bulunabilen böyle çözeltiler **tampon çözelti** olarak adlandırılır. Tampon çözeltiler; asidik, bazik ve nötral olmak üzere üç grupta toplanabilirler.

Tampon çözelti: Az miktarda asit veya baz ilave edildiğinde pH'ı değişmeyen konjuge asit/baz çifti içeren çözeltilerdir.

Zayıf asit olarak HA ve konjuge bazı olarakta NaA tuzunu içeren bir çözelti için

$HA+H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$ $\qquad K_a=[H_3O^+][A^-]/[HA]$

$[HA]$ ve $[A^-]$ türlerinin başlangıç derişimlerini sırasıyla C_{HA} ve C_{NaA} ile gösterirsek,

$[HA]=C_{HA}-[H_3O^+]$
$[A^-]=C_{NaA}+[H_3O^+]$

Buna göre denge sabiti ifadesi;

$K_a=(C_{NaA}+[H_3O^+])[H_3O^+]/C_{HA}-[H_3O^+]$

İfade aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir;

$C_{HA}-[H_3O^+] \cong C_{HA}$
$C_{NaA}+[H_3O^+] \cong C_{NaA}$
$K_a=(C_{NaA})[H_3O^+]/C_{HA}$

Veya buradan asidik tampon için;

$[H_3O^+]=K_a\ C_{HA}/C_{NaA}$

Benzer şekilde bazik tampon için de,

$[OH^-]=K_b\ C_{baz}/C_{konj.asit}$ ifadeleri elde edilir.

Son bulduğumuz $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ ifadelerini yeniden düzenlersek;

$[H_3O^+]=K_a\ C_{HA}/C_{NaA}$

Her iki tarafın logaritmasını alırsak;

$-\log[H_3O^+]=-\log K_a+\log[NaA]/[HA]$
$pH=pK_a+\log[A^-]/[HA]$ ..... Eşitlik 3.8

ve benzer şekilde;

$pOH=pK_b+\log[\text{zayıf baz}]/[\text{konjuge asit}]$ ..... Eşitlik 3.9

Bu şekilde bir zayıf asitin pK_a'sının ve konjuge asit/baz oranlarının bilinmesiyle çözelti pH'ının hesaplanmasına yarayan bu eşitliğe *Henderson-Hasselbalch* eşitliği adı verilir.

Henderson-Hasselbalch eşitliği: $pH=pK_a+\log[A^-]/[HA]$ şeklinde verilen ve bir zayıf asitin pK_a'sının ve konjuge asit/baz oranlarının bilinmesiyle çözelti pH'ının hesaplanmasına yarayan eşitliktir.

Eşitliktende görüleceği gibi konjuge asit/baz oranı seyrelmeyle değişmez. Çünkü seyrelme sonucunda her iki türünde hacmi aynı oranda değişeceğinden derişimlerdeki değişim de aynı olacaktır.

Tampon çözeltiye az miktarda asit ilave edilirse tuz ile az miktarda baz ilave edilirse asit ile reaksiyona girerek sırasıyla daha fazla miktarda asit ve tuz oluşturacaktır. Bir tampon çözeltinin 1,00 litresine ilave edildiğinde bu çözeltinin pH'ını 1,00 birim değiştiren kuvvetli asit yada kuvvetli bazın mol sayısına **tampon kapasitesi (β)** adı verilir.

Tampon kapasitesi (β): Bir tampon çözeltinin 1,00 litresine ilave edildiğinde bu çözeltinin pH'ını 1,00 birim değiştiren kuvvetli asit yada kuvvetli bazın mol sayısıdır.

İyi ve etkinliği yüksek olan bir tampon çözelti hazırlamak için tampon kapasitesinin yüksek tutulması gerekir. Bunun için, tamponu oluşturan türlerin derişimlerinin olabildiğince yüksek ve birbirine yakın olması gerekir.

$pH=pK_a+\log[A^-]/[HA]$ şeklinde ifade edilen iyi bir tampon çözeltide $[A^-]/[HA]$ oranının 1/10 veya 10/1 olması gerektiği deneysel çalışmalar sonucu bulunmuştur. Buna göre, asidik bir tampon çözeltide pH, pKa±1 aralığında olabilir. Benzer şekilde bazik bir tampon çözelti içinde pOH, pKb±1 aralığında olacaktır.

ÖRNEK 3.11

0,400 M CH_3COOH ve 0,500 M CH_3COO^- içeren bir tampon çözeltinin pH'ını hesaplayınız.

$CH_3COOH+H_2O \leftrightarrows CH_3COO^-+H_3O^+$ $\quad K_a=1,75\times10^{-5}$

$[H_3O^+]=Ka\ [CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$

$[H_3O^+]=1,75\times10^{-5}\ (0,400)/(0,500)$

$[H_3O^+]=1,4\times10^{-5}$ M

$pH=-\log[H_3O^+]$

pH=4,85

ÖRNEK 3.12

0,400 M NH_3 ve 0,500 M NH_4Cl içeren bir tampon çözeltinin pH'ını hesaplayınız.

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$ $\quad K_a=5,70\times10^{-10}$

$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_b=K_{su}/K_a=1,00\times10^{-14}/5,70\times10^{-10}$

$K_b=1,75\times10^{-5}$

$pOH=pK_b+\log[NH_3]/[NH_4^+]$

pOH=4,76+log(0,400)/(0,500)

pOH=4,76+(-0,097)

pOH=4,66

pH=14-4,66

pH=9,34

Tampon çözeltilerin pH'ının asit ve baz eklenmesiyle nasıl değiştiğini aşağıdaki örnekte görebiliriz.

ÖRNEK 3.13 *0,04 M HOCl ve 0,06 M NaOCl içeren 250 ml'lik bir tampon çözeltiye*
a) 50 ml 0,01 M HCl
b) 50 ml 0,01 NaOH ilave edilmesiyle pH'ında oluşacak değişimi hesaplayınız.

İlk olarak tampon çözeltinin asit ve baz ilavesinden önceki pH'ını hesaplayalım.

$pH=pK_a+\log[OCl^-]/[HOCl]$
$pH=7,52+\log(0,06)/(0,04)$
$pH=7,70$

a) 50 ml 0,01 M HCl ilave edildikten sonra pH'daki değişim,
$[HOCl]=(0,04x250)\ mmol+(0,01x50)\ mmol/(250+50)ml$
$[HOCl]=0,035\ M$
$[OCl^-]=(0,06x250)\ mmol-(0,01x50)\ mmol/(250+50)ml$
$[OCl^-]=0,048\ M$
$pH=7,52+\log(0,048)/(0,035)$
$pH=7,66$
pH'daki değişim
$\Delta pH=7,70-7,66$
$\Delta pH=0,04$

b) 50 ml 0,01 M NaOH ilave edildikten sonra pH'daki değişim,
$[HOCl]=(0,04x250)\ mmol-(0,01x50)\ mmol/(250+50)ml$
$[HOCl]=0,032\ M$
$[OCl^-]=(0,06x250)\ mmol+(0,01x50)\ mmol/(250+50)ml$
$[OCl^-]=0,052\ M$
$pH=7,52+\log(0,052)/(0,032)$
$pH=7,73$
pH'daki değişim
$\Delta pH=7,70-7,73$
$\Delta pH=-0,03$

Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

İstenilen pH değerinde bir tampon çözelti hazırlayabilmek için öncelikle kullanılacak konjuge asit/baz çiftini belirlemek gerekir (K_a ya da K_b değerlerine bakarak). Daha sonra türlerin kullanılacak miktarları hesaplanır ve bu hesaplamalar sonucunda konjuge asit/baz çiftleri karıştırılarak pH'ı belirli tampon çözelti elde edilmiş olur. Deneysel olarak hazırlanan tampon çözeltinin pH'ı hesaplanan değere tamamen eşit olmayabilir. Fakat hazırladıktan sonra gerekli miktarda asit ve baz ilaveleriyle pH metre okuması yapılarak aradaki küçük farklar kaldırılabilir.

ÖRNEK 3.14

0,55 M asetik asit ve 0,45 M sodyum asetat içeren ve pH'ı 5,0 olan bir tampon çözeltiyi nasıl hazırlarsınız?

$CH_3COOH+H_2O \leftrightharpoons CH_3COO^-+H_3O^+ \quad K_a=1,75x10^{-5}$

$pH=pK_a+\log[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$

$5,0=4,76+\log[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$

$[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]=1,74$

$[CH_3COO^-]=0,45x\ V_{CH_3COO^-}/V_{CH_3COOH}+V_{CH_3COO^-}$

$[CH_3COOH]=0,55x\ V_{CH_3COOH}/V_{CH_3COOH}+V_{CH_3COO^-}$

$[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]=1,74=0,45x\ V_{CH_3COO^-}/0,55xV_{CH_3COOH}$

Toplam hacimi yani $V_{CH_3COOH}+V_{CH_3COO^-}=1000$ ml kabul edersek

$1,74=0,45x(1000-V_{CH_3COOH})/0,55xV_{CH_3COOH}$

$0,957x\ V_{CH_3COOH}=450-0,45xV_{CH_3COOH}$

$1,407x\ V_{CH_3COOH}=450$

$V_{CH_3COOH}=319,83$ ml

$V_{CH_3COO^-}=1000-319,83=680,17$ ml

Bulunan hacimlerde asetik asit ve sodyum asetat karıştırılarak son pH, pH metre ile kontrol edilir. İstenen pH değeri teorik hesapla uyum içinde değilse az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH ayarlanabilir.

0,25 M formik asit (HCOOH) ile 0,30 M sodyum format (HCOONa) içeren ve pH'ı 8,0 olan tampon çözeltiyi nasıl hazırlarsınız?

SIRA SİZDE 5

Özet

AMAÇ 1 *Sulu çözelti sistemlerinde bileşenleri ve özelliklerini tanımlamak,*

Su, canlıların hayat kaynağı olması yanı sıra birçok anorganik madde için de iyi bir çözücüdür. Sulu çözeltiler, bileşenlerden miktarı az olanın (çözünenin), miktarı fazla olan suyun (çözücünün) içerisinde çözünmesiyle oluşur. Çözücü ve çözünenler katı, sıvı ve gaz olabilirler. Suda çözündüğünde elektriksel iletkenliği sağlayan elektrolitler, tamamen veya kısmen iyonlaşmalarına göre kuvvetli ve zayıf elektrolitler olarak adlandırılırlar.

AMAÇ 2 *Asit ve bazlar ile ilgili kavramları yorumlamak,*

Kimyacılar ilk zamanlarda yalnızca sulu çözeltileri gözlemlemiş ve turnusol kağıdını kırmızıya çeviren, tadı ekşi olan maddeleri *asit,* turnusol kağıdını maviye çeviren ve tadı acı olan maddeleri ise baz olarak isimlendirmişlerdir. Bugüne kadar çeşitli asit-baz tanımları yapılmış ve kullanılmıştır.

Arrhenius asit-baz tanımı: Sulu çözeltilerinde iyonlaşarak hidronyum iyonu oluşturan maddelere *asit*, sulu çözeltilerinde iyonlaşarak hidroksit iyonu oluşturan maddelere *baz* denir.

Brønsted-Lowry asit-baz tanımı: Proton veren maddeler *asit*, proton alan maddeler ise *baz* olarak tanımlanmıştır.

Lewis asit-baz tanımı: Bir atom, molekül veya iyon ile kovalent bağ oluşturmak için uygun eşleşmemiş elektron çifti içeren maddeler *baz*, kovalent bağ oluşturabilmek için bazdan gelecek elektron çiftini kabul edebilecek maddeler ise *asit* olarak isimlendirilmiştir.

Konjuge Asitler ve Bazlar: Karşılıklı olarak bir proton alıp verme yoluyla aralarında ilişki olan asit ve bazlara konjuge *asit-baz çifti* denir.

Amfiprotik Maddeler: Bazı reaksiyonlarda asit, bazı reaksiyonlarda baz olarak davranan molekül ve iyonlardır.

Dipolar iyon (zwitter ion): Kendi içinde pozitif ve negatif yük taşıyan bileşiklerdir.

Otoprotoliz: Amfiprotik çözücülerin kendi kendilerine iyonlaşarak bir çift iyon oluşturdukları asit-baz reaksiyonudur.

Asit ve Baz Kuvvetleri: Asit ve bazların kuvveti su içerisindeki davranışlarına göre belirlenir. Suda tamamen iyonlarına ayrışan asit veya bazlar kuvvetli, kısmen iyonlaşanlar ve belirli bir iyonlaşma sabiti değeri bulunanlar ise zayıf asit veya baz olarak adlandırılırlar.

AMAÇ 3 *Kimyasal denge ve denge sabiti ifadelerini farklı durumlara uygulamak,*

$mM+yY \leftrightarrows kK+eE$ şeklinde genel bir reaksiyonda, ileri yönlü reaksiyon hızı ile geri yönlü reaksiyon hızının eşitlendiği denge durumuna *kimyasal denge* denir. Denge durumunda reaktiflerin ve ürünlerin derişiminde bir değişiklik olmaz. Fakat bunun anlamı, reaksiyondaki etkileşimlerin durmuş olması değil, ileri ve geri yönlü reaksiyon hızlarının eşit olmasından dolayı derişimlerin sabit kalmasıdır. K ile ifade edilen *denge sabiti* ifadesi için denge bağıntısı;

$$K = \frac{[K]^k [E]^e}{[M]^m [Y]^y}$$ olarak yazılır.

Denge ifadesinde, ürünler paya, reaktifler paydaya yazılır. Reaksiyonda yer alan stokiyometrik katsayılar (küçük harfle yazılanlar), büyük harflerle yazılan kimyasal türlerin üssü şeklinde gösterilir. Bu ifadede [ ] ile gösterilen terimler; çözünmüş türler için molar derişim, gaz fazındaki türler için atmosfer cinsinden kısmi basınç (P) olarak yer alır. Köşeli parantezde üs olarak yer alan stokiyometrik katsayılar kısmi basınç ifadesinde de üs olarak kullanılır. Saf haldeki katı ve sıvılar denge sabiti ifadelerinde yer almazlar. K değeri bu terimleri içerir. Denge sabiti K'nın değeri denge halindeki sıcaklık değişmediği sürece sabit kalır. Bu nedenle K değerleri verilirken sıcaklık mutlaka belirtilmelidir.

Denge halindeki bir sisteme dışarıdan müdahale edilirse (sıcaklık, basınç ve derişim değişmesi veya katalizör eklenmesi gibi) *Le Châtelier* ilkesine göre sistem bu etkiyi yok edecek yönde ilerleyerek yeni bir denge oluşturur. Dengedeki türlerden birinin derişimi artırılırsa, sistem bu maddenin derişimini azaltacak yöne doğru ilerler. Reaksiyondaki herhangi bir türün miktarının değiştirilmesi sonucu oluşan denge kaymasına *kütle etkisi* denir.

Denge sabiti (K), tepkime türlerine bağlı olarak farklı şekillerde adlandırılır. İyon çarpımı sabiti (K_{su}), zayıf asit yada zayıf bazlar için iyonlaşma sabiti (K_a ya da K_b), çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$), oluşum sabiti (β_n), yükseltgenme-indirgenme dengeleri (K_{redoks}), karışmayan iki çözücü arasında bir sıvının dağılma dengesi (K_d).

AMAÇ 4

Su ve zayıf asit-bazlar için iyonlaşma sabiti ifadeleri ile birlikte pH ve pOH kavramlarını yorumlamak,

Saf su oldukça zayıf bir elektrolittir. Bu nedenle çözücü olarak suyun kullanıldığı çözeltilerde suyun iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ ve OH^- miktarları oldukça azdır.

$$H_2O+H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

Suyun iyonlaşmasına ait denge sabiti ifadesi;

$$K=[H_3O^+][OH^-]/[H_2O]^2$$

şeklinde yazılabilir. Fakat bu reaksiyon sonucu oluşan H_3O^+ ve OH^- derişimlerinin yanında H_2O derişimi oldukça büyüktür. Ve denge sabiti ifadesindeki $[H_2O]^2$ sabit kabul edilerek K denge sabiti ile birleştirilir.

$$K[H_2O]^2=[H_3O^+][OH^-]$$

Buradaki $K[H_2O]^2$ değeri suyun iyonlar çarpımı sabiti adını alır ve K_{su} olarak ifade edilir.

$$K_{su}=[H_3O^+][OH^-]$$

25 °C'de $K_{su}=1{,}00\times10^{-14}$ olup

Saf suda $[H_3O^+]=[OH^-]$ olduğundan

$$[H_3O^+][OH^-]=1{,}00\times10^{-14}$$

$$[H_3O^+]=[OH^-]=1{,}00\times10^{-7}$$ bulunur.

Zayıf asit ve bazlar suda kısmen iyonlaşırlar. Bu nedenle suda tamamen iyonlaşabilen kuvvetli asit ve bazlardan farklı olarak iyonlaşma sabiti değerleri vardır. Bu değer asitler için asit iyonlaşma sabiti, bazlar için ise baz iyonlaşma sabiti adını alır. Bunlara sırasıyla birer örnek verirsek;

$$CH_3COOH+H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a=[H_3O^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$$

$$NH_3+H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b=[NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$$

Buradan tüm konjuge asit-baz çiftleri için geçerli olan $K_{su}=K_a \times K_b$ eşitliği yazılabilir.

K_a veya K_b değerlerinden bir tanesini bilmek diğerini hesaplamak için yeterlidir.

HX türündeki zayıf bir asit suda çözündüğünde, iki H_3O^+ kaynağı vardır:

1. Zayıf Asit'in iyonlaşmasından gelen H_3O^+
2. Suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+

Zayıf asitin iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ nın yanında suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+ ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu durumda zayıf asitin iyonlaşması sonucu oluşan türler arasında

$$[X^-] \cong [H_3O^+]$$ kabulü yapılır.

HX zayıf asitinin analitik derişimi C_{HX} ile gösterilir ve buda HX ve konjuge bazı olan X^- nin derişimlerinin toplamına eşittir.

$$C_{HX}=[HX]+[X^-]$$

Burada $[X^-]$ yerine bir önceki eşitlikten $[H_3O^+]$ yazılabilir.

$$H_3O^+=[HX]+C_{HX}$$ elde edilir.

[HX] eşitliğin diğer tarafına alınarak yeniden düzenlenirse;

$$[HX]=C_{HX}-[H_3O^+]$$

Elde edilen bu son ifadeler zayıf asite ait K_a dengesinde yerine yazılırsa;

$$K_a=[H_3O^+]^2/C_{HX}-[H_3O^+]$$

Bu eşitlik düzenlenir ve 2. dereceden denkleme dönüştürülür.

$$[H_3O^+]^2+K_a[H_3O^+]-K_aC_{HCN}=0$$

Bu denklemin çözülmesiyle zayıf asitin $[H_3O^+]$ değeri hesaplanabilir.

Bazı durumlarda bu 2.derece denklemi çözmeye gerek kalmadan birtakım kabuller yaparak işlem daha basitleştirilebilir. Kısa çözümü yapabilmek için öncelikle $C_{HCN}/K_a \geq 100$ olması gerekir. Çünkü, ancak bu durumda $[H_3O^+]$ değerini bulurken yapılan hata %5 olacaktır.

$$\left[H_3O^+\right]=\sqrt{KaC_{HX}}$$ yazılabilir.

Zayıf bazlarda $[OH^-]$, zayıf asitlerde $[H_3O^+]$ değerini bulmak için anlatılan çözüm yollarının benzeri şekilde hesaplanır.
Bir çözeltideki hidronyum iyonu derişiminin eksi logaritması pH, hidroksit iyonu derişiminin eksi logaritması pOH olarak tanımlanır.

$pH=-\log [H_3O^+]$
$pOH=-\log [OH^-]$

ve benzer şekilde aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$pK=-\log K$
$K_{su}=[H_3O^+]\,[OH^-]$
$-\log K_{su}=-\log [H_3O^+]\,[OH^-]$
$-\log Ksu=-\log [H_3O^+]-\log [OH^-]$
$pK_{su}=pH+pOH$

25 °C'de $K_{su}=1{,}00x10^{-14}$ idi
Dolayısıyla $pK_{su}=14{,}00$ yazılabilir.
Yani $pH+pOH=14{,}00$ olur.

AMAÇ 5 *Tampon çözeltilerin özelliklerini açıklamak ve tampon çözeltiler ile ilgili işlemleri uygulamak,*

Az miktarda asit veya baz ilave edildiğinde pH'ı değişmeyen konjuge asit/baz çifti içeren çözeltilere *Tampon çözelti adı verilir.* Tampon çözeltiler; asidik, bazik ve nötral olmak üzere üç grupta toplanabilirler.
Zayıf asit olarak HA ve konjuge bazı olarak da NaA tuzunu içeren bir çözelti için

$HA+H_2O \leftrightarrows A^-+H_3O^+ \qquad K_a=[H_3O^+][A^-]/[HA]$

asidik tampon için;

$[H_3O^+]=Ka\ C_{HA}/C_{NaA}$

Benzer şekilde bazik tampon için de,

$[OH^-]=K_b\ C_{baz}/C_{konj.asit}$ ifadeleri elde edilir.

Her iki tarafın eksi logaritması alınarak;

$pH=pK_a+\log[A^-]/[HA]$

Henderson-Hasselbalch eşitliği adı verilen ve tampon sistemlerin pH'ını veren eşitlik bulunur.
Tampon çözeltiye az miktarda asit ilave edilirse tuz ile az miktarda baz ilave edilirse asit ile reaksiyona girerek sırasıyla daha fazla miktarda asit ve tuz oluşturacaktır. Bir tampon çözeltinin 1,00 litresine ilave edildiğinde bu çözeltinin pH'ını 1,00 birim değiştiren kuvvetli asit yada kuvvetli bazın mol sayısına *tampon kapasitesi* adı verilir.
İyi ve etkinliği yüksek olan bir tampon çözelti hazırlamak için tampon kapasitesinin yüksek tutulması gerekir. Bunun için, tamponu oluşturan türlerin derişimlerinin olabildiğince yüksek ve birbirine yakın olması gerekir. Asidik bir tampon çözeltide pH, pKa±1 aralığında olabilir. Benzer şekilde bazik bir tampon çözelti içinde pOH, pKb±1 aralığında olacaktır.
İstenilen pH değerinde bir tampon çözelti hazırlayabilmek için öncelikle K_a ya da K_b değerlerine bakarak kullanılacak konjuge asit/baz çiftini belirlemek gerekir. Daha sonra türlerin kullanılacak miktarları hesaplanır. Ve bu hesaplamalar sonucunda konjuge asit/baz çiftleri karıştırılarak pH'ı belirli tampon çözelti elde edilmiş olur.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdakilerden hangisi kuvvetli elektrolit sınıfındadır?

a. HIO_3
b. NH_3
c. NaOH
d. HOCl
e. CH_3COOH

2. Aşağıdakilerden hangisi otoprotoliz eşitliğidir?

a. $HCN+H_2O \leftrightarrows CN^-+H_3O^+$
b. $CN^-+H_2O \leftrightarrows HCN+OH^-$
c. $HCl+H_2O \leftrightarrows Cl^-+H_3O^+$
d. $NH_3+H_2O \leftrightarrows NH_4^++OH^-$
e. $CH_3NH_2+CH_3NH_2 \leftrightarrows CH_3NH_3^++CH_3NH^-$

3. aA+bB⇆cC+dD ile gösterilen denge halindeki bir tepkime için aşağıdaki ifadelerden hangisi **yanlıştır?**

a. Denge sabiti ifadesinde saf katılar yer almazlar
b. B'nin derişimi artırılırsa denge sola doğru ilerler
c. Sıcaklık artırılırsa sistem bunu dengeleyecek yöne doğru ilerler
d. Su denge sabiti ifadesinde yer almaz
e. Gazlar denge sabiti ifadesinde kısmi basınç (P) cinsinden ifade edilirler.

4. $1{,}00x10^{-3}$ M etilamin hidroklorür çözeltisindeki hidronyum iyonu derişimini hesaplayınız.

a. $5{,}08x10^{-5}$ M
b. $4{,}81x10^{-6}$ M
c. $1{,}00x10^{-6}$ M
d. $1{,}52x10^{-7}$ M
e. $2{,}31x10^{-14}$ M

5. 0,02 M sodyum asetatın pH'ı aşağıdakilerden hangisidir?

a. 13,76
b. 10,94
c. 8,53
d. 8,06
e. 6,45

6. 70 ml 0,150 M HCl ile 50 ml 0,250 M NaOH'in karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin pH'ı aşağıdakilerden hangisidir?

a. 1,78
b. 10,44
c. 12,2
d. 12,60
e. 13,3

7. 0,02 M HNO_3 çözeltisi su ile 10 kat seyreltildiğinde pH'ındaki değişim kaç birimdir?

a. 0,01 birim
b. 0,1 birim
c. 0,2 birim
d. 1,00 birim
e. 10 birim

8. Aşağıdakilerden hangisi tampon çözeltilerle ilgili **yanlış** bir ifadedir?

a. Az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH'ı değişmez
b. Seyrelme pH'ı değiştirmez
c. Tamponu oluşturan türlerin derişimleri birbirlerinden çok farklı olmalıdır
d. $pH=pK_a\pm1$ aralığında olmalıdır
e. Tampon çözeltiler konjuge asit/baz çiftlerinden oluşur.

9. 0,03 M CH_3COOH ve 0,03 M CH_3COONa içeren 100 ml'lik bir çözeltiye 1,00 mmol NaOH ilave edildiğinde yeni çözeltinin pH'ı aşağıdakilerden hangisidir?

a. 3,76
b. 4,46
c. 4,76
d. 5,28
e. 5,76

10. pH'ı 8,5 olan bir tampon çözelti hazırlayabilmek için 200 ml 0,180 M NH_3 çözeltisine kaç gram NH_4Cl eklenmelidir?

a. 10,1
b. 10,7
c. 34,8
d. 42,8
e. 53,5

Yaşamın İçinden

Midemize giren tuza ne olur?

Pek çoğumuz, tuzlu bir besin maddesi yediğimizde, vücudumuzun son hücresine kadar etkilendiğimizi aklımıza getirmeyiz.

Tuz, deyim yerinde ise; ancak su ile temas ettiğinde "aktif" hale gelir ve çözünerek, bileşenlerine ayrılır. Elektrik yüklü sodyum ve klor atomları su molekülleri ile çevrilerek birbirlerinden ayrılırlar ve vücuttaki işlevlerini yerine getirmeye başlarlar. Sodyum iyonları, sinir hücrelerinin elektrik sinyallerini iletmesinde görev alırlar. Klor iyonları, midede hidroklorik aside dönüşerek gıdaların hazım için hazırlanmasını sağlar.

Kaynak: Bilim ve Teknik Dergisi, Ağustos 1984, Sayı 204, Sayfa No: 18.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. c	Yanıtınız yanlış ise, "Sulu Çözelti Sistemleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. e	Yanıtınız yanlış ise, "Asitler ve Bazlar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. b	Yanıtınız yanlış ise, "Kimyasal Denge" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. d	Yanıtınız yanlış ise, "Zayıf Asitlerde Hidronyum İyonu Derişimi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. c	Yanıtınız yanlış ise, "pH ve pOH kavramları" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. c	Yanıtınız yanlış ise, "pH ve pOH kavramları" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. d	Yanıtınız yanlış ise, "pH ve pOH kavramları" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. c	Yanıtınız yanlış ise, "Tampon Çözeltiler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. b	Yanıtınız yanlış ise, "Tampon Çözeltiler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. b	Yanıtınız yanlış ise, "Tampon Çözeltilerin Hazırlanması" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Asit: $ClCH_2COOH$

Konjuge Bazı: $ClCH_2COO^-$

Sıra Sizde 2

$OCl^- + H_2O \leftrightarrows HOCl + OH^-$

$K_b = K_{su}/K_a$

$K_b = 1{,}00 \times 10^{-14} / 3{,}0 \times 10^{-8}$

$K_b = 3{,}33 \times 10^{-7}$

Sıra Sizde 3

pOH=14-10,44=3,56

$[OH^-] = 10^{-3,56} = 2{,}75 \times 10^{-4}$ M

Kuvvetli baz olduğu için $[OH^-] = M_{NaOH} = 2{,}75 \times 10^{-4}$ M

Sıra Sizde 4

pH=4,80 $[H_3O^+] = 1{,}58 \times 10^{-5}$

$HA + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$

$Ka = (1{,}58 \times 10^{-5})^2 / (0{,}3)$

$Ka = 8{,}32 \times 10^{-10}$

Sıra Sizde 5

Formik asite ait K_a değeri tablodan $1{,}80 \times 10^{-4}$ olarak bulunur. Etkin bir tampon pH değeri pKa±1 olmalıdır. Dolayısıyla formik asit/format tamponu için pH=2,74-4,74 aralığında olabilir. Bu durumda soruda istenen pH=8,0 tamponu bu zayıf asit/konjuge baz sistemiyle hazırlanamaz.

Yararlanılan Kaynaklar

Gündüz, T. (1993). **Kantitatif Analiz Ders Kitabı**, Ankara, Bilge Yayınları.

Gündüz, T. (1996). **Kalitatif Analiz Ders Kitabı**, Ankara, Bilge Yayınları.

Harris, D.C. (1994). **Analitik Kimya**, Ankara, Gazi Büro Kitabevi.

Mortimer, C.E. (1999). **Modern Üniversite Kimyası**, İstanbul, Çağlayan Kitabevi.

Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Saunders College Publishing, Seventh Edition.

Usanmaz, A. (1991). **Quantitative Analytical Chemistry**, Ankara, ODTÜ yayınları.

4

Amaçlarımız

Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

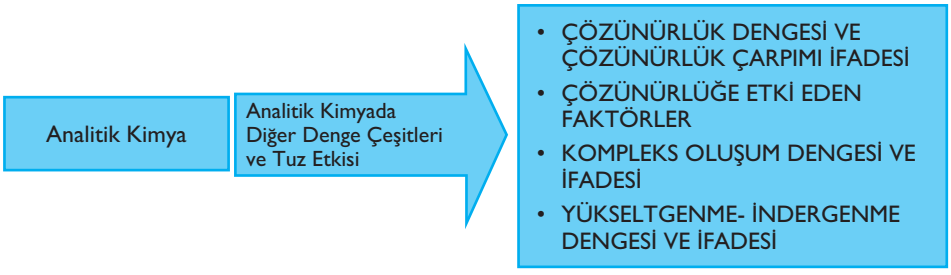
- Tanımlanan bir kimyasal ifadenin çözünürlük dengesini ve çözünürlük çarpımı ifadesini farklı durumlara uygulayabilecek;
- Verilen bir durum için çözünürlüğe etki eden faktörlerin neler olduğunu, derişim ile aktiflik arasındaki ilişkiyi belirleyici faktörün nasıl değiştiğini yorumlayabilecek;
- Bir kompleks oluşum dengesinde değişkenlerin büyüklüklerinin nasıl değiştiğini farklı durumlara uygulayabilecek;
- Verilen bir durum için yükseltgenme-indirgenme denge ifadesini yorumlayabilecek

bilgi ve beceriler kazanabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Çözünürlük Çarpımı
- Aktiflik
- Aktiflik Katsayısı
- Debye-Hückel Eşitliği
- Kompleks Oluşum Tepkimeleri
- Yükseltgenme-İndirgenme Tepkimeleri

İçerik Haritası



Analitik Kimyada Diğer Denge Çeşitleri ve Tuz Etkisi

ÇÖZÜNÜRLÜK DENGESİ ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI İFADESİ

İki veya daha fazla çözünen madde biraraya geldiğinde, **çökelek** adını verdiğimiz çözünmeyen bir ürün oluşturuyorsa bu tür tepkimelere çöktürme tepkimeleri denir. Örneğin, gümüş nitrat çözeltisi üzerine potasyum klorür çözeltisi eklenirse, gümüş klorür ($AgCl_{(k)}$) çökeleği oluşur. Böyle bir tepkime için kimyasal eşitliği aşağıdaki gibi yazabiliriz.

Çökelek: İki veya daha fazla çözünen türün bir araya gelmesiyle oluşan ve çözünmeyen katıdır.

$$Ag^{+}_{(suda)} + Cl^{-}_{(suda)} \rightarrow AgCl_{(k)}$$

Oluşan gümüş klorür katısı çözelti ortamında tekrar iyonlarını oluşturmak üzere ayrışır.

$$AgCl_{(k)} \rightarrow Ag^{+}_{(suda)} + Cl^{-}_{(suda)}$$

Gümüş klorür gibi sulu çözeltilerinde çözünürlüğü az olan tuzlar bir denge tepkimesi şeklinde iyonlarını oluştururlar.

$$AgCl_{(k)} \leftrightarrows Ag^{+}_{(suda)} + Cl^{-}_{(suda)}$$

Gümüş okzalat ($Ag_2C_2O_4$) çözünürlüğü az olan bir tuzdur ve saf sudaki çözünürlük dengesi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$Ag_2C_2O_{4(k)} \leftrightarrows 2Ag^{+}_{(suda)} + C_2O_4^{2-}{}_{(suda)}$$

Bu tepkime için denge sabiti ifadesi aşağıda verildiği gibi yazılabilir.

$$K = \frac{\left[Ag^{+}\right]^2 \left[C_2O_4^{2^-}\right]}{\left[Ag_2C_2O_4\right]}$$

Katı haldeki bir bileşiğin derişimi sabit olduğundan denge sabiti ifadesinde yer almaz. Bu nedenle, denge sabiti ifadesi tekrar düzenlenerek aşağıdaki gibi yazılabilir.

$K\ [Ag_2C_2O_4] = [Ag^+]^2\ [C_2O_4^{2-}]$

Çözünürlük Çarpımı Sabiti, $K_{çç}$: Az çözünen bir tuzun iyonlarıyla denge durumunu tanımlayan ifadedir.

Bu yeni ifadede K x $[Ag_2C_2O_4]$ çarpımı **çözünürlük çarpımı sabiti** adını alır ve $\mathbf{K_{çç}}$ ile gösterilir. Çeşitli az çözünen tuzların sıcaklık ile değişebilen çözünürlük çarpımı sabitleri Ek 1'de verilmiştir.

Yukarıdaki eşitlik yeniden düzenlenerek aşağıdaki gibi yazılabilir :

$K_{çç} = [Ag^+]^2\ [C_2O_4^{2-}]$

Çözünürlük çarpımı ifadesinin sadece ortamda katı gümüş okzalat bulunması ve çözünmüş Ag^+ ve $C_2O_4^{2-}$ iyonları ile dengede olması durumunda geçerli olduğu unutulmamalıdır. Çözünürlük çarpımı ifadesi kullanılarak az çözünen tuzların sudaki çözünürlüğü hesaplanabilir. Örneğin, aşağıda çözünürlük çarpımı sabitleri verilen gümüş klorür ve gümüş okzalat tuzlarının sudaki çözünürlüklerini karşılaştıracak olursak;

AgCI $(K_{çç} = 1{,}82 \times 10^{-10})$
$Ag_2C_2O_4$ $(K_{çç} = 3{,}5 \times 10^{-11})$

Sulu çözeltide gerçekleşen dengeler aşağıdaki eşitlikler ile verilir.

$$AgCl_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)}$$

$$Ag_2C_2O_{4_{(k)}} \rightleftharpoons 2Ag^+_{(suda)} + C_2O^{2-}_{4(suda)}$$

Bu dengeler için çözünürlük çarpımı ifadeleri şöyle yazılır :

$$K_{çç} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = 1{,}82 \times 10^{-10}$$

$$K_{çç} = \left[Ag^+\right]^2\left[C_2O_4^{2-}\right] = 3{,}5 \times 10^{-11}$$

Çözünürlük, s: Belli sıcaklıkta, belirli bir çözücüde çözünebilen maksimum çözünen madde miktarıdır ve s ile sembolize edilir.

AgCl'nin ve $Ag_2C_2O_4$'ün denge tepkimeleri incelendiğinde; çözünen her 1 mol AgCl için 1 mol Ag^+ ve 1 mol Cl^-, çözünen her 1 mol $Ag_2C_2O_4$ için 2 mol Ag^+ ve 1 mol $C_2O_4^{2-}$ oluştuğu görülmektedir. Bu nedenle aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

AgCl'nin çözünürlüğü = s = $[Ag^+]$ = $[Cl^-]$

$Ag_2C_2O_4$'ün çözünürlüğü = s = $\dfrac{\left[Ag^+\right]}{2} = \left[C_2O_4^{2-}\right]$

Bu eşitlikler çözünürlük çarpımı ifadelerinde yerine konulursa;

$$\left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = 1{,}82 \times 10^{-10}$$

$$\left[Ag^+\right]^2 = 1{,}82 \times 10^{-10}$$

$$\left[Ag^+\right] = \left[Cl^-\right] = \sqrt{1{,}82 \times 10^{-10}} = 1{,}35 \times 10^{-5} M = s$$

$$\left[Ag^+\right]^2\left[C_2O_4^{2-}\right] = 3{,}5 \times 10^{-11}$$

$$(2\left[C_2O_4^{2-}\right])^2\left[C_2O_4^{2-}\right] = 3{,}5\times10^{-11}$$

$$\left[C_2O_4^{2-}\right] = \left[\frac{3{,}5\times10^{-11}}{4}\right]^{\frac{1}{2}} = 2{,}06\times10^{-4}\,M \;=\; s$$

Değeri elde edilir. Değişkenlerden $[C_2O_4^{2-}] > [Cl^-]$ olduğundan $Ag_2C_2O_4$ suda AgCl'den daha çok çözünür.

Çözünürlüğü 6,7 x 10^{-3} g/L olan Ag_3PO_4'ün çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

SIRA SİZDE 1

ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Çökeleklerin çözünürlüğüne etki eden faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- Ortak iyon etkisi
- pH
- Elektrolit etkisi
- Kompleks oluşumu

Ortak iyon etkisi: Ortak iyon etkisi, az çözünen bir tuzun iyonlarından en az bir tanesini içeren bir maddenin çözelti ortamına ilave edilmesi ile çözünürlükte meydana gelen azalmadır. Bir tuzun bileşenlerinden birisi farklı bir kaynaktan çözelti ortamına eklenirse o tuzun çözünürlüğü azalır. Bu durumu PbI_2'ün sudaki ve 0,01 M NaI'daki çözünürlüklerini karşılaştırarak değerlendirebiliriz.

Çözelti ortamında var olan tepkimeler;

$$PbI_{2(k)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(suda)} + 2I^-_{(suda)}$$

PbI_2'ün çözünürlüğü = $\left[Pb^{2+}\right] = \frac{1}{2}\left[I^-\right] = s$

$2\,[Pb^{2+}] = [I^-]$

PbI_2'ün sudaki çözünürlüğü çözünürlük çarpımı ifadesinden hesaplanabilir.

$K_{çç} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

$$\left[Pb^{2+}\right](2\left[Pb^{2+}\right])^2 = 7{,}9\times10^{-9}$$

$$[Pb^{2+}] = \left(\frac{7{,}9\times10^{-9}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$s = [Pb^{2+}] = 1{,}25 \times 10^{-3}$ M olarak bulunur.

PbI_2'ün 0,01 M NaI içindeki çözünürlüğü ise aşağıda verildiği gibi hesaplanabilir. NaI sulu ortamda Na^+ ve I^- iyonlarına ayrışır. Bu nedenle ortamda iki tane I^- kaynağı vardır: NaI'dan gelen I^- ve PbI_2'den gelen I^-.

$NaI_{(k)} \rightarrow Na^+_{(suda)} + I^-_{(suda)}$

Ortamdaki toplam I^- derişimi;

$[I^-] = C_{NaI} + 2[Pb^{2+}]$

$[I^-] = 0{,}01 + 2[Pb^{2+}]$

Bu ifade PbI_2'ün çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa;

$K_{çç} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

$[Pb^{2+}]\,(0{,}01+2[Pb^{2+}])^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

PbI_2'ün çözünürlüğünü hesaplamak için üçüncü dereceden denklemin çözülmesi gerekir. Ancak Le-Chatelier ilkesi gereği NaI'ün iyonlaşmasından gelen I^- iyonu

$$PbI_{2(k)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(suda)} + 2I^-_{(suda)}$$

İfadesinde PbI_2'ün iyonlaşma dengesini I^- derişimini azaltacak yöne kaydırır. Bu nedenle PbI_2'ün iyonlaşmasından gelen Pb^{2+} derişiminin 0,01 M yanında çok küçük olduğu kabulü yapılabilir.

$[Pb^{2+}] << 0{,}01$

$[I^-] = 0{,}01$ M

Çözünürlük çarpımı ifadesi yeniden düzenlenirse;

$[Pb^{2+}]\,(0{,}01)^2 = 7{,}9 \times 10^{-9}$

$[Pb^{2+}] = 7{,}9 \times 10^{-5}$

Ortama ilave edilen 0,01 M NaI, PbI_2'ün çözünürlüğünü ($1{,}25 \times 10^{-3}/7{,}9 \times 10^{-5}$) yaklaşık 16 kat azaltmaktadır.

SIRA SİZDE 2

Az çözünen bir tuz olan $Pb(IO_3)_2$'nin 0,1 M $Pb(NO_3)_2$'deki çözünürlüğünü hesaplayınız.

pH: Çözelti ortamında az çözünen bir tuzun iyonlarından biri veya her ikisi ortamdaki H_3O^+ ve OH^- iyonları ile başka denge tepkimeleri gerçekleştiriyorsa, tuzun çözünürlüğü değişir. Örneğin $Cu(OH)_2$'nin sudaki ve 0,01 M HCl içeren çözeltideki çözünürlüğünü aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

$Cu(OH)_2$'nin saf sudaki çözünürlüğü çözünürlük çarpımı sabitinden hesaplanabilir.

$$Cu(OH)_{2(k)} \leftrightarrows Cu^{2+}_{(suda)} + 2OH^-_{(suda)}$$

$K_{çç} = [Cu^{2+}]\,[OH^-]^2 = 4{,}8 \times 10^{-20}$

$Cu(OH)_2$'in çözünürlüğü = $[Cu^{2+}] = \dfrac{[OH^-]}{2} = s$

$2[Cu^{2+}] = [OH^-]$

Bu ifade çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa;

$[Cu^{2+}]\,(2[Cu^{2+}])^2 = 4{,}8 \times 10^{-20}$

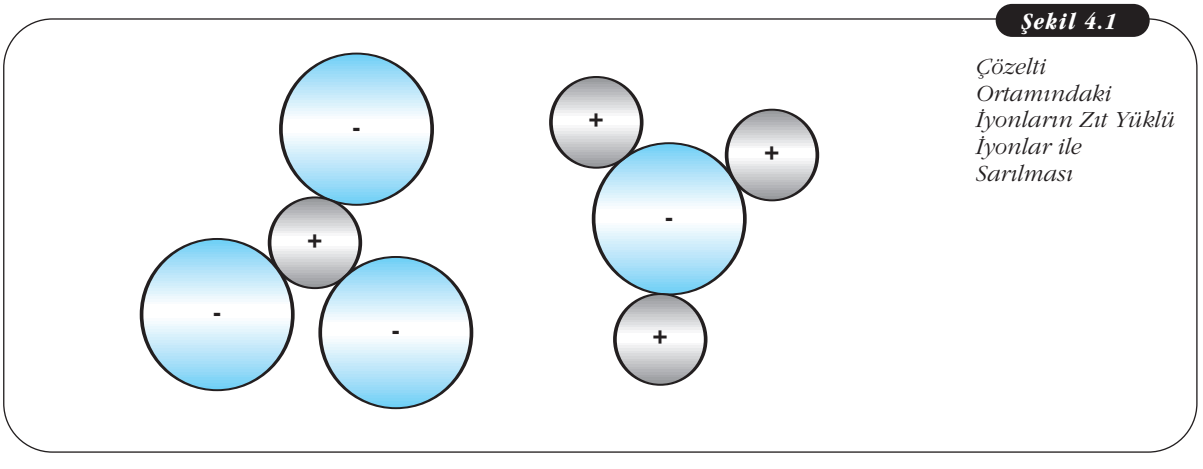
$$[Cu^{2+}] = \left(\frac{4{,}8\times10^{-20}}{4}\right)^{1/3}$$

Çözünürlük = $[Cu^{2+}] = 2{,}29 \times 10^{-7}$ M olarak bulunur

Ancak ortama 0,01 M HCl ilave edildiğinde ortamdaki H_3O^+ derişimi 0,01 M olur (suyun iyonlaşmasından gelen H_3O^+ derişimi ihmal edilebilir). $Cu(OH)_2$'nin iyonlaşması ile oluşan OH^- iyonları ortamda bulunan H_3O^+ iyonları ile tepkimeye girer ve OH^- derişimi azalır. Le-Chatelier ilkesi gereği $Cu(OH)_2$ iyonlaşma dengesi azalan OH^- derişimini arttıracak yöne kayar ve bu nedenle $Cu(OH)_2$'nin çözünürlüğü artar.

Elektrolit etkisi: Az çözünen tuzların iyonlaşma dengeleri ortama ilave edilen elektrolit derişiminden etkilenmektedir. Bu durum ilave edilen elektrolit az çözünen tuzun iyonlaşma ürünlerinden biri olmasa bile geçerlidir. Örneğin gümüş okzalatın 0,01 M sodyum klorürdeki çözünürlüğü saf sudaki çözünürlüğünün 1,2 katıdır.

Elektrolit ilavesi ile çözünürlükteki bu değişimin nedeni, elektrolit iyonlarının dengede yer alan iyonlar etrafında iyon yüküne zıt yükte bir iyonik atmosfer oluşturmasıdır. Gümüş okzalat çözeltisine sodyum klorür ilave edildiğinde pozitif yüklü Ag^+ iyonlarının etrafı negatif yüklü Cl^- iyonları ile sarılır. Benzer şekilde negatif yüklü $C_2O_4^{2}$ iyonları da pozitif yüklü Na^+ iyonları ile sarılır. İyonik atmosfer nedeni ile gümüş iyonları, elektrolitin bulunmadığı ortama göre daha az pozitif, okzalat iyonları ise daha az negatiftir. Gümüş iyonu ile okzalat iyonu arasındaki çekim saf sudakine göre azalır ve sonuç olarak gümüş okzalatın çözünürlüğü artar.



Şekil 4.1

Çözelti Ortamındaki İyonların Zıt Yüklü İyonlar ile Sarılması

Yapılan çalışmalar, denge ortamına ilave edilen elektrolitlerin çözünürlük üzerine etkisinin, elektrolitin cinsinden bağımsız ancak iyonik atmosferdeki yükün büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermiştir. **İyonik şiddet** adı verilen ve **μ** ile sembolize edilen çözelti özelliği değiştikçe, az çözünen tuzların çözünürlüğü değişmektedir ve iyonik şiddet arttıkça iyonlaşma artmaktadır.

İyonik Şiddet: Çözeltideki iyonların toplam derişimine ve bu iyonların her birinin yüküne bağlı çözelti özelliğidir.

İyonik şiddet aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanır:

$$\mu = {}^{1}/_{2} \times (M_A Z_A^2 + M_B Z_B^2 + M_C Z_C^2 + ...)$$

Bu eşitlikte M_A, M_B, M_C, ... A, B, C .... türlerinin derişimini, Z_A, Z_B, Z_C ... bu türlerin yüklerini göstermektedir.

ÖRNEK 4.1

0,01 M $Al(NO_3)_3$ ve 0,1 M Na_2SO_4 içeren bir çözeltinin iyonik şiddetini aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

0,01 M $Al(NO_3)_3$ için $[Al^{3+}] = 0,01$ M

$[NO_3^-] = 0,03$ M

0,1 M Na_2SO_4 için $[Na^+] = 0,2$ M

$[SO_4^{2-}] = 0,1$ M olduğundan

$\mu = {}^{1}/_{2} \times (0{,}01 \times 3^2 + 0{,}03 \times 1^2 + 0{,}2 \times 1^2 + 0{,}1 \times 2^2)$
$\mu = {}^{1}/_{2} \times (0{,}09 + 0{,}03 + 0{,}2 + 0{,}4)$
$\mu = 0{,}36$ olarak bulunur

SIRA SİZDE 3

0,03 M $FeCl_3$ ve 0,02 M $MgCl_2$ içeren bir çözeltinin iyonik şiddetini hesaplayınız.

Kompleks Oluşumu

Az çözünen tuzların çözünürlüğü, az çözünen tuzun iyonlarından biriyle veya tuzun kendisi ile tepkimeye giren bir maddenin ilavesi ile değişir. Bu konu ile ilgili kapsamlı bilgi Kompleks Oluşumu Dengesi ve İfadesi bölümünde verilecektir.

Aktiflik Katsayıları

Aktiflik: Çözeltideki iyonların etkin derişimidir.

Aktiflik Katsayısı: Bir çözelti içinde bulunan iyonların termodinamik davranışlarını ifade eden derişimi ile, gerçek derişiminin birbirine oranıdır.

Aktiflik, derişimin bir ölçüsüdür ve o türün derişimi ile aktiflik katsayısının çarpımıdır.

$a_A = [A]\ \gamma_A$

Bu eşitlikte;

a_A: A türünün aktifliği

[A]: A türünün derişimi

γ_A: A türünün aktiflik katsayısıdır.

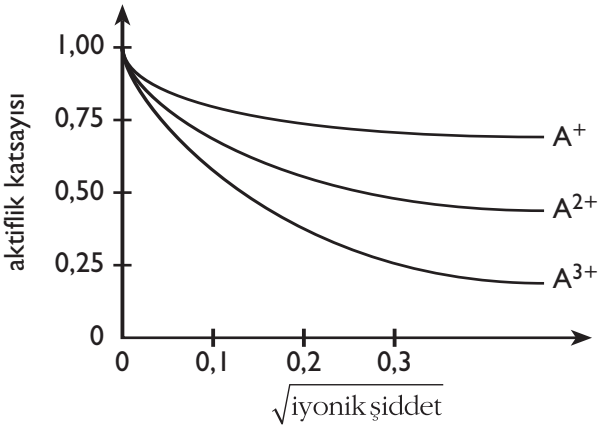
İyonik şiddet büyüdükçe, aktiflik katsayısının değeri büyür ve bire yaklaşır. İyonik şiddeti belirli olan bir çözeltide, iyonların yükü arttıkça aktiflik katsayıları birden uzaklaşır. Az çözünen tuzların çözünürlük çarpımı ifadeleri, aktiflikleri kullanarak yeniden düzenlenirse;

$K_{çç} = a_A{}^X\ a_B{}^Y$

$K_{çç} = [A]^X \gamma_A{}^X\ [B]^Y \gamma_B{}^Y$ eşitliği elde edilir.

Şekil 4.2

Aktiflik Katsayısına İyonik Şiddetin Etkisi



İyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki ilişki Şekil 4.2'de özetlenmiştir.

Debye-Hückel Eşitliği

İyonik şiddet ve aktiflik katsayıları arasındaki ilişki 1923 yılında P. Debye ve E. Hückel tarafından türetilen aşağıdaki eşitlik ile verilmiştir.

$$-log\gamma_A = \frac{0,51Z_A^2\sqrt{\mu}}{1+3,3\alpha_A\sqrt{\mu}}$$

Bu eşitlikte
γ_A: A türünün aktiflik katsayısı
Z_A: A türünün yükü
μ : çözeltinin iyonik şiddeti
α_A: hidratlaşmış A iyonunun yarıçapıdır (birimi nm).

0,51 ve 3,3 sabit sayıları sulu çözeltilerde 25°C de geçerli katsayılardır ve sıcaklık değiştiğinde katsayıların değişmesi gerekir. Ayrıca bir iyonun sulu ortamda hidratize olma miktarı küçük çaplı ve yüksek yüklü iyonlarda daha fazladır.

Tablo 4.1'de 1937 yılında Kielland'ın pek çok çalışma sonucunda çeşitli iyonlar için bulduğu etkin çaplar ve aktiflik katsayıları listelenmiştir.

Tablo 4.1'den yararlanarak 0,033 M $Ba(IO_3)_2$ çözeltisindeki Ba^{2+} ve IO_3^- iyonlarının aktiflik katsayılarını aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

Problemin çözümü için öncelikle iyonik şiddet hesaplanmalıdır,

$\mu = {}^1/_2$ x ($[Ba^{2+}]$ x 2^2 + $[IO_3^-]$ x 1^2)
$= {}^1/_2$ x (0,033 x 4 + 0,066 x 1)
=0,10

Tablo 4.1'den Ba^{2+} iyonu için iyonik siddetin 0,1 olması durumundaki aktiflik katsayısı $\gamma_{Ba^{2+}}$= 0,376 ve IO_3^- iyonu için $\gamma_{IO_3^-}$ = 0,773 olarak bulunur.

İyonik şiddeti 0,1 olan bir çözeltide Ba^{2+} iyonlarının aktiflik katsayısını Debye-Hückel eşitliğini kullanarak hesaplarsak; (iyonun etkin çapı 0,5 nm olarak alınabilir)

$$-log\gamma_{Ba^{2+}} = \frac{(0,51)(2^2)\sqrt{0,1}}{1+(3,3)(0.5)\sqrt{0,1}} \cong 0,6451$$

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 10^{-6451}$$

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0,377$$

Tablo 4.1
*İyonların 25°C'deki aktiflik katsayıları**

İyon	α_A, nm	Belirtilen iyonik şiddetteki aktiflik katsayısı			
		0,005	0,01	0,05	0,1
H^+	0,9	0,934	0,913	0,854	0,825
$(C_3H_7)4N^+$	0,8	0,932	0,911	0,847	0,816
$(C_3H_7)_3NH^+$, $\{OC_6H_2(NO_3)_3\}^-$	0,7	0,931	0,909	0,841	0,806
Li^+, $C_6H_5COO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$	0,6	0,930	0,906	0,833	0,795
$CHCl_2COO^-$, $(C_2H_5)_3NH^+$	0,5	0,928	0,904	0,825	0,783
Na^+, $H_2PO_4^-$, HCO_3^-, HSO_3^-, $IO_3^-CH_3COO^-$, $(CH_3)_3NH^+$, $C_2H_5NH_3^+$	0,4–0,45	0,927	0,902	0,818	0,773
OH^-, F^-, HS^-, MnO_4^-, IO_4^-, $HCOO^-$	0,35	0,926	0,900	0,811	0,761
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	0,3	0,925	0,898	0,806	0,753
Rb^+, Cs^+, $NH4^+$, Tl^+, Ag^+	0,25	0,924	0,897	0,801	0,744
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,8	0,755	0,689	0,516	0,444
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}	0,6	0,747	0,675	0,482	0,400
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}	0,5	0,742	0,668	0,463	0,376
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MnO_4^{2-}	0,45	0,740	0,664	0,454	0,363
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,4	0,738	0,660	0,443	0,350
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}	0,9	0,538	0,442	0,241	0,177
$\{Co(H_3NCH_2CH_2NH_3)_3\}^{3+}$	0,6	0,518	0,413	0,193	0,127
$\{OOCCOH(CH_2COO)_2\}^{3-}$	0,5	0,511	0,403	0,177	0,110
PO_4^{3-},$Fe(CN)_6^{3-}$, $\{Co(NH_3)_6\}^{3+}$	0,4	0,504	0,392	0,160	0,094
Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	1,1	0,346	0,251	0,098	0,062
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,5	0,303	0,199	0,046	0,020

* J, Kielland Journal of American Chemical Society 1937, 59,1675

SIRA SİZDE 4

İyonik şiddet değeri 0,06 olan bir çözeltideki Zr^{4+} iyonlarının aktiflik katsayısını Debye-Hückel eşitliğini kullanarak hesaplayınız (iyonun etkin çapı 1,1 nm olarak alınabilir).

Aktiflik Katsayıları ve Denge Hesapları

Deneysel çalışmalar göstermiştir ki, aktifliklerin kullanılması ile yapılmış denge hesaplamaları, derişimler kullanılarak yapılan denge hesaplamalarına göre deneysel sonuçlara daha yakındır.

Örneğin, $Mn(OH)_2$'nin 0,01 M $NaNO_3$ çözeltisindeki OH^- derişimini aktiflikleri kullanarak ve kullanmadan aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

$$Mn(OH)_{2(k)} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(suda)} + 2OH^-_{(suda)}$$

$$K_{çç} = a_{Mn^{2+}}(a_{OH^-})^2 = 2{,}0 \times 10^{-13}$$

$$\gamma_{Mn^{2+}}\left[Mn^{2+}\right]\gamma^2_{OH^-}\left[OH^-\right]^2 = 2{,}0 \times 10^{-13}$$

Mn^{2+} ve OH^- iyonlarının aktiflik katsayılarını belirleyebilmek için çözeltinin iyonik şiddetini hesaplamalıyız. İyonik şiddet hesaplanırken $Mn(OH)_2$'in $K_{çç}$ değeri küçük olduğu için iyonlaşmasından gelen Mn^{2+} ve OH^- iyonlarının katkısı ihmal edilebilir.

$\mu = {}^1/_2 \times ([Na^+] \times 1^2 + [NO_3^-] \times 1^2)$
$= 0{,}01$

Tablo 4.1'den iyonik şiddetin 0,01 olduğu durum için aktiflik katsayıları;

$\gamma_{Mn^{2+}} = 0{,}675$
$\gamma_{OH^-} = 0{,}900$ olarak bulunur.

Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa;

$0{,}675\,[Mn^{2+}]\,(0{,}900)^2\,[OH^-]^2 = 2{,}0 \times 10^{-13}$

$$[Mn^{2+}][OH^-]^2 = \frac{2 \times 10^{-13}}{0{,}676(0{,}900)^2} = 3{,}65 \times 10^{-13}$$

$$s = [Mn^{2+}] = \frac{1}{2}\left[OH^-\right]$$

$2[Mn^{2+}] = [OH^-]$

ifadesi çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa

$[Mn^{2+}]\,(2[Mn^{2+}])^2 = 3{,}65 \times 10^{-13}$

$$[Mn^{2+}] = \left(\frac{3{,}65 \times 10^{-13}}{4}\right)^{1/3}$$

$[Mn^{2+}] = 4{,}50 \times 10^{-5}$ M
$[OH^-] = 2 \times 4{,}50 \times 10^{-5} = 9{,}0 \times 10^{-5}$ M

Aktiflikleri ihmal edersek çözünürlük hesabı aşağıda verildiği gibi yapılır.

$[Mn^{2+}]\,(2[Mn^{2+}])^2 = 2{,}0 \times 10^{-13}$

$$[Mn^{2+}] = \left(\frac{2{,}0 \times 10^{-13}}{4}\right)^{1/3}$$

$[Mn^{2+}] = 3{,}68 \times 10^{-5}$ M $= s$
$[OH^-] = 2 \times 3{,}68 \times 10^{-5} = 7{,}37 \times 10^{-5}$ M olarak bulunur.

İyonik şiddet değerinin ve iyon yüklerinin büyük olduğu çözeltilerde denge hesaplamaları yaparken aktifliklerin ihmal edilmesi büyük hatalara yol açar. Ancak düşük iyonik şiddetlerde ve iyon yükünün küçük olduğu durumlarda denge hesaplamaları yaparken derişim değerleri kullanılabilir.

SIRA SİZDE 5

0,033 M $FeCl_2$ çözeltisindeki Hg_2Br_2'nin çözünürlüğünü aktiflikleri kullanarak hesaplayınız.

KOMPLEKS OLUŞUM DENGESİ VE İFADESİ

Analitik kimyada önemli kimyasal denge türlerinden biri de kompleks oluşumu tepkimeleridir. Kompleks oluşum tepkimelerinde ürün oluşumu basamaklı olarak meydana gelir. Oluşan kompleks iyonu, bir veya daha fazla moleküle ya da iyona bağlanmış merkezi bir metal katyonunu içeren iyon olarak tanımlanır. Örneğin, Cd^{2+} ve NH_3 arasındaki tepkime dört basamakta gerçekleşir, Her bir basamağın kendine ait bir basamak oluşum sabiti vardır ve K_1, K_2, ...,K_i ile gösterilir.

$$Cd^{2+}_{(suda)} + NH_{3(suda)} \leftrightarrows Cd(NH_3)^{2+}_{(suda)} \qquad K_1 = \frac{\left[Cd(NH_3)^{2+}\right]}{\left[Cd^{2+}\right]\left[NH_3\right]} = 3{,}55\times10^{2}$$

$$Cd(NH_3)^{2+}_{(suda)} + NH_{3(suda)} \leftrightarrows Cd(NH_3)^{2+}_{2(suda)} \qquad K_2 = \frac{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{2}\right]}{\left[Cd(NH_3)^{2+}\right]\left[NH_3\right]} = 1{,}02\times10^{2}$$

$$Cd(NH_3)^{2+}_{2(suda)} + NH_{3(suda)} \leftrightarrows Cd(NH_3)^{2+}_{3(suda)} \qquad K_3 = \frac{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{3}\right]}{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{2}\right]\left[NH_3\right]} = 2{,}19\times10^{1}$$

$$Cd(NH_3)^{2+}_{3(suda)} + NH_{3(suda)} \leftrightarrows Cd(NH_3)^{2+}_{4(suda)} \qquad K_4 = \frac{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{4}\right]}{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{3}\right]\left[NH_3\right]} = 6{,}92$$

Cd^{2+} ve NH_3 arasında gerçekleşen net tepkime bu basamakların toplamıdır ve tepkime denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Cd^{2+}_{(suda)} + 4NH_{3(suda)} \leftrightarrows Cd(NH_3)^{2+}_{4(suda)}$$

Net tepkimeye ait toplam oluşum sabiti, β_i ile gösterilir ve basamak oluşum sabitlerinin çarpımına eşittir. Cd^{2+} ve NH_3 arasındaki tepkime için β_4

$$\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{\left[Cd(NH_3)^{2+}_{4}\right]}{\left[Cd^{2+}\right]\left[NH_3\right]^{4}} = 5.49\times10^{6}$$

Şeklinde verilir ve genel ifade;

$\beta i = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times \ldots\ldots\ldots\ldots K_i$ olarak yazılabilir.

Bazı az çözünen tuzlar çöktürücünün fazlasında kompleksleşme tepkimesi verirler. Örneğin az çözünen gümüş klorür tuzu, Cl^-'nin aşırısında tekrar çözünür.

$$AgCl_{(k)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows AgCl_2^-{}_{(suda)}$$

Bu tepkime denge sabitleri bilinen üç ayrı tepkime olarak yazılabilir.

$$AgCl_{(k)} \leftrightarrows Ag^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \quad K_{çç}=[Ag^+][Cl^-]$$

$$Ag^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows AgCl_{(suda)} \qquad K_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+][Cl^-]}$$

$$AgCl_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows AgCl_2^-{}_{(suda)} \quad K_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl][Cl^-]}$$

$AgCl_{(suda)}$ bileşiği, AgCl tuzunun suda çözünen halidir. Düşük Cl^- derişimlerinde AgCl katısının çözünürlüğü çözünürlük çarpımı ifadesinden belirlenebilir. Ancak Cl^- derişimi arttığında Ag^+ ve Cl^- arasında kompleksleşme tepkimeleri gerçekleşir ve çözünürlük artar.

$$AgCl_{(k)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows AgCl_2^-{}_{(suda)}$$

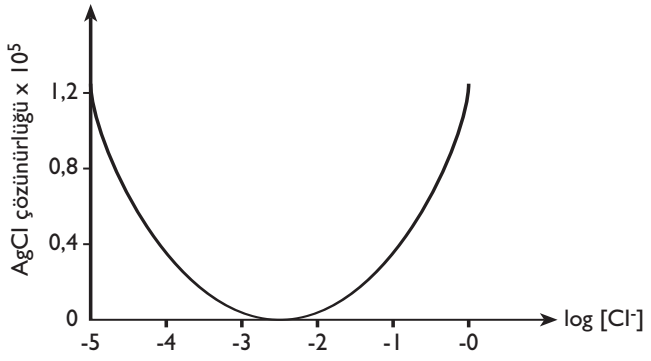
tepkimesi için denge sabiti ifadesi;

$K=K_{çç} \times K_1 \times K_2$

eşitliği ile verilir.

Şekil 4.3

Gümüş Klorürün Çözünürlüğünün Klorür İyonu Derişimi ile Değişimi



Şekil 4.3'den görüldüğü gibi gümüş klorürün çözünürlüğü klorür derişimi 3×10^{-3} M oluncaya kadar azalmakta ve bundan sonra kompleks oluşum tepkimesi gerçekleştiği için çözünürlük artmaktadır.

SIRA SİZDE 6

0,10 M NH_3 çözeltisindeki AgCl(k)'nın çözünürlüğünü hesaplayınız.

YÜKSELTGENME-İNDİRGENME DENGESİ VE İFADESİ

Yükseltgenme indirgenme tepkimeleri, elektronların bir türden başka bir türe aktarıldığı denge tepkimeleridir ve redoks tepkimeleri şeklinde de adlandırılır. Redoks tepkimelerinde kuvvetli elektron ilgisine sahip olup, karşısındaki türden elektron alan maddeye yükseltgen veya yükseltgeyici, karşısındakine kolayca elektron veren maddeye de indirgen veya indirgeyici denir.

$$X_{ind} + Y_{yük} \leftrightarrows X_{yük} + Y_{ind}$$

Bir indirgen bir elektron verdiğinde elektron alabilecek bir yükseltgene dönüşür, X_{ind}, X türünün indirgenmiş halidir ve $Y_{yük}$'e bir elektron vererek $X_{yük}$'ni oluşturur.

Redoks tepkimeleri ile ilgili kapsamlı bilgi Ünite 11'de verilecektir. Ancak biz burada redoks tepkimelerine ait denge sabiti ifadesinin nasıl yazıldığını göreceğiz.

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Tepkimesine ait denge sabiti ifadesi K_{redoks} olarak adlandırılır, aşağıda verildiği gibi yazılır.

$$K_{redoks} = \frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8}$$

SIRA SİZDE 7

$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrows Ag_{(k)} + 2S_2O_3^{2-} + Fe(CN)_6^{3-}$ Tepkimesi için K_{redoks} ifadesini yazınız.

Özet

Tanımlanan bir kimyasal ifadenin çözünürlük dengesini ve çözünürlük çarpımı ifadesini farklı durumlara uygulamak

Az çözünen bir tuz ile çözeltideki iyonları arasındaki denge, çözünürlük çarpımı sabiti ($K_{çç}$) kullanılarak tuzun çözünürlüğünün belirlenmesi için kullanılır. Az çözünen tuzun çözünürlüğü, ortama ilave edilen tuzun bir iyonu ile (ortak iyon etkisi), asitliğin veya bazlığın değiştirilmesi ile (pH etkisi), ortama ilave edilen bir elektrolit ile (elektrolit etkisi) veya tuzun veya iyonlarından birinin başka bir madde ile kompleks oluşturması (kompleks oluşum etkisi) ile değişir.

Verilen bir durum için çözünürlüğe etki eden faktörlerin neler olduğunu, derişim ile aktiflik arasındaki ilişkiyi belirleyici faktörün nasıl değiştiğini yorumlamak

Az çözünen tuzların çözünürlük çarpımı ifadeleri aktiflikleri cinsinden ifade edilebilir ve aktiflik, derişim ve aktiflik katsayısının çapımına eşittir. Aktiflik katsayısı ortamın iyonik şiddetine göre değişen bir büyüklüktür ve iyonların yükü arttıkça aktiflik katsayıları birden uzaklaşır.

Bir kompleks oluşum dengesinde değişkenlerin büyüklüklerinin nasıl değiştiğini farklı durumlara uygulayabilmek ve verilen bir durum için yükseltgenme-indirgenme denge ifadesini yorumlamak

Kompleks iyon oluşumu ve yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri analitik kimyada yer alan diğer denge tipleridir. Kompleks iyon oluşumu az çözünen tuzların çözünürlüğünü arttırabilir ve kompleks oluşum sabiti basamak oluşum sabitlerinin çarpımı ile ifade edilir.

Yükseltgenme - indirgenme tepkimeleri, elektronların bir türden başka bir türe aktarıldığı denge tepkimeleridir. Denge sabiti ifadesi, K_{redoks} olarak adlandırılır ve K_{redoks} ifadesinin yazılımında denge sabiti ifadelerinin yazım kuralları geçerlidir

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdakilerden hangisi az çözünen bir tuz olan $Ba(IO_3)_2$'nin sudaki çözünürlüğüne eşittir?

a. $1{,}98 \times 10^{-5}$ M
b. $2{,}80 \times 10^{-5}$ M
c. $7{,}32 \times 10^{-4}$ M
d. $7{,}32 \times 10^{-3}$ M
e. $1{,}98 \times 10^{-4}$ M

2. $CaSO_4$'ün 25°C'da çözünürlüğü 0,20 g $CaSO_4$ /100 mL olduğuna göre aşağıdakilerden hangisi $CaSO_4$'ün çözünürlük çarpımı değeridir?

a. $2{,}3 \times 10^{-5}$
b. $1{,}15 \times 10^{-5}$
c. $1{,}15 \times 10^{-4}$
d. $2{,}3 \times 10^{-4}$
e. $2{,}3 \times 10^{-3}$

3. Aşağıdakilerden hangisi $6{,}5 \times 10^{-3}$ M gümüş nitrat çözeltisindeki gümüş klorürün çözünürlüğüdür?

a. $1{,}0 \times 10^{-8}$ M
b. $2{,}5 \times 10^{-8}$ M
c. $5{,}0 \times 10^{-8}$ M
d. $2{,}5 \times 10^{-7}$ M
e. $5{,}0 \times 10^{-7}$ M

4. 0,20 M $FeCl_2$ ve 0,10 M $FeCl_3$ içeren bir çözeltinin iyonik şiddeti aşağıdakilerden hangisine eşittir?

a. 2,0
b. 2,2
c. 2,4
d. 2,6
e. 2,8

5. İyonik şiddet değeri 0,05 olan bir çözeltide $Fe(CN)_6^{3-}$'nin Debye-Hückel eşitliğinden hesaplanan aktiflik katsayısı aşağıdakilerden hangisine eşittir?

a. 0,0161
b. 0,161
c. 0,619
d. 1,61
e. 6,19

6. 0,0125 M $MgSO_4$ çözeltisinde CaF_2'nin çözünürlüğü aşağıdakilerden hangisidir?

a. $3{,}1 \times 10^{-4}$ M
b. $6{,}2 \times 10^{-4}$ M
c. $3{,}1 \times 10^{-3}$ M
d. $6{,}2 \times 10^{-3}$ M
e. $3{,}1 \times 10^{-2}$ M

7. 0,100 M NH_3 çözeltisi içindeki AgI'ın çözünürlüğü aşağıdakilerden hangisidir?

a. $2{,}43 \times 10^{-7}$ M
b. $3{,}64 \times 10^{-7}$ M
c. $7{,}28 \times 10^{-7}$ M
d. $7{,}28 \times 10^{-6}$ M
e. $3{,}64 \times 10^{-6}$ M

8. $PbCl_{2(k)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(suda)} + 2Cl^-_{(suda)}$ $K_{çç}$: $1{,}7 \times 10^{-5}$
$Pb^{2+}_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows PbCl^+_{(suda)}$ K_1: 38,9
$PbCl^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \leftrightarrows PbCl_{2(suda)}$ K_2: 1,62
$PbCl_{2(k)} \leftrightarrows PbCl_{2(suda)}$ dengesine ait denge sabiti aşağıdakilerden hangisidir.

a. $2{,}7 \times 10^{-7}$
b. $2{,}8 \times 10^{-5}$
c. $6{,}6 \times 10^{-4}$
d. $1{,}1 \times 10^{-3}$
e. 63,0

9. İyonik şiddeti 0,05 olan bir çözeltide CuSCN bileşiğinin çözünürlük çarpımı değeri aşağıdakilerden hangisidir?

a. $8{,}5 \times 10^{-13}$
b. $1{,}7 \times 10^{-12}$
c. $1{,}0 \times 10^{-6}$
d. $1{,}3 \times 10^{-6}$
e. $2{,}6 \times 10^{-6}$

10. 250,0 mL suda $La(IO_3)_3$'ün gram olarak çözünürlüğü aşağıdakilerden hangisidir?

a. 0,129 g
b. 0,195 g
c. 0,224 g
d. 0,295 g
e. 0,780 g

Yaşamın İçinden

İnsan vücudunda, kemiklerin ve dişlerin temel yapı maddesi hidroksiapatit adı verilen bir kalsiyum tuzudur. Hidroksiapatit dişlere ve kemiklere sertlik kazandıran, kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan bir tuzdur. Hidroksiapatitin sulu ortamda çözünürlüğü son derece az olmasına rağmen asidik ortamda bir miktar çözünür ve bu da diş sağlığı açısından önemlidir. Yemeklerden sonra ağızda kalan yiyeceklerden üreyen bakteriler asit üretir ve diş minesinin zarar görmesine neden olur.

Hidroksiapatit ile tepkime veren bir diğer maddede florür iyonudur. Ancak asidik ortamda çözünürlüğü artan hidroksiapatit, florür iyonu ile çözünürlüğü çok az olan florapetit tuzuna dönüşür.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(k)} + 2F^-_{(suda)} \leftrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_{2(k)} + 2OH^-_{(suda)}$$

Diş sağlığını korumak için florür iyonunun dışarıdan alınması gerekir. Bu amaçla florür içeren diş macunları ya da içme suyu kullanılmalıdır. Pek çok kaynak suyu doğal olarak florür iyonu içermesine rağmen florür iyonu içermeyen içme sularına çözünür bir florür tuzu ilave edilmelidir.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. c	Yanıtınız yanlış ise, "Çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı ifadesi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. d	Yanıtınız yanlış ise, "Çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı ifadesi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. b	Yanıtınız yanlış ise, "Ortak iyon etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. c	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrolit etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. b	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrolit etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. a	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrolit etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. e	Yanıtınız yanlış ise, "Kompleks oluşum dengesi ve ifadesi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. d	Yanıtınız yanlış ise, "Kompleks oluşum dengesi ve ifadesi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrolit etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. a	Yanıtınız yanlış ise, "Çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı ifadesi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Öncelikle g/L olarak çözünürlüğü verilmiş olan Ag_3PO_4'ın molar çözünürlüğünü ve $[Ag^+]$, $[PO_4^{3-}]$ iyonlarının molar derişimlerini belirlemeliyiz.

Ag_3PO_4'ün molar çözünürlüğü =

$$s = \frac{6,7\times10^{-3}\ g\ Ag_3PO_4}{1\ L\ çözelti} \times \frac{1\ mol\ Ag_3PO_4}{418,6\ g\ Ag_3PO_4}$$

s = 1,6 x 10^{-5} M

Ag_3PO_4'ün molar çözünürlüğü=

$$s = \frac{1}{3}\left[Ag^+\right] = \left[PO_4^{3-}\right] = 1,6\times10^{-5}\ M$$

$[Ag^+]$ = 3s

$[PO_4^{3-}]$ = s

Bulunan molar derişimler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa;

$K_{çç} = [Ag^+]^3\ [PO_4^{3-}]$

$K_{çç} = [3s]^3\ [s]$

$K_{çç} = 27s^4$

$K_{çç} = 27(1,6 \text{ x } 10^{-5})^4$

$K_{çç} = 1,8 \text{ x } 10^{-18}$

Sıra Sizde 2

$Pb(IO_3)_2$'in çözünürlük çarpımı ifadesi aşağıda verildiği gibi yazılır.

$Pb(IO_3)_2(k) \leftrightarrows Pb^{2+}(suda) + 2IO_3^-(suda)$

$s = [Pb^{2+}] = \frac{1}{2}[IO_3^-]$

$$K_{çç} = \left[Pb^{2+}\right]\left[IO_3^-\right]^2$$

Bu bir ortak iyon problemidir. Hem $Pb(NO_3)_2$ hem de $Pb(IO_3)_2$ çözelti ortamındaki Pb^{2+} iyonu kaynağıdır.

$[Pb^{2+}] = C_{Pb(NO3)2} + \frac{1}{2}[IO_3^-]$

$[Pb^{2+}] = 0,1+[IO_3^-]$

ifadesi çözünürlük çarpı ifadesinde kullanılırsa;

$Kçç = [[0,1+\frac{1}{2}\ [IO_3^-]] \text{ x } [IO_3^-]^2 = 2,5 \text{ x } 10^{-13}$

Üçüncü dereceden denklemin çözümünü kolaylaştırmak için $\frac{1}{2}[IO_3^-]$ oranını 0,1 yanında ihmal edersek

$$\left[IO_3^-\right] = \sqrt{2.5\times10^{-13}\times0,1} = 1,58\times10^{-6}\ M$$

bulunur ve

$$S = \frac{1}{2}\left[IO_3^-\right] = \frac{1}{2}\times1,58\times10^{-6} = 7,9\times10^{-7}\ M$$

bulunur ve

(0,1> 7,9x 10^{-7} ifadesi kabulümüzün doğruluğunu göstermektedir.)

Sıra Sizde 3

0,03 M $FeCl_3$ ve 0,02 M $MgCl_2$ içeren bir çözeltinin iyonik şiddetini hesaplayabilmek için önce iyonların derişimleri bulunmalıdır.

0,03 M $FeCl_3$ için $[Fe^{3+}]$ = 0,03 M

$[Cl^-]$ = 0,09 M

0,1 M $MgCl_2$ için $[Mg^{2+}]$ = 0,1 M

$[Cl^-]$ = 0,2 M olduğundan

$\mu = \frac{1}{2}$ x $(0,03 \text{ x } (3)^2 + 0,09x(1)^2+0,1x\ (2)^2+0,2 \text{ x } (1)^2)$

$\mu = \frac{1}{2}$ x (0,27 + 0,09 + 0,4 + 0,2)

μ = 0.48 olarak bulunur.

Sıra Sizde 4

İyonik şiddet değeri 0,06 olan bir çözeltideki Zr^{4+} iyonlarının aktiflik katsayısını Debye-Hückel eşitliğini kullanarak aşağıdaki gibi hesaplayabiliriz.

$$-log\gamma_A = \frac{0,51Z_A^2\sqrt{\mu}}{1+3,3\alpha_A\sqrt{\mu}}$$

$$-log\gamma_{Zr^{4+}} = \frac{(0,51)(4^2)\sqrt{0,06}}{1+(3,3)(1,1)\sqrt{0,06}} \cong 1,058$$

$$\gamma_{Zr^{4+}} = 10^{-1,058}$$

$$\gamma_{Zr^{4+}} = 0.087$$

Sıra Sizde 5

0,033 M $FeCl_2$ çözeltisindeki Hg_2Br_2'nin çözünürlüğünü aktiflikleri kullanarak hesaplayabilmek için öncelikle Hg_2Br_2'nin çözünürlük dengesini aktiflikler cinsinden yazmamız ve aktiflik katsayısını belirleyebilmek için iyonik şiddeti hesaplamamız gerekir.

$Hg_2Br_{2(k)} \leftrightarrows Hg_2^{2+}{}_{(suda)} + 2Br^-{}_{(suda)}$

$$K_{çç} = a_{Hg_2^{2+}}(a_{Br^-})^2 = 5,6\times10^{-23}$$

$$\gamma_{Hg_2^{2+}}\left[Hg_2^{2+}\right](\gamma_{Br^-})^2\left[Br^-\right]^2 = 5,6\times10^{-23}$$

İyonik şiddet hesaplanırken Hg_2Br_2'nin Kçç değeri küçük olduğu için iyonlaşmasından gelen Hg_2^{2+} ve Br^- iyonlarının katkısı ihmal edilebilir.

$\mu = \frac{1}{2}$ x ($[Fe^{2+}]$ x $(2)^2$ + $[Cl^-]$ x $(1)^2$

$\mu = \frac{1}{2}$ x (0,033 x 4 + 0,066 x 1)

= 0,099 ≅ 0,10 alınabilir.

Tablo 4.1'den iyonik şiddetin 0,01 olduğu durum için aktiflik katsayıları;

$\gamma_{Hg_2^{2+}}$ =0,350

γ_{Br^-} = 0,753 olarak bulunur.

çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa;

0,350 $[Hg_2^{2+}]$ $(0,753)^2$ $[Br^-]^2 = 5,6 \times 10^{-23}$

$$[Hg_2^{2+}]\ [Br^-]^2 = \frac{5,6\times10^{-23}}{0.350\ (0,753)^2} = 2,82 \times 10$$

= 2,82 x 10^{-22}

$s = [Hg_2^{2+}] = \frac{1}{2}\left[Br^-\right]$

$2[Hg_2^{2+}] = [Br^-]$

ifadesi çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa, çözünürlük aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$[Hg_2^{2+}]$ $(2[Hg_2^{2+}])^2$ = 2,82 x 10^{-22}

$$[Hg_2^{2+}] = \left(\frac{2,82\times10^{-22}}{4}\right)^{1/3}$$

$[Hg_2^{2+}]$ = 4,13 x 10^{-9} = s

Sıra Sizde 6

0,10 M NH_3 çözeltisindeki $AgCl_{(k)}$'nın çözünürlüğünü hesaplamak için öncelikle $AgCl_{(k)}$ ve NH_3 arasındaki kompleks oluşum reaksiyonu yazılmalıdır.

$AgCl_{(k)} + 2NH_{3(suda)} \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2^+]_{(suda)} + Cl^-_{(suda)}$

Denge sabiti ifadesini aşağıda verildiği gibi yazdığımızda kompleks oluşum reaksiyonuna ait denge sabiti değerini hesaplayabiliriz.

$$AgCl_{(k)} \rightleftarrows Ag^+_{(suda)} + Cl^-_{(suda)} \quad K_{çç} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = 1,8\times10^{-10}$$

$$Ag^+_{(suda)} + 2NH_{3(suda)} \rightleftarrows \left[Ag(NH_3)_2^+\right]_{(suda)} \quad K = \frac{Ag(NH_3)_2^+}{\left[Ag^3\right]\left[NH_3\right]^2} = 1,6\times10^7$$

$$K = \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]\left[Cl^-\right]}{\left[NH_3\right]^2} = K_{çç}\times K_1 = 1,8\times10^{-10}\times1,6\times10^7 = 2,9\times10^{-3}$$

$AgCl_{(k)}$'nın 0,10 M NH_3 çözeltisindeki çözünürlüğü = s = $[Cl^-]$ = $[Ag(NH_3)_2^+]$ ve başlangıçtaki 0,1 M NH_3 derişimi stokiyometrik olarak çözünürlük kadar azalacağından $[NH_3]$ = (0,1 M – 2s) yazılabilir. Bu ifadeler kompleks oluşum dengesinde yerine konulursa

$$K = \frac{s\times s}{(0,1-2s)^2} = 2,9\times10^{-3}$$

Eşitlik çözüldüğünde çözünürlük; s= 4,9 x 10^{-3} M olarak bulunur.

Sıra Sizde 7

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Ag_{(k)} + 2S_2O_3^{2-} + Fe(CN)_6^{3-}$$

yükseltgenme-indirgenme dengesi için K_{redoks} ifadesinin yazımında denge sabiti ifadelerinin yazım kuralları geçerlidir. Katılar ve saf çözücüler denge sabiti ifadesinde yer almayacağından

$$K_{redoks} = \frac{\left[S_2O_3^{2-}\right]^2\left[Fe(CN)_6^{3-}\right]}{\left[Ag(S_2O_3)_2^{3-}\right]\left[Fe(CN)_6^{4-}\right]}$$

Yararlanılan Kaynaklar

Gündüz, T. (1996). **Kalitatif Analiz Ders Kitabı,** Ankara, Bilge Yayınları.

Gündüz, T. (1993). **Kantitatif Analiz Ders Kitabı,** Ankara, Bilge Yayınları.

Harris, D.C. (1994). **Analitik Kimya,** Ankara, Gazi Büro Kitabevi.

Harvey, D.(2000). **Modern Analytical Chemistry**, The McGraw-Hill Companies.

Kielland J. (1937). "Individual activity coejjicients of ions in aqueous solutions" Journal of American Chanical Society, Vol 59, s. 1675-1678.

Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. (1996) **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Saunders College Publishing, Seventh Edition.

5

Amaçlarımız

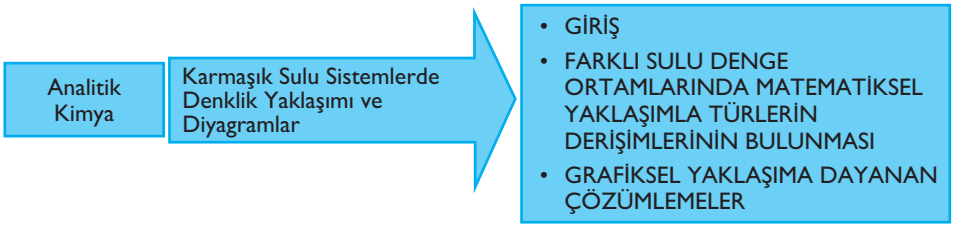
Bu üniteyi tamamladığınızda;

- Kütle ve yük denkliklerinin nasıl oluşturulması gerektiğini farklı denge sistemlerine uygulayabilecek,
- Yaşamda karşılaşılabilecek farklı karmaşık çözelti dengelerinde matematiksel yaklaşım yoluyla ve uygun yaklaştırmalarla türlerin derişimini bulabilecek,
- Sulu denge sistemlerinde dağılım ve logaritmik derişim diyagramları çizerek türlerin derişimlerini alternatif yöntemle gösterebileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Kütle Denkliği
- Yük Denkliği
- Sıfır Düzey Türleri
- Dağılım Diyagramı
- Logaritmik Derişim Diyagramı

İçerik Haritası



Karmaşık Sulu Sistemlerde Denklik Yaklaşımı ve Diyagramlar

GİRİŞ

Bu üniteye kadar çöktürme, kompleksleştirme, asit-baz ve hidroliz gibi farklı denge sistemlerinde denge ifadelerinin ve sabitlerinin ne olduğunu kavramakla birlikte bir denge ifadesindeki türlerin derişimlerini karmaşık çözelti dengelerinde ortaya koyabilecek matematiksel bir yaklaşım içinde bulunmadık. Bu ünitede herhangi bir denge sisteminde temel denklikleri ortaya koyarak uygun yaklaştırmalarla türlerin derişimlerini bulabilecek matematiksel ve grafiksel yaklaşımdan bahsedeceğiz.

Bir denge probleminin çözümünde;

i) Çözeltide mevcut tüm türlerin doğası (moleküller veya iyonlar) bilinmelidir.

ii) Farklı türlerin derişimine ilişkin denge sabitleri çeşitli tablolardan bulunmalıdır.

iii) Bilinmeyen derişimler arasındaki kütle ve yük denklikleri aracılığı ile ve çeşitli yaklaştırmalarla bilinmeyeni verecek şekilde bir matematiksel organizasyona gidilmelidir.

Kütle Denkliği

Herhangi bir çözeltide farklı alt türler ile temsil edilebilen fakat "aynı" kaynaktan gelen bu türlerin derişimi arasındaki matematiksel ilişkiyi ortaya koymak için kullanılır. Bu denklik aynı çözelti hacminde bulunan türleri ifade ettiği için derişim denkliği yerine **"kütle denkliği"** olarak ifade edilebilir.

Kütle denkliği: Herhangi bir çözeltideki tüm alt türlerin kendileri arasındaki denge derişimlerini ve çözünenlerin analitik derişimini ifade eder.

ÖRNEK 5.1

CN^- iyonlarını içeren bir sulu çözeltide gerçekleşen hidroliz sonucu

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

denge ifadesi gerçekleştiğinden hareketle analitik derişim ifadesini

$C = [CN^-] + [HCN]$ şeklinde yazabiliriz.

Çünkü bu denge sisteminde analitik derişimi $[CN^-]$ ve $[HCN]$ türlerinin denge derişimlerinin toplamı olarak düşünebiliriz.

ÖRNEK 5.2

Doygun $BaSO_4$ çözeltisinde ise, molar çözünürlüğün (s) ifadesi için

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$$

Hem Ba^{2+} alt tür cinsinden hem de SO_4^{2-} cinsinden ayrı ayrı denklik yaklaşımı uygundur.
Ba^{2+} alt tür cinsinden s= $[Ba^{2+}]$ şeklinde ifade etmek mümkün olduğu gibi SO_4^{2-} cinsinden kütle denkliği yazarken aşağıdaki asit-baz dengesi de göz önünde bulundurularak;

$$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$$

s= $[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$ şeklinde de ifade edilebilir.

ÖRNEK 5.3

$HgCl_2$'ün sudaki doygun çözeltisinde, bazı kompleks iyonlarda denge sistemiyle oluşabilir.

$$Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+$$
$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$$
$$Hg^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons HgCl_3^-$$
$$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$$
$$Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons HgOH^+$$
$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2$$

Bu yaklaşımda Cl^- ve OH^- iyonları bulunduğu durumda olası denge ifadelerini de hesaba katarak kütle denklikleri bulunmalıdır.

Denge sisteminde sulu sistemde oluşabilecek OH^- ve Cl^- gibi türleri de öngörerek; klorür iyonları açısından kütle denkliği ifadesi (Cl^- iyonunun $HgCl_2$ doygun çözeltisinde sözkonusu bileşikteki temsil edilme miktarı 2 birim olduğundan)

$$2s = [Cl^-] + [HgCl^+] + 2[HgCl_2] + 3[HgCl_3^-] + 4[HgCl_4^{2-}]$$

civa açısından denklik ifadesi ise;

$$s = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] + [HgOH^+] + [Hg(OH)_2]$$

olmak üzere iki ayrı şekilde düzenlenebilir.

SIRA SİZDE 1

Su, CO_2 ile doyurulduğunda oluşabilecek denge türlerini hesaba katarak kütle denkliği ifadesini yazınız.

SIRA SİZDE 2

NH_4CN katı çözünenin sudaki çözünmesiyle ilgili oluşabilecek denge türlerini düşünerek olası kütle ifadesini yazınız.

Sıfır Düzey Türleri: Olası denge durumunda bir proton eksiği veya fazlası olan türlerdir.

Özellikle asit-baz denge sistemlerinde "suyun otoprotolizi" kavramından yola çıkılarak kütle ifadesi bir başka şekilde ortaya konulabilir.

"Proton koşulu" adı verilen bu denklikte **sıfır düzey türleri** belirlenir. Sıfır düzey türlerini, protonu eksik veya fazla olan türler olarak adlandırabiliriz.

Örneğin; NaCN çözeltisi için "Proton koşulu" ifadesinde sıfır düzey türleri CN^- ve H_2O'dur. Proton koşulu için denkliğin sol tarafına proton ilavesiyle oluşabilecek *anlamlı* türler yazılırken, sağ tarafına proton eksiğiyle oluşan anlamlı tür yazılır.

$$[HCN] + [H_3O^+] = [OH^-]$$

Diğer taraftan c M HCI kuvvetli asit çözeltisinde hidronyum iyonları açısından kütle denkliği;

$[H_3O^+] = C_{CI^-} + [OH^-]$ olarak yazılabilir.
$C_{CI^-} = [CI^-]$

c derişimi HCI'den gelen $[H_3O^+]$ derişimlerinin gösterilmesi için kullanılır. $[OH^-]$ ise sudan gelen miktarı ifade eden terimdir.

Yük Denkliği

Çözeltide temsil edilen tüm negatif yüklü iyonlarla, tüm pozitif yüklü iyonların toplamlarının birbirine denk olması temel ilkesinden (elektronötralite) yola çıkılarak **yük denkliği** adı verilen bir denklik yazmak da mümkündür.

Yük denkliği: Çözeltideki (-) yüklerin toplamı ile (+) yüklerin toplamının birbirine denk olmasını ifade eder.

Örnek 5.1'deki dengeyi hatırlayalım. Bu dengede denge türlerini içeren çözeltide yük denkliğini

$$[CN^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

şeklinde yazarak kütle denkliğinden farklı bir denklik (yük) oluşturabiliriz.

Örnek 5.2'deki denge durumu için ise aşağıdaki gibi bir yük denkliği yazabiliriz.

$$2 \times [Ba^{2+}] = 2\,[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

Örnek 5.3' deki durum için ise yük denkliği ifadesi aşağıdaki gibidir

ÖRNEK 5.4

$$[CI^-] + [HgCI_3^-] + 2\,[HgCI_4^{2-}] + [OH^-] = [HgCI^+] + [HgOH^+] + [H_3O^+]$$

Yüklerin katsayısına göre denge derişim ifadelerinin katsayı taşıdığını göz önünde bulundurunuz!...

DİKKAT

CO_2 ile doyurulmuş su için yük denkliğini yazınız.

SIRA SİZDE 3

FARKLI SULU DENGE ORTAMLARINDA MATEMATİKSEL YAKLAŞIMLA TÜRLERİN DENGE DERİŞİMLERİNİN BULUNMASI

Farklı asit-baz, çözünürlük ya da kompleks dengeleri içeren ortamlarda denge derişimlerinin bulunmasında aşağıdaki düzenin uygulanmasıyla kolaylıkla sonuca gidilebilir.

1. Basamak: Öngörülen dengeleri ve bunlara ait denge sabiti ifadeleri numaralandırılarak yazılır.

2. Basamak: Kütle denkliği ifadeleri yazılır ve numaralandırılır.

3. Basamak: Yük denkliği ifadeleri yazılır ve numaralandırılır.

4. Basamak: Bilinmeyeni tanımlamak için hangi değişkenin arandığı belirtilir (Gerekiyorsa proton koşulu denkliği oluşturulabilir).

5. Basamak: Gerekiyorsa yaklaştırmalar yapılıp aranan değişken uygun işlemlerle bulunur.

6. Basamak: Sonucun ve yaklaştırmaların yerindeliği kontrol edilerek güvenilirliği ortaya konulur.

Zayıf Asit ve Baz Tuzu İçeren Sistemlerde Çözümleme

1.0×10^{-5} M NH_4F'ün pH'ı nedir?

1. Basamak:

NH_4F suda NH_4^+ ve F^- iyonlarını vermek üzere tamamen iyonlaşır.

$$NH_4F \rightarrow NH_4^+ + F^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \; ; \; (1) \; [NH_4^+][OH^-] = \underset{Kb}{1,78 \times 10^{-5}} \; [NH_3] \quad (1)$$

$$HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+ \; ; \; (2) \; [H_3O^+][F^-] = \underset{Ka}{6,75 \times 10^{-4}} \; [HF] \quad (2)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \; ; \; (3) \; [H_3O][OH^-] = \underset{Ksu}{1,0 \times 10^{-14}} \quad (3)$$

2. Basamak:

K.D. $[NH_4^+] + [NH_3] = 1,0 \times 10^{-5}$ (4a)

$[HF] + [F^-] = 1,0 \times 10^{-5}$ (4b)

3. Basamak:

Y.D. $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [F^-]$ (5)

4. Basamak:

$[H_3O^+] = ?$

5. Basamak:

Ka ve Kb denge sabiti ifadeleri birbirine yakın olduğundan $[NH_3]$ ve [HF] denge derişimleri diğerleri yanında ihmal edilebilir.

Sıfır düzey türleri verilen tuz için; NH_4^+, F^- ve H_2O şeklinde öngörerek proton koşulu sol tarafta proton alarak başkalaşan türleri, sağ tarafta ise sıfır düzey türlerinin proton kaybetmiş türlerini denkleştirerek aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$[HF] + [H_3O^+] = [NH_3] + [OH^-]$$

Proton koşulu ifadesindeki tüm türleri birbirinin cinsinden ifade etmek için (1), (2), (3) ifadelerini aşağıdaki gibi dönüştürmemiz yeterli olacaktır.

$$\frac{[H_3O^+][F^-]}{Ka} + [H_3O^+] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{Kb} + \frac{Ksu}{[H_3O^+]}$$

(4) no'lu denkliklerden $[NH_4^+] = c$ ve $[F^-] = c$ yaklaştırmalarını kullanarak paydaları denkleştirirsek ve $[OH^-]$ yerine de $\frac{Ksu}{[H_3O^+]}$ koyarsak;

$$\frac{[H_3O^+]\,c + Ka\,[H_3O^+]}{Ka} = \frac{c\,Ksu + Ksu.Kb}{Kb\,[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2\ Kb\,(c + Ka) = Ksu\,.\,Ka\,(c + Kb)$$

Görüldüğü gibi $[H_3O^+]$ derişimi, c derişimine bağlı olarak bulunmuş olur.

$$\sqrt{[H_3O^+]^2} = \sqrt{Ksu\,.\,Ka\,(Kb + c)\,/Kb\,(Ka + c)}$$

Değerler yerine konduğunda $[H_3O^+] = 1{,}24 \times 10^{-7}$ M ve buradan pH = 6,90 olarak hesaplanır.

6. Basamak:

Sonucun doğruluğunu kontrol edelim.

$[NH_4^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M yaklaştırmasını ve bulduğumuz $[H_3O^+] = 1{,}24 \times 10^{-7}$ M değerini kullanarak ve eşitlik (1) yardımıyla

$[NH_3] = 4{,}50 \times 10^{-8}$ M

olarak bulunur.

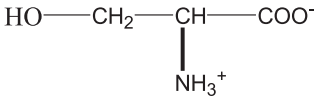
Diğer taraftan $[F^-] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M ve $[H_3O^+] = 1{,}24 \times 10^{-7}$ M yardımıyla eşitlik (2)'den $[HF] = 1{,}85 \times 10^{-9}$ M olarak bulunur.

Sonuç olarak yaptığımız yaklaştırmaların doğruluğunu ve $[NH_4^+] >> [NH_3]$ ve $[F^-] >> [HF]$ olduğunu göstermiş oluruz.

Hem Asidik Hem de Bazik Grup İçeren Aminoasitlerin Sulu Çözeltilerindeki Denge Derişimlerinin Belirlenmesi

Tüm canlı sistemlerde yaşamsal işlevlerde yer alan aminoasitlerin hem asidik (karboksil) hem de bazik (amin) grupları bulunmaktadır.

Sulu çözeltilerinde "ikiz iyon" biçiminde bulunabilen aminoasitlerin hem asidik hemde bazik unsurları bir arada barındırması söz konusudur. Örneğin serin aminoasidinde (pKa_1=2,20 ve pKa_2=9,25) farklı iki iyonlaşma sabitinin, asidik ve bazik özelliği bir arada yansıttığı görülmektedir.



Proteinlerin yapıtaşları olan aminoasitlerin özellikle izoelektrik noktalarının belirlenmesi çok önemlidir.

Örneğin serin aminoasidi, asidik çözeltilerde katyon olarak davranır ve katoda doğru göç eder; bazik çözeltilerde ise anyon olarak davranarak anoda yönlenir. Bunun dışında öyle bir ilginç pH vardır ki **"izoelektrik nokta"** olarak adlandırılan bu pH değerinde serin hiçbir elektroda yönlenemez.

İzoelektrik nokta: Çözeltisinde dipolar formda bulunabilme özelliğine sahip bir bileşiğin hiçbir elektroda yönlenmediği pH değerini ifade eder.

ÖRNEK 5.5 *0.01 M serin aminoasidinin (AA) izoelektrik noktası nedir?*

1. Basamak

- $H_2AA^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HAA$ $pKa_1 = 2{,}20$; $Ka = 6{,}31 \times 10^{-3}$

  (1) $[H_3O^+][HAA] = 6{,}31 \times 10^{-3}\,[H_2AA^+]$

- $HAA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AA^-$ $pKa_2 = 9{,}25$; $Ka = 5{,}62 \times 10^{-10}$

  (2) $[H_3O^+][AA^-] = 5{,}62 \times 10^{-10}\,[HAA]$

- $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (3) $[H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$

2. Basamak

(4) K.D;. $[H_2AA^+] + [HAA] + [AA^-] = 0{,}01$ M (Dipolar türleri ihmalle yakınlaştırdığımızda)

3. Basamak

(5) Y.D;. $[H_3O^+] + [H_2AA^+] = [OH^-] + [AA^-]$

4. Basamak

(1) × (2) .....$[H_3O^+]^2 = 6{,}31 \times 10^{-3} \cdot 5{,}62 \times 10^{-10} \dfrac{[H_2AA^+]}{[AA^-]}$

- İzoelektrik noktada $[H_2AA^+] = [AA^-]$ $[H_3O^+] = 1{,}88 \times 10^{-6}$ M

  pI = pH izo = 5,72

Karmaşık Tampon Sistemlerinde Matematiksel Yaklaşımla Türlerin Derişimlerinin Hesaplanması

ÖRNEK 5.6 *0,10 M KH_2PO_4 ve 0,05 M KOH olacak şekilde karıştırılan sistemin pH'ı ne olur?*

1. Basamak

$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$; $[H_3O^+][H_2PO_4^-] = 5{,}8 \times 10^{-3}\,[H_3PO_4]$ (1)

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$; $[H_3O^+][HPO_4^{2-}] = 6{,}15 \times 10^{-8}\,[H_2PO_4^-]$ (2)

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$; $[H_3O^+][PO_4^{3-}] = 4{,}8 \times 10^{-13}\,[HPO_4^{2-}]$ (3)

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$; $[H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ (4)

2. Basamak

K.D. $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0{,}10$ (5)

$[K^+] = 0{,}10 + 0{,}05 = 0{,}15$ (6)

3. Basamak

Y.D. $[H_3O^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$ (7)

4. Basamak

(5) ile (7)'yi toplayıp (6)'yı da yerine koyarsak proton koşulu denkliği elde etmiş oluruz.

$[H_3PO_4] + [H_3O^+] + 0,15 + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = [OH^-] + [H_2PO^{4-}] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + 0,10$

$[H_2PO_4] + [H_3O^+] + 0,05 = [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$

DİKKAT

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ dengesinde OH^- ilavesiyle dengenin sağa ilerlediğini ve H_3PO_4 ile PO_4^{3-} nin en uç asidik ve bazik türler olması nedeniyle denge derişimlerinin çok küçük olabileceği ve tampon özelliği nedeniyle $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ derişimlerinin ihmal edilebileceğini öngörürsek;

$[HPO_4^{2-}] = 0,05$ M

$[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0,10$ M $\qquad [H_2PO_4^-] = 0,05$ M

yaklaştırmalarıyla (2) no'lu denklikten sonuca ulaşabiliriz.

$[H_3O^+][HPO_4^{2-}] = 6,15 \times 10^{-8} [H_2PO_4^-]$

$[H_3O^+] = 6,15 \times 10^{-8}$ M $\qquad$ pH=7,21

Kabullerin doğruluğunu sorgularsak;

$[H_3O^+][H_2PO_4^-] = 5,8 \times 10^{-3} [H_3PO_4]$

$6,15 \times 10^{-8}. 0,05 = 5,8 \times 10^{-3} [H_3PO_4]$

$[H_3PO_4] = 5,8 \times 10^{-7}$ M bulunur ve $[H_2PO_4^-] >> [H_3PO_4]$ olması nedeniyle yaklaştırmaların doğruluğu kesinleşir.

Diğer taraftan benzer şekilde (3) no'lu eşitlikten $[PO_4^{3-}]$,

$[H_3O^+][PO_4^{3-}] = 4,8 \times 10^{-13} [HPO_4^{2-}]$

$6,15 \times 10^{-8}. [PO_4^{3-}] = 4,8 \times 10^{-3} . 0,05$

$[PO_4^{3-}] = 3,9 \times 10^{-7}$ M olarak bulunur ve $[HPO_4^{2-}] >> [PO_4^{3-}]$ yaklaştırılmasının doğru olduğunu ortaya koymuş oluruz.

0,20 M $NH_4H_2PO_4$ sistemi için pH ne olur?

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad Kb = 1,78 \times 10^{-5}$

SIRA SİZDE 4

pH'ın ve Poliprotik Asit Tuzlarının Çözünürlüğe Etkisine İlişkin Çözümleme

ÖRNEK 5.7

$MgNH_4PO_4(k)$'ın sudaki çözünürlüğünü pH 10'da hesaplayınız.

1. Basamak

$$MgNH_4PO_4(k) \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

$3,0 \times 10^{-13} = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}]$ (1)

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \; ; \; \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5,70 \times 10^{-10} \quad (2)$$

pH=10'da $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-10}$ M dan hareketle $5,71 [NH_4^+] = [NH_3]$ (2a)

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \; ; \; \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7,11 \times 10^{-3} \quad (3)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \; ; \; \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,34\times10^{-8} \qquad (4)$$

$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-10}$ M dan hareketle $[H_2PO_4^-] = 0,375\,[PO_4^{3-}]$ (4a)

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \; ; \; \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2\times10^{-13} \qquad (5)$$

$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-10}$ M dan hareketle $[HPO_4^{2-}] = 238,1\,[PO_4^{3-}]$ (5a)

2. Basamak

$[Mg^{2+}] = s$ (6a)

$[NH_4^+] + [NH_3] = s$ (6b)

$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = s$ (6c)

3. Basamak

pH'ın 10'da sabit tutulabilmesi için bir tampon çözeltinin kullanılması gerekmektedir. Soruda kullanılan tampon çözeltinin bileşimi verilmediği için yük denkliği ifadesi yazılamaz.

4. Basamak

Bilinmeyen 2. Basamakta tanımlanmıştır.

5. Basamak

(4a) ve (5a) (6c)'de yerine konursa

$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] = s = [Mg^{2+}]$

$[PO_4^{3-}] + 238,1\,[PO_4^{3-}] + 0,375\,[PO_4^{3-}] = s = [Mg^{2+}]$

$[PO_4^{3-}] = 4,17 \times 10^{-3}\,[Mg^{2+}]$ (7)

(6b)'de $[NH_4^+] + [NH_3] = s$ (2a)'da yerine konursa

$[NH_4^+] + 5,71\,[NH_4^+] = s = [Mg^{2+}]$

$6,71\,[NH_4^+] = [Mg^{2+}]$

$[NH_4^+] = 0,15\,[Mg^{2+}]$ (8)

(1) nolu denklikte (7) ve (8) yerine konursa;

$3,0 \times 10^{-13} = [Mg^{2+}]\,0,15\,[Mg^{2+}]\,4,17 \times 10^{-3}\,[Mg^{2+}]$

$[Mg^{2+}]^3 = 3,0 \times 10^{-13}/6,27 \times 10^{-4} \Rightarrow 7,82 \times 10^{-4} = s$

Metal Hidroksitlerin Çözünürlüğünün Karmaşık Sistemlerde Çözümlenmesi

ÖRNEK 5.8 *58,3 mg $Mg(OH)_2$'in kaç mL 0.1 M HAc ile çözünebileceğini hesaplayınız.*

1. Basamak

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+}(suda) + 2OH^-(suda) \qquad K_{çç} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 \qquad (1)$$

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \qquad K_a\,[HAc] = [H_3O^+][Ac^-] \qquad (2)$$

2. Basamak

Eşitlik (2)'de verilen denge;

$Mg(OH)_2$ çözünürlüğünden gelen OH^- ile sağa kayar ve HAc ihmal edilebilir.

K.D. $[HAc] + [Ac^-] = 0,1$ (3)

3. Basamak

Y.D. $2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Ac^-]$ (4)

4. Basamak

$Mg(OH)_2$'in çözünürlüğünden gelen OH^- ile asetat tarafına yönelen denge nedeniyle $[H_3O^+]$ ve [HAc] türleri ihmal edilebilir. Bu durumda; (3) ve (4) no'lu eşitliklerin birleştirilmesiyle $2[Mg^{2+}] = [OH^-] + 0,1$ eşitliği elde edilir. Böylelikle V_{HAc} bulunmasına geçilir.

5. Basamak

(4) nolu eşitlikte gerekli denklikler yerleştirilirse

$$2\frac{K_{çç}}{[OH^-]^2} = [OH^-] + 0,1$$

$$2\frac{1,82\times10^{-11}}{[OH^-]^2} = [OH^-] + 0,1$$

$[OH^-]^2\,([OH^-] + 0,1) = 3,64 \times 10^{-11}$

$[OH^-] = 1,9 \times 10^{-5}$ M ve pH = 9,28 olarak bulunur.

Diğer taraftan;

(1) no'lu eşitlikten $K_{çç} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$

$1,82 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}]\,(1,9 \times 10^{-5})^2$

$[Mg^{2+}] = s = 0,0504$ M

$$? \text{ mL HAc} = 58,3 \times 10^{-3}\ \text{g}\ Mg(OH)_2 \times \frac{1\,\text{mol}\,Mg(OH)_2}{58,3\,\text{g}\,Mg(OH)_2} \times \frac{1\,\text{L Çözelti}}{0,0504\,\text{mol}}$$

= 0,0198 L = 19,8 mL HAc ile çözünür hale getirebiliriz.

Yarışmalı Çöktürme ve Ayırmaya Dayanan Çözümler

Birçok reaktifle, çözünürlük denge ifadelerinin farklılıklarına dayanarak iyonların seçimli ayrılması gerçekleştirilebilir. Bu süreç ayırma teknolojisinin en temel ve eski yöntemlerindendir.

ÖRNEK 5.9

1,0× 10^{-3} M $BaCl_2$ + 1,0× 10^{-3} M $SrCl_2$ karışımının 100 mL'si, 200 mL 1,0× 10^{-3} M Na_2SO_4 çözeltisiyle etkileştirildiğinde ayırma sağlanır mı?

1. Basamak

$BaSO_{4(k)} \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$; $1.1 \times 10^{-10} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ (1)

$SrSO_{4(k)} \rightleftharpoons Sr^{2+} + SO_4^{2-}$; $2.8 \times 10^{-7} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$ (2)

2. Basamak

$[Ba^{2+}] = s_1$

$[Sr^{2+}] = s_2$

3. Basamak
Gerekli değil

4. Basamak
(1) ve (2) eşitlikleri birbirine oranlandığında bilinmeyenler 2 değişkene indirgenebilir.

$$\frac{[Ba^{2+}][\cancel{SO_4^{2-}}]}{[Sr^{2+}][\cancel{SO_4^{2-}}]} = \frac{1,1\times10^{-10}}{2,8\times10^{-7}}$$

$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = 2,50\times10^{3}$$

5. Basamak
Ba^{2+} ve Sr^{2+}'nin karışma sonrası hacim değişimiyle analitik derişimleri değişeceği için;

$C_{Ba^{2+}} = 1,0 \times 10^{-3}\ 100/300 = 3,33 \times 10^{-4}$ M

$C_{Sr^{2+}} = 1,0 \times 10^{-3}\ 100/300 = 3,33 \times 10^{-4}$ M olarak bulunur.

Çözeltide $[Sr^{2+}]$ derişiminin $[Ba^{2+}]$ derişiminden $2,50 \times 10^3$ kat daha fazla bulunması aynı miktar SO_4^{2-} ile daha az çökeceğini gösterir ki son derişim $[Sr^{2+}] = 3,33 \times 10^{-4}$ M olduğunda $[Ba^{2+}]$ derişimini bulursak;

$$[Ba^{2+}] = \frac{3,33\times10^{-4}}{2,5\times10^{3}} = 1,33\times10^{-7}\ \text{M}$$

Bu sonuç Sr^{2+}, $SrSO_4$ olarak çökmeye başladığında $[Ba^{2+}]$'un çoğunun $BaSO_4$ olarak çökmüş olduğunu ve $[Ba^{2+}] << [Sr^{2+}]$ olduğu için yarı mikro analizde SO_4^{2-} çöktürücüsüyle Ba^{2+} ve Sr^{2+}'un aynı ortamda ayrılabileceğini gösterir.

Çözeltilerdeki Olası Kompleks Oluşumunda Matematiksel Çözümlemeler

Metal katyonu ve ligand içeren bir çözeltide olası kompleks oluşum adımları göz önünde bulundurularak adım adım matematiksel çözüme gidilebilir.

ÖRNEK 5.10 *0,1 M HCl ve 1,0 × 10^{-3} M $Cd(NO_3)_2$ içeren bir çözeltideki Cd^{2+} iyonları derişimi nedir?*

1. Basamak
Tüm basamakların denge ifadesi ve denklikleri tablolardan oluşturulur.

$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+ \quad ; [CdCl^+] = 21[Cd^{2+}][Cl^-] \qquad (1)$$

$$CdCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_2 \quad ; [CdCl_2] = 7.9[CdCl^+][Cl^-] \qquad (2)$$

$$CdCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_3^- \quad ; [CdCl_3^-] = 1.23[CdCl_2][Cl^-] \qquad (3)$$

$$CdCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons CdCl_4^{2-} \quad ; [CdCl_4^{2-}] = 0.35[CdCl_3^-][Cl^-] \qquad (4)$$

2. Basamak

Kütle denkliği ifadeleri yazılır (Cd^{2+} ve Cl^- cinsinden)

$[Cl^-] + [CdCl^+] + 2[CdCl_2] + 3[CdCl_3^-] + 4[CdCl_4^{2-}] = 0,1$ (5)

$[Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3}$ M (6)

3. Basamak

Y.D. $[Cl^-] + [CdCl_3^-] + 2[CdCl_4^{2-}] + [OH^-] + [NO_3^-] = 2[Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [H_3O^+]$ (7)

4. Basamak

$[Cd^{2+}] = ?$

5. Basamak

Matematiksel çözümler ve yaklaştırmalar

$[Cd^{2+}]$ derişiminden $[Cl^-]$ derişimi 100 kat fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda; $[Cl^-]$ derişiminin diğer türler yanında oldukça fazla olduğu ve (5) no'lu eşitlikteki diğer türlerin çok çok az olduğu görülebilir.

$[Cl^-] = 0,1$ M (8)

(1) no'lu eşitlikte $[Cl^-] = 0,1$ M yaklaştırması öngörüldüğünde;

$[CdCl^+] = 21[Cd^{2+}]\ (0,1)$

$[CdCl^+] = 2,1[Cd^{2+}]$ (9)

(9) ve (2) no'lu eşitliklerden yola çıkarak $[Cl^-] = 0,1$ M değeri kullanılırsa;

$[CdCl_2] = 0,79\ [CdCl^+]$

$[CdCl_2] = 0,79 \times 2,1\ [Cd^{2+}]$

$[CdCl_2] = 1,66\ [Cd^{2+}]$ (10)

(10) ve (3) no'lu eşitliklerden yola çıkarak $[Cl^-] = 0,1$ M değeri kullanılırsa;

$[CdCl_3^-] = 0,123\ [CdCl_2]$

$[CdCl_3^-] = 0,123 \times 1,66\ [Cd^{2+}]$

$[CdCl_3^-] = 0,204\ [Cd^{2+}]$ (11)

(11) ve (4) no'lu eşitliklerden yola çıkarak $[Cl^-] = 0,1$ M değeri kullanılırsa;

$[CdCl_4^{2-}] = 0,035\ [CdCl_3^-]$

$[CdCl_4^{2-}] = 0,035 \times 0,204\ [Cd^{2+}]$

$[CdCl_4^{2-}] = 7,14 \times 10^{-3}\ [Cd^{2+}]$

(6) no'lu ifadeden;

$[Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-] + [CdCl_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3}$ M

$[Cd^{2+}] + 2,1\ [Cd^{2+}] + 1,66\ [Cd^{2+}] + 0,204\ [Cd^{2+}] + 7,14 \times 10^{-3}\ [Cd^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3}$ M

$[Cd^{2+}] = 2,01 \times 10^{-4}$ M bulunur.

GRAFİKSEL YAKLAŞIMA DAYANAN ÇÖZÜMLEMELER

Grafiksel yaklaşımda, dağılım diyagramı ve logaritmik derişim diyagramı olmak üzere iki farklı yöntem söz konusudur.

Dağılım Diyagramı

Bir çözeltinin pH'sı biliniyorsa, çözeltideki diğer türlerin derişiminin bulunabilmesini sağlayan diyagramdır.

Bir zayıf aside (HA) ve anyonuna (A^-) ilişkin bir denge ifadesinde;

$[H_3O^+]\,[A^-] = Ka\,[HA] \rightarrow [HA] = \dfrac{[H_3O^+]\,[A^-]}{Ka}$ haliyle düzenlenip kütle denkliği ifadesinde, $[HA] + [A^-] = c$, yerleştirilirse

$\dfrac{[H_3O^+]\,[A^-]}{Ka} + [A^-] = c$ ifadesi türetilebilir.

Asidin ayrışma derecesi (α_A): Anyonunun analitik derişime oranıdır.

Bu ifade zayıf asidin anyonunun $[A^-]$, analitik derişime oranı $\dfrac{[A^-]}{c}$, **asidin ayrışma derecesi** (α_A) tanımıyla birleştirilirse;

$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{c} = \frac{Ka}{Ka + [H_3O^+]} \qquad (5.1)$$

biçiminde düzenlenebilir.

Diğer taraftan pH'ın bir fonksiyonu olarak α_A değerlerinden çizilen grafikle de ayrışma grafiği oluşturulur.

Benzer durum ayrışmayan asidin (HA), pH'ın bir fonksiyonu olarak ifadesiyle de sağlanabilir.

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{c} = \frac{[H_3O^+]}{Ka + [H_3O^+]} \qquad (5.2)$$

Dağılım diyagramı: Denge durumunda oluşan türün derişiminin analitik derişime oranını veren ifadenin pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarılmasını ifade eder.

Oluşum derecesi α_{HA} olarak da adlandırılırken bu büyüklük, pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarıldığında, oluşum grafiği ya da daha genel bir tanımlamayla **dağılım diyagramı** olarak adlandırılır (Şekil 5.1).

Örneğin HF asidinin $Ka = 6{,}75 \times 10^{-4}$ değerinden yola çıkılırsa

$1{,}0 \times 10^{-3}$ M HF'in pH değeri

$[H_3O^+] = [F^-] + [OH^-]$ denkliği ve yaklaştırmasıyla $[HF] + [F^-] = 1{,}0 \times 10^{-3}$

$[H_3O^+]\,[F^-] = Ka\,[HF]$

$[H_3O^+]^2 = 6{,}75 \times 10^{-4}\,(1{,}0 \times 10^{-3} - [H_3O^+])$

$[H_3O^+] = 5{,}6 \times 10^{-4}$ M $= [F^-] \rightarrow$ pH = 3,25 ; $[HF] = 4{,}4 \times 10^{-4}$ M olarak bulunur.

pH 3,25 durumunda $[F^-] = 5{,}6 \times 10^{-4}$ M olduğundan

$\alpha_{HA}\,\dfrac{[F^-]}{c} = \dfrac{5{,}6 \times 10^{-4}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}56$ olur.

Ayrışan $[F^-]$ ve ayrışmayan [HF] türlerinin derişimlerinin eşit olduğu nokta orta noktadır ve

$[H_3O^+]\,[F^-] = Ka\,[HF]$

pKa = pH = 3,17 olarak bulunur. Bu değerde **grafiğin orta noktasıdır**.

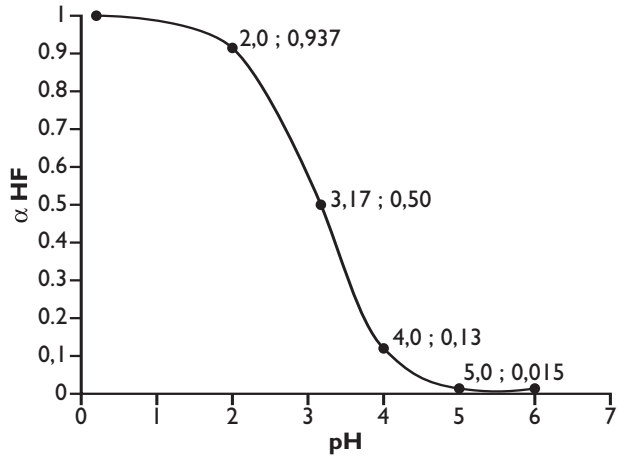
pH=2 olduğunda eşitlik 5.1'den $\alpha_{F^-} = \dfrac{6{,}75 \times 10^{-4}}{6{,}75 \times 10^{-4} + 0{,}01} = 0{,}063$;
α_{HF} = 1-0,063 = 0,937

pH=4 olduğunda eşitlik 5.2'den $\alpha_{HF} = \frac{1,0\times10^{-4}}{1,0\times10^{-4} + 6,75 \text{ x } 10^{-4}} = 0,13$;
$\alpha_{F^-} = 1,00 - 0,13 = 0,87$

pH=5 olduğunda $\alpha_{HF} = \frac{1,0\times10^{-5}}{1,0\times10^{-5} + 6,75\times10^{-4}} = 0,015$

Şekil 5.1

HF için dağılım diyagramı



1,0 x 10^{-3} M HCN (Ka=1,1 × 10^{-10}) çözeltisi için α_{HCN}= 0,5 karşılığı olan pH nedir?

SIRA SİZDE 5

Logaritmik Derişim Diyagramı

Logaritmik derişim diyagramı: Türlerin derişiminin logaritmasının pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesidir.

Logaritmik derişim diyagramlarında farklı türlerin derişimlerinin logaritması, pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu yaklaşımda üstel ifadelerin grafikte ifade edilmesinin zorluğu nedeniyle logaritmaları alınarak grafiğe geçirilir. Dağılım diyagramları ortamın pH'sının bilinmesiyle oluşturulurken, logaritmik derişim diyagramlarında bu bilgi gerekli değildir.

Logaritmik derişim diyagramlarının çizimi aşağıda basamak basamak verilmiştir.

1. Basamak: pH tanımından yola çıkarak

pH = -log [H_3O^+] → -pH = log [H_3O^+] eğimi -1 olan ve üzerinde [H_3O^+] derişimi yer alan bir doğru çizilir (Şekil 5.2).

2. Basamak: pOH tanımından yola çıkarak ve pKsu = pH + pOH'dır.

pOH=-log [OH^-] → -log [OH^-] = pKsu - pH
log [OH^-] = pH - pKsu bağıntısı elde edilir ki

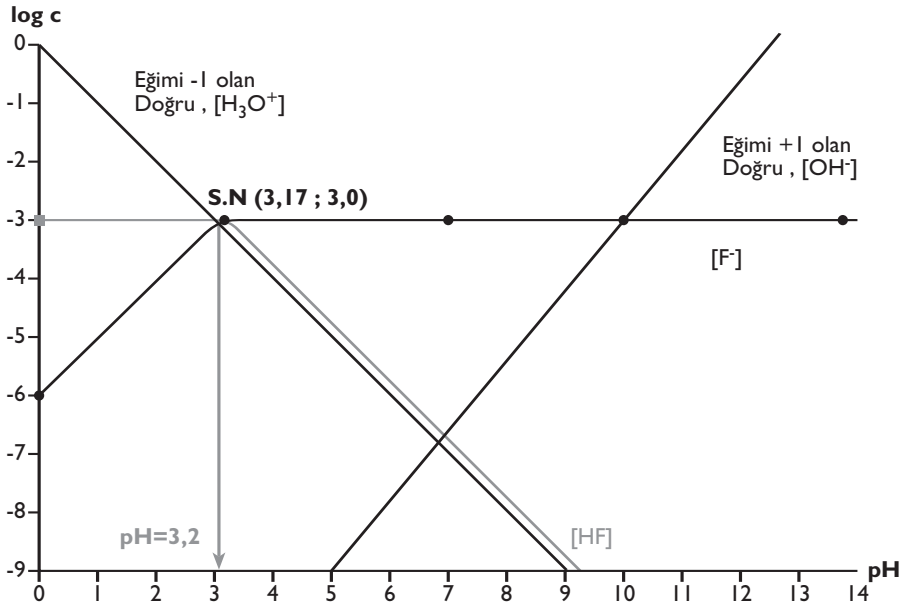
bu durumda eğimi 1 olan ve üzerinde [OH^-] iyonlarını içeren noktalar bulunan bir doğru çizilebilir (Şekil 5.2).

3. Basamak: -1 ve 1 eğime sahip doğruların [H_3O^+] = [OH^-] ve pH (7;-7) noktasında kesişmesine dikkat edilir (Şekil 5.2).

Bu adımlar tüm asit-baz dengelerinde ve tüm derişimlerde aynıdır.

Şekil 5.2

HF için logaritmik derişim diyagramı



4. Basamak: Verilen bir asit-baz için bir referans noktası olması düşüncesiyle, (pKa; c) içeren bir sistem noktası oluşturulur. Örneğin; bir önceki örnekte $6{,}75 \times 10^{-4}$ Ka dengesine sahip HF asidinin analitik derişim 1.0×10^{-3} M olduğundan hareketle sistem noktası (3,17 ; 3,0) dır.

Örneğin Şekil 5.2'de görüldüğü gibi bir milimetrik kâğıda ilk üç basamaktan sonra bu sistem noktası **(S.N.)** yerleştirilir.

5. Basamak: Örneğin $[F^-]$ ve ayrışmayan [HF] türlerinin derişimlerini verecek doğrular oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla; bunları verecek derişimler hesaplanır.

$$Ka = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

$c = [HF] + [F^-] \rightarrow [HF] = c - [F^-]$ ve $[F^-] = c - [HF]$ olduğunu hatırlayalım. Buna göre bu değerleri yerine koyarsak

(5a) $[F^-] = c.Ka/(Ka + [H_3O^+])$ ve (5b) $[HF] = c.[H_3O^+]/(Ka + [H_3O^+])$ bulunur.

6. Basamak: Sistem noktasının sağından ve solundan değerlendirerek gerekli yaklaştırmalar yapılır.

Sistem noktasının (3,17 ; 3,0) sağındaki bölgelerde ; $[H_3O^+]$ çok küçük, pH büyük ve Ka çok büyük olduğundan $Ka >> [H_3O^+]$ olur (5a'dan).

$$[F^-] = \frac{c.Ka}{Ka + [H_3O^+]} = c$$

Üstel fonksiyonlar zorluk çıkardığından logaritmaları alınır.

$\log [F^-] = \log c$

Bu ifade sistem noktasının yakınından başlayarak sağından geçen, yatay bir doğruyu gösterir.

(5b'den) $[HF] = \dfrac{c \,.\, [H_3O^+]}{Ka + [H_3O^+]}$

log [HF] = log c + pKa - pH
sistem noktası

Bu ifadeyi okursak; sistem noktasından geçen ve eğimi (-1) olan bir doğru çizmemiz gerektiğini biliriz.

- Bu doğruları çizerken sistem noktasının yakınında denge olayı nedeniyle sistem noktasına çok yakın bir yere kadar doğrular çizilmelidir. Sistem noktasına en yakın yerden yumuşatılarak $[F^-]$ tamamlanmalıdır.

7. Basamak: Sistem noktasının solunda ise;
$[H_3O^+]$ iyonu çok büyük, pH çok küçük ve Ka çok küçük olduğundan
$[H_3O^+] >> Ka$ yaklaştırmasıyla

$$[F^-] = \frac{c.\,Ka}{Ka + [H_3O^+]} \qquad [F^-] = \frac{c.\,Ka}{[H_3O^+]}$$

log [F-] = log c + pKa + pH
sistem noktası

olur ve bu ifade sistem noktasının solundaki $[F^-]$ doğrusu'nun eğiminin +1 olduğunu gösterir.

Ve yine sistem noktasının solunda;

$$[HF] = \frac{c.\,Ka}{Ka + [H_3O^+]}$$

log [HF] = log c

olur ve bu ifade sistem noktasından geçen yatay bir doğru (SN solunda) çizilmesi gerektiğini belirtir (Şekil.5.2).

Şekil 5.2'de bu çizgiler yerleştirildiğinde, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M üzerinde olması nedeniyle $[H_3O^+]$ ile [HF]'nin üst üste gelmesi söz konusudur.

pH= pKa olduğunda tüm çözeltilerde asidin %50'si ayrıştığından $[F^-] = c/2$ olur ve bütün bu değerler sistem noktasının log 2 kadar (0,30 birim) altında çakıştırılırlar.

Bu sistemin pH ifadesinin bulunması için, yük denkliği ifadesi $[H_3O^+] = [F^-] + [OH^-]$ kullanılmalıdır. Buna göre Şekil 5.2'de $[H_3O^+]$ derişim doğrusu takip edilmelidir ve $[F^-]$ ile $[H_3O^+]$'nin kesiştiği noktada, eğer $[OH^-]$ çok uzaktaysa aşağı inilen dikmeden pH değeri bulunabilir (pH=3,2).

0.1 M HF çözeltisinin logaritmik derişim diyagramını çizerek, pH değerini grafikten bulunuz.

SIRA SİZDE 6

Son olarak da baz karışımlarını barındıran bir örnekle üniteyi tamamlayalım.

ÖRNEK 5.11 *0,05 M NaAc ($Kb = 5,71 \times 10^{-10}$) ve 0,1 M NH_3 ($Kb = 1,78 \times 10^{-5}$) çözelti karışımının pH'ını matematiksel denklikle ve logaritmik derişim diyagramı ile bulalım.*

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

$[NH_4^+] + [NH_3] = 0,1$ M (a)
$[Ac^-] + [HAc] = 0,05$ M (b)
$[Na^+] = 0,05$ M (c)
} Kütle Denklikleri

$[NH_4^+] + [Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Ac^-]$ Yük Denkliği

$[H_3O^+]$, çözelti bazik olduğu için ihmal edilir!..

(c)'yi yük denkliği ifadesinde yerine yazarsak;
$[NH_4^+] + 0,05 = [OH^-] + [Ac^-]$
$[OH^-] = 0,05 + [NH_4^+] - [Ac^-]$

(b)'yi elde edilen ifadede yerine yazarsak;
$[OH^-] = 0,05 + [NH_4^+] - (0,05 - [HAc])$
$[OH^-] = [NH_4^+] + [HAc]$ elde edilir.

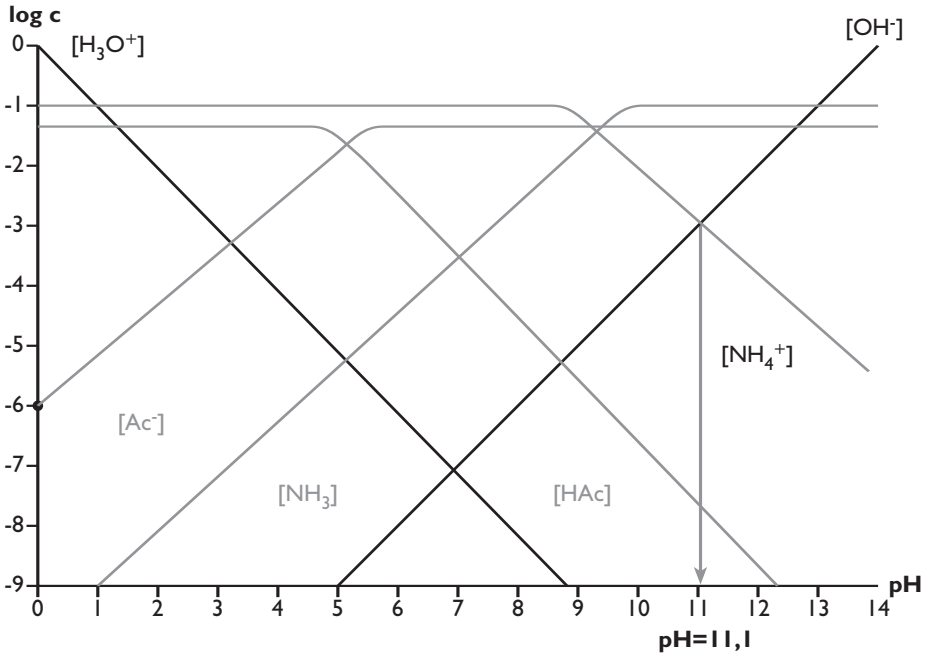
[HAc]'yi $[NH_4^+]$ yanında ihmal edersek

$[OH^-] \approx [NH_4^+]$ olur. Buna göre grafikten çözeltinin pH'ı $[OH^-]$ ile $[NH_4^+]$'nın kesiştiği yerden aşağı inilen dikmeden 11,1 bulunur. $[NH_4^+]$ derişimine baktığımızda 10^{-3} M civarında olduğu görülür ve ihmalin doğru olduğu belirlenebilir.

Çözeltinin pH'ı teorik olarak hesaplanırsa
$Kb\,[NH_3] = [OH^-]^2$
$Kb\,(0,1-[OH^-]) = [OH^-]^2$
$[OH^-]^2 = 1,78 \times 10^{-5} \times 0,1$
$[OH^-] = 1.334 \times 10^{-3}$ M pOH=2,87 ; pH=11,1 bulunur.

Aynı çözelti için çözümlemeyi grafiksel yöntemle yaptığımızda (Şekil 5.3) aynı sonuca ulaştığımız görülecektir.

Şekil 5.3



0,05 M NaAc ve 0,1 M NH_3 karışımının pH'ının logaritmik derişim diyagramı ile bulunması

0,05 M NaAc Ka = $1,78 \times 10^{-5}$ ve 0,1 M NH_3 Ka = $5,71 \times 10^{-10}$

SN_1=(4,75 ; -1,3) **SN_2=(9,25 ; -1)**

Özet

Kütle ve yük denkliklerinin nasıl oluşturulması gerektiğini farklı denge sistemlerine uygulamak

Kütle denkliği herhangi bir çözeltide farklı alt türler ile temsil edilebilen fakat "aynı" kaynaktan gelen bu türlerin derişimi arasındaki matematiksel ilişkiyi ortaya koymak için kullanılır. Bu denklik aynı çözelti hacminde bulunan türleri işaret ettiği için derişim denkliği olarak ifade edilebilir. Çözeltide temsil edilen tüm negatif yüklü iyonlarla, tüm pozitif yüklü iyonların toplamlarının birbirine denk olması temel ilkesinden (elektronötralite) yola çıkılarak bir denklik yazmak da mümkündür. Yük denkliği, çözeltideki (-) yüklerin toplamı ile (+) yüklerin toplamının birbirine denk olmasını ifade eder.

Yaşamda karşılaşılabilecek farklı karmaşık çözelti dengelerinde matematiksel yaklaşım yoluyla ve uygun yaklaştırmalarla türlerin derişimini bulmak

Farklı asit-baz, çözünürlük ya da kompleks dengeleri içeren ortamlarda denge derişimlerinin bulunmasında birbirini takip eden bir düzen içerisinde kolaylıkla sonuca gidilebilir. Bu amaçla ilk aşamada öngörülen dengeleri ve bunlara ait denge sabiti ifadeleri numaralandırılarak yazılır. Sonra, kütle ve yük denkliği ifadeleri yazılır ve ayrı ayrı numaralandırılır. Daha sonra, bilinmeyeni tanımlamak için hangi değişkenin arandığı belirtilir (Gerekiyorsa proton koşulu denkliği oluşturulabilir). Gerekli yaklaştırmalar yapıldıktan sonra aranan değişken uygun işlemlerle bulunur. En son aşamada sonucun ve yaklaştırmaların yerindeliği kontrol edilerek güvenilirliği ortaya konulur.

Sulu denge sistemlerinde dağılım ve logaritmik derişim diyagramları çizerek türlerin derişimlerini alternatif yöntemle göstermek

Dağılım diyagramı, çözeltinin pH'sının bilindiği durumda, çözeltideki diğer türlerin derişiminin bulunabilmesini sağlayan diyagramdır. Logaritmik derişim diyagramlarında ise farklı türlerin derişimlerinin logaritması, pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu yaklaşımdan üstel ifadelerin grafikte ifade edilmesinin zorluğu nedeniyle logaritmaları alınarak grafiğe geçirilir.

Kendimizi Sınayalım

1. $BaCO_3$'ın 0,01 M $NaHCO_3$ içerisindeki çözünürlüğüne ilişkin kütle denkliğini aşağıdakilerden hangisi verir?

a. $2\,[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = s$
b. $[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = 0{,}01$
c. $2\,[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = s + 0{,}01$
d. $[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = s + 0{,}01$
e. $2\,[Ba^{2+}] = s$

2. $Ca_3(PO_4)_2$ tuzunun sudaki çözünürlüğüne ilişkin yük denkliği ifadesi aşağıdakilerden hangisinde verilmiştir?

a. $[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = 2s$
b. $3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = 2[Ca^{2+}]$
c. $[H_3O^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] = [OH^-]$
d. $[H_3O^+] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4] = [OH^-]$
e. $3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + 2[Ca^{2+}]$

3. 0,20 M $NH_4H_2PO_4$ sulu çözeltisi için proton koşulu ifadesi aşağıdakilerden hangisinde doğru olarak verilmiştir?

a. $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$
b. $[NH_4^+] + [H_3O^+] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$
c. $[H_3PO_4] + [H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] + 2\,[PO_4^{3-}] + [OH^-] + [NH_3]$
d. $[H_3O^+] + [H_3PO_4] = [NH_3]$
e. $[H_3O^+] + [H_3PO_4] = 0{,}20 - [NH_3]$

4. 0,10 M $(NH_4)_2HPO_4$ ve 0,10 M NaAc çözeltileri karıştırıldığında proton koşulunun çeşitli yaklaştırmalarla $[H_2PO_4^-] = [NH_3]$ şekline dönüştürülebileceği söylenebilir. Bu kabulü göz önünde bulundurarak bu karışımın pH'ını bulunuz.

$Ka_1 = 7{,}11 \times 10^{-3}$ $\quad Ka_2 = 6{,}34 \times 10^{-8}$
$Ka_3 = 4{,}2 \times 10^{-13}$ $\quad K_{bNH3} = 1{,}78 \times 10^{-5}$
$K_{aHAc} = 1{,}75 \times 10^{-5}$

a. 1,91
b. 4,76
c. 6,914
d. 7,1
e. 8,08

5. Arginin aminoasidinin bir enzim aracılığı ile yaşamsal olmayan sitrullin aminoasidine dönüşümü sonrasında Multiple Sclerosis (MS) v.b hastalıkları tetiklediği ortaya konulmuştur.
0,01 M Arginin için pKa_1=2,07 ve pKa_2=9,08 olarak verildiğine göre izoelektrik noktadaki pH ne olmalıdır?

a. 5,57
b. 6,06
c. 6,14
d. 7,01
e. 8,07

6. AgN_3'ün çözünürlüğü hangi pH değerinde $AgIO_3$'ün çözünürlüğüne eşittir?
$[Ag^+][IO_3^-] = 3{,}02 \times 10^{-8}$; $[H_3O^+][N_3^-] = 1{,}9 \times 10^{-5}\,[HN_3]$; $[Ag^+][N_3^-] = 2{,}88 \times 10^{-9}$

a. 3,74
b. 3,76
c. 3,84
d. 7,48
e. 7,52

7. 0,1 M metilamin (CH_3NH_2) ($Kb=5{,}25 \times 10^{-4}$) ve $1{,}0 \times 10^{-3}$ M trimetilamin ($(CH_3)_3N$) ($Kb=1{,}16 \times 10^{-5}$) karışımının pH'ı nedir?

a. 9,4
b. 10,1
c. 11,1
d. 11,9
e. 12,8

8. Bir zayıf HA asidinin analitik derişiminin 10^{-6} M - 10^{-8} M olduğu durum aşağıdaki hangi matematiksel yaklaşımı ifade eder?

a. $[H_3O^+] = [A^-] = c$
b. $[H_3O^+] = \dfrac{Kw}{[H_3O^+]} + c$
c. $[H_3O^+] = \sqrt{c.K_a}$
d. $[H_3O^+] = \dfrac{c.Ka}{K_a + [H_3O^+]}$
e. $[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$

9. H_3PO_4 ile ilgili bir dağılım diyagramında $\alpha_3 = \frac{[H_3PO_4]}{c}$ olarak belirlenir. Buna göre α_1 değerini veren matematiksel ifade aşağıdakilerden hangisidir?

a. $\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c}$

b. $\alpha_1 = \frac{Ka_1 . Ka_3}{[H_3O^+]}$

c. $\alpha_1 = (1 + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]} + \frac{Ka_1}{[H_3O^+]^2} + \frac{Ka_1 . Ka_2 . Ka_3}{[H_3O^+]})$

d. $\alpha_1 = \alpha_3 . \frac{Ka_1 . Ka_2}{[H_3O^+]^2}$

e. $\alpha_1 = \alpha_3 . \frac{Ka_1 . Ka_2 . Ka_3}{[H_3O^+]^3}$

10. 1,15 g $PbSO_4$ M=303 $gmol^{-1}$ ve 0,10 M 100 mL KIO_3 karıştırıldığında aşağıdaki durumlardan hangisini bekleriz? ($K_{çç}$ $Pb(IO_3)_2 = 2,5 \times 10^{-13}$)

a. $PbSO_4$ olduğu gibi kalır.

b. $[SO_4^{2-}] = 1,63 \times 10^{-5}$ M olur.

c. $[IO_3^-] = 6,18 \times 10^{-7}$ M olur.

d. $Pb(IO_3)_2$ çökeleği oluşur.

e. Tüm türler çözeltide çözünmüş biçimde yer alır.

Yaşamın İçinden

Asit hemoglobin/Hemoglobinat Tampon Sistemi

Asit hemoglobin/Hemoglobinat tampon sistemi, eritrositlerde bulunan tampon sistemidir; karbondioksitin HCO_3^- şeklinde taşınmasında etkilidir. CO_2'in %5'i plazmada serbest olarak bulunur; %20'si eritrositlerde karbhemoglobin şeklinde ve %75'i kanda HCO_3^- şeklinde taşınmaktadır.

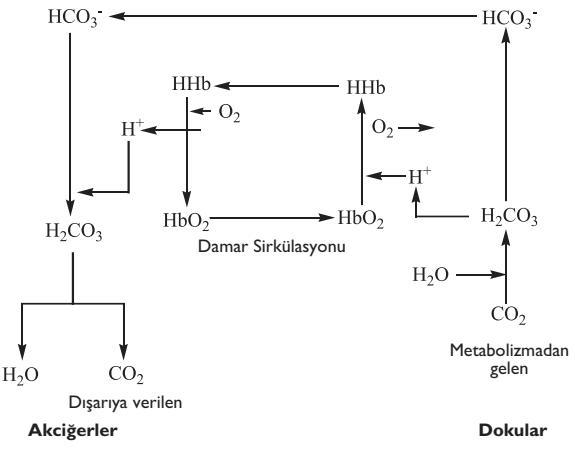
Sellüler metabolizma olaylarında oluşan CO_2, doku boşluklarına ve kan plazmasına geçer. Plazmada konsantrasyonu artan CO_2 de eritrositlere geçer.

Eritrositlerde CO_2, **karbonik anhidraz** etkisiyle H_2CO_3 haline dönüştürülür. H_2CO_3 de H+ ve HCO_3^- a dissosiye olur (ayrışır):

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Oluşan H^+ iyonları hemoglobinat tarafından nötralize edilir ($H^+ + Hb^- \rightarrow HHb$). HCO_3^- iyonu ise eritrositlerde birikir ve derişimi plazmadakinden yüksek bir düzeye eriştiğinde eritrositlerden plazmaya geçer. Bu sırada elektronötraliteyi sağlamak için Cl^- iyonu da plazmadan eritrositlere geçer ki bu olay **klorür kayması** olarak bilinir. HCO_3^- iyonu ve HHb, venöz kanla akciğerin alveol kapillerlerine taşınırlar. Burada HCO_3^- iyonu tekrar eritrositlere girerken Cl^- iyonu plazmaya döner; eritrositlerde HHb'den serbestleşen H^+ ile plazmadan gelen HCO_3^- tan yine **karbonik anhidraz** etkisiyle CO_2 ve H_2O oluşur.

Eritrositlerde **Hemoglobin tampon sistemi** ve sodyumbikarbonat ($NaHCO_3$)-karbonik asit (H_2CO_3) tampon sistemi ile vücudun asit-baz dengesi korunur. Eğer asit oranı aşırı oranda ise o zamanda geçici olarak bağdokusu, eklem araları, ve kaslara asit olarak depolanır. Bu asitler her türlü ağrının (omuz, sırt, bel ve baş ağrıları gibi) ana kaynağıdır.



Kaynak: www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-21.pdf, Erişim tarihi: 12.04.2009

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Öncelikle ilgili sorudaki denge türlerini ve ifadelerini hatırlayalım.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Dengelerinden oluşabilecek türleri ve sudaki OH^- iyonunu da hesaba katarak CO_2 alt türü açısından,

$C= [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ şeklinde yazabiliriz.

Sıra Sizde 2

İki alt tür cinsinden (NH_4^+ ve CN^-) kütle ifadelerinin iki farklı şekilde yazılabileceğini düşünmeliyiz..

$C= [NH_4^+] + [NH_3]$

$C= [CN^-] + [HCN]$

Sıra Sizde 3

Yük denkliğinde (+) veya (-) yüklü türler yer almalıdır.

$[H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$

Sıra Sizde 4

0,20 M $NH_4H_2PO_4$ sisteminde pH bulmak için Örnek 4'ü tekrar inceleyiniz (pH=4,72).

Sıra Sizde 5

HCN için oluşum sabiti α_{HCN}=0.5 olduğu durumda ayrışan $[CN^-]$ ve ayrışmayan [HF] türleri eşit derişimdedir ve α değerinin pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarılmasıyla oluşan dağılım diyagramında orta noktadır.

$$[H_3O^+]\,[CN^-] = Ka\,[HCN]$$

pKa = pH = 9,59 olarak bulunur.

Sıra Sizde 6

SN'nin (3,2 ; 1,0) olduğunu düşündüğümüzde $[H_3O^+] = [F^-] + [OH^-]$ yük denkliği gereği $[H_3O^+]$ doğrusuyla, $[F^-]$'nin kesiştiği noktada $[OH^-]$ yeterince uzak olduğundan, aşağı inilen dikmeden pH=2,1 değeri bulunduğu gözlenir.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. d	Yanıtınız yanlış ise "Kütle Denkliği" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. e	Yanıtınız yanlış ise "Yük Denkliği" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. c	Yanıtınız yanlış ise "Kütle Denkliği" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. e	Yanıtınız yanlış ise "Karmaşık Tamponlar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. a	Yanıtınız yanlış ise "Aminoasitlerin Denge Derişimleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. a	Yanıtınız yanlış ise "pH'ın Çözünürlüğe Etkisi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. d	Yanıtınız yanlış ise "Logaritmik Derişim Diyagramı" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. b	Yanıtınız yanlış ise "Matematiksel Yaklaşım" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise "Dağılım Diyagramı" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. d	Yanıtınız yanlış ise "Yarışmalı Çöktürme" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar

Butler, J. N., **Ionic Equlirium A mathematical Approach** (1964), Addison-Wesley Publishing Company.

Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., çeviri editörleri Kılıç, E., Yılmaz, H., (2004). **Analitik Kimya Temel İlkeler**, Bilim Yayıncılık, Türkiye.

www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-21.pdf

6

Amaçlarımız

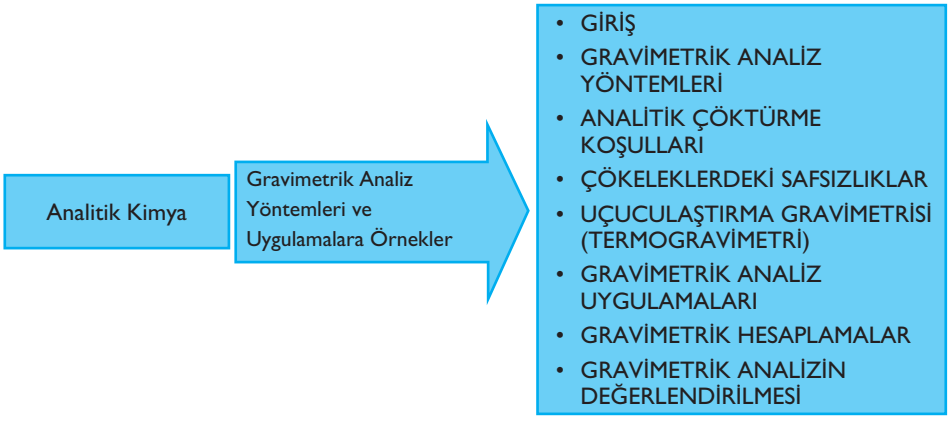
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Analitik kimya kapsamında gerçekleştirilen gravimetrik analiz ve türlerini tanımlayabilecek,
- Analitik çöktürme koşullarını, kolloidal ve kristal çökeleklerin özelliklerini, ideal bir çökeleğin oluşturulması için gerekli işlemleri sıralayabilecek ve yorumlayabilecek,
- Çökeleklerdeki safsızlık kaynaklarını, çeşitlerini ve safsızlıkların nasıl azaltılabileceğini yorumlayabilecek,
- Termogravimetriyi ve gravimetrik analiz uygulamalarını tanımlayabilecek bilgi ve beceriler kazanabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Gravimetrik analiz
- Kolloidal süspansiyonlar
- Kristal süspansiyonlar
- Elektriksel çift tabaka
- Koagulasyon
- Peptitleşme
- Olgunlaştırma
- Bağıl aşırı doymuşluk
- Termogravimetri

İçerik Haritası



Gravimetrik Analiz Yöntemleri ve Uygulamalara Örnekler

GİRİŞ

Gravimetrik analiz, analitin çözünmeyen bir bileşiğine (çökelek) dönüştürülerek çözelti ortamından ayrılması ve tartılması temeline dayanan nicel analiz türüdür. Bileşimi bilinen çökeleğin ağırlığı kullanılarak analitin kütlesi hesaplanabilir. Gravimetrik analizin en kritik adımları çöktürme için doğru çöktürücü reaktifin belirlenmesi, saf ve süzülerek ortamdan ayrılabilir özellikteki çökeleğin ne şekilde elde edileceği, çökeleğin süzülmesi basamağında kütle kayıplarının minimum tutulması, çökeleğin yıkanması basamağında kirliliklerin tam olarak uzaklaştırılması ve bileşimi bilinen bir ürüne dönüştürmek için çökeleğin ısıtılması veya yakılması gibi işlemlerdir. Bu bölümde doğru ve güvenilir gravimetrik analiz için gerekli olan tüm bu işlemlere değineceğiz.

GRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Gravimetrik analiz yöntemleri, çöktürme gravimetrisi, uçuculaştırma gravimetrisi ve elektrogravimetri olmak üzere üç türdür.

Çöktürme gravimetrisinde, analit, çözelti ortamından bileşimi bilinen bir bileşiğine dönüştürülüp, çöktürülerek ayrılır ve çökeleğin kütlesi analitik sinyal olarak kullanılır. Örneğin; bir su numunesi içerisinde çözünmüş halde bulunan Fe^{3+} iyonlarının tayini için ortama NH_3 ilave edilerek Fe^{3+} iyonları $Fe(OH)_3$ halinde çöktürülür. Ardından oluşan çökelek süzülür, yıkanır ve 900-1000°C sıcaklıkta yakılırsa $Fe(OH)_3$ bileşiği Fe_2O_3 katısına dönüşür. Daha sonra oluşan katının kütlesi tartılarak ve stokiyometrik oranlar kullanılıp başlangıç numunesindeki Fe^{3+} miktarı tayin edilebilir.

Çöktürme gravimetrisi: Çökelek kütlesinin analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

Uçuculaştırma gravimetrisi: Uçucu türlerin uzaklaştırılması ile oluşan kütle farklılıklarının analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

Uçuculaştırma gravimetrisinde, analit, ısıl veya kimyasal enerji kullanılarak kimyasal bileşimi bilinen bir gaza dönüştürülür ve numune ortamından ayrılır. Ardından ayrılan gazın kütlesi belirlenir ve analitin kütlesine geçilir. Örneğin **adsorplanmış** yüzey suyu içeren bir tuz içerisindeki suyun miktarının belirlenmesinde tuzun başlangıç ağırlığı tartılır. Ardından tuz ısıtılır ve ısıtma sonrası ağırlığı tekrar tartılır. Başlangıçtaki ağırlığı ile ısıtma sonrasındaki ağırlığı arasındaki fark tuz numunesinden buharlaşarak uzaklaşan su moleküllerine aittir. Böylelikle kütleler arasındaki farktan adsorplanan su miktarı bulunabilir.

Adsorpsiyon: İyon veya moleküllerin bir katının yüzeyine tutunmasıdır.

Elektrogravimetride, analit elektrokimyasal bir hücredeki elektrot üzerinde ince film olarak toplanır ve toplanan madde miktarı analit derişiminin bir ölçüsüdür. Örneğin Pb^{2+} iyonlarını içeren bir çözeltiye bir çift Pt elektrot daldırır ve ge-

Elektrogravimetri: Bir elektrokimyasal hücrede anot veya katot üzerinde toplanan madde miktarının analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

rekli potansiyel uygulanırsa aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşir ve oluşan PbO_2, anot olarak davranan Pt elektrot üzerinde toplanır.

$$Pb^{2+}_{(suda)} + 4H_2O_{(s)} \leftrightarrows PbO_{2(k)} + H_{2(g)} + 2H_3O^+_{(suda)}$$

Pt elektrodun potansiyel uygulanmadan önceki ve sonraki ağırlığı arasındaki fark toplanan PbO_2 miktarına eşittir ve bu ağırlık kullanılarak stokiyometrik oran-dan Pb^{2+} kütlesi belirlenebilir.

SIRA SİZDE 1

0,500 gramlık bir tuz çözeltisine aşırı miktarda $AgNO_3$ ilave edilerek 0,025 gram AgCl çöktürülmüş ve çökeleğin kütlesi kullanılarak numunedeki klorür yüzdesi hesaplanmıştır. Yapılan bu analiz hangi tür gravimetrik analize aittir?

ANALİTİK ÇÖKTÜRME KOŞULLARI

İdeal bir gravimetrik analiz için öncelikle çökelek, çözünmeden kaynaklanan kayıpların ihmal edilebilecek düzeyde olması için yeterince az çözünür olmalı ve kolaylıkla süzülebilmesi için büyük kristallerden oluşmalıdır. Tüm çökelekler beraberlerinde çözeltinin diğer bileşenlerinin bir kısmını taşıma eğilimdedirler ve bu nedenle meydana gelen kirlenme ihmal edilebilir düzeyde olmalıdır. Kristallerin büyük tutulması ile kirliliklerin oluşumu minimize edilebilir. Uygun çöktürme koşullarını elde edebilmek için ilk olarak çöktürme süreci incelenmelidir. Çökelek oluşturmak için numune çözeltisine çöktürücü reaktif ilave edildiğinde (örneğin gümüş klorür çöktürmek için klorür çözeltisine gümüş nitrat ilavesi gibi), çökelek bir seri adım sonunda oluşur. İlk çöktürücü ilavesi ile **aşırı doymuş çözelti** oluşur ve bu noktada çözelti fazı, dengede var olan çözünmüş tuz derişiminden daha çok çözünmüş tuz bulundurur. Aşırı doymuşluk kararsız bir durumdur ve çökmenin olabilmesi için **çekirdekleşme** ve **tanecik büyümesi** süreçleri gerçekleşir.

Aşırı doymuş çözelti: Doymuş çözeltiden daha fazla çözünen içeren kararsız çözeltidir.

Çekirdekleşme: Az sayıda iyon, atom ya da molekülün bir araya gelerek kararlı bir katı oluşturmasıdır.

Tanecik büyümesi: Yüzeyine iyon, atom ya da moleküllerin bağlanması ile çekirdeklerin büyümesidir.

Aşırı doymuş çözeltide birden çok iyon, atom ya da molekül bir araya gelerek çekirdek adı verilen kararlı bir katı oluştururlar. Çökelek oluşumu bundan sonra yeni çekirdeklerin oluşması veya bu çekirdeklere daha fazla sayıda iyon, atom ya da molekülün bağlanması ile oluşan tanecik büyümesi arasındaki yarışmadan ibarettir.

Von Weirmarn, çökeleklerin partikül boyutunun çöktürme süreci boyunca çözeltinin bağıl aşırı doymuşluk olarak tanımlanan özelliğine bağlı olduğunu bulmuştur. Bağıl aşırı doymuşluk aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanır.

$$\text{Bağıl aşırı doymuşluk} = \frac{Q - S}{S}$$

Bu eşitlikte,

Q: Çözünenin gerçek derişimi,

S: Çözünenin dengedeki derişimidir.

Bu oran aynı zamanda von Weirmarn oranı olarak ta bilinir. Yapılan çalışmalar, bir çökeleğin tanecik boyutunun bağıl aşırı doymuşluk ile ters orantılı olduğunu göstermiştir.

Küçük bağıl aşırı doymuşluk → az sayıda büyük kristal (küçük yüzey alanı)

Büyük bağıl aşırı doymuşluk → çok sayıda küçük kristal (büyük yüzey alanı)

Gravimetrik çalışmalarda, süzülmelerinin kolay olması, yıkanarak safsızlıkların kolaylıkla uzaklaştırılması ve safsızlıkları daha az içermeleri nedeniyle büyük tanecikli çökeleklerin oluşması istenir. Yapılan çalışmalar tanecik boyutuna, çözünürlük, sıcaklık, reaktif konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi değişkenlerin etki ettiğini göstermiştir. Tüm bu değişkenler bağıl aşırı doymuşluğun sayısal büyüklüğünü etkilemekte, dolayısıyla çökeleğin tanecik boyutu değiştirmektedir.

Gravimetrik analizde bağıl aşırı doymuşluk ve partikül boyutu arasındaki ilişkiyi yorumlayınız.

SIRA SİZDE 2

Bağıl aşırı doymuşluk ifadesinde Q küçük, S büyük olduğunda, sayısal büyüklüğü küçülür ve büyük tanecikler elde edilebilir.

Bu amaçla çözünenin gerçek derişimini (Q) küçültmek için;

- Çöktürme seyreltik çözeltilerde yapılmalıdır,
- Çöktürücü reaktif yavaş ve karıştırarak ilave edilmelidir,

Çözünenin denge derişimini (S) büyütmek için;

- Çöktürme sıcak çözeltide yapılmalıdır.

Bunlara ilave olarak, çökeleklerin çözünürlüğü, asidik veya bazik bir anyon içermeleri durumda çözelti pH'nın değişmesi ile etkileneceğinden ortam pH'ı iyi ayarlanmalıdır.

Kolloidal Çökelekler

Çöktürme ile oluşan partiküllerin boyutları çok geniş bir aralıkta dağılabilir. **Kolloidal süspansiyonlar** olarak adlandırılan ve partikül çapı 1-100 µm aralığında değişen partiküller çökme meyli göstermezler ve bu nedenle süzülerek ayrılmaları zordur. Ancak uygun işlemlerle kolloidlerin süzülebilir kitlelere dönüştürülmesi mümkündür. Tanecik boyutları 100 µm ve daha büyük boyuttaki çökeleklere ise **kristal süspansiyonlar** denir. Kolloidlerin tersine kristal süspansiyonlar kendiliğinden çökerler ve dolayısıyla kolaylıkla süzülebilirler.

Kolloidal süspansiyon: Çapları 100 µm'den daha küçük taneciklerden oluşan katıdır.

Kristal süspansiyon: Çapları 100 µm'den daha büyük taneciklerden oluşan katıdır.

Çöktürme işleminde bağıl aşırı doymuşluğu azaltmak için neler yapılabilir, yorumlayınız.

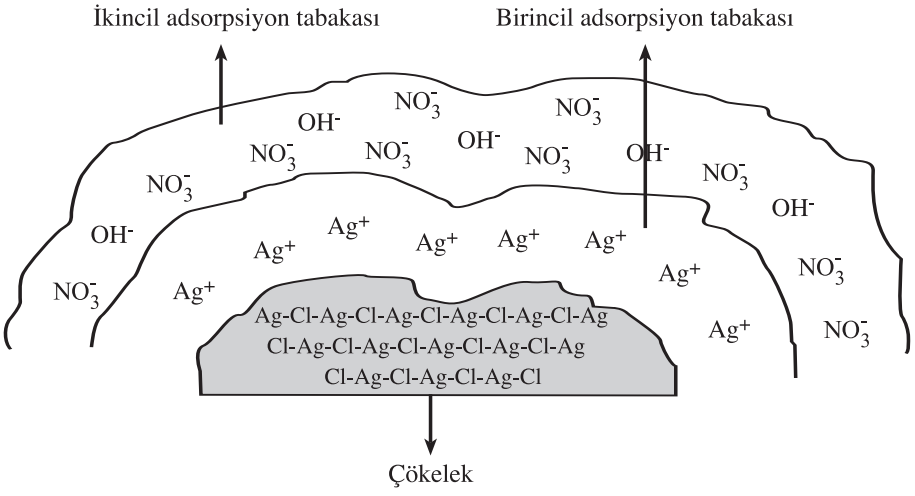
SIRA SİZDE 3

Koagulasyon (Pıhtılaşma)

Koagulasyon, kolloidal yapıdaki partiküllerin bir araya gelmesidir ve ısıtma, karıştırma ve ortama elektrolit ilavesi ile gerçekleşir. Çökelekler, çözelti ortamında bulunan katyon veya anyonların çökeleğin etrafında tutunması nedeniyle pozitif veya negatif yüke sahiptir. Partiküllerin sahip oldukları bu yükler birbirlerini itmelerine ve dolayısıyla bir araya gelememelerine neden olur. Örneğin, çöktürücü reaktif olarak sodyum klorürün kullanılmasıyla; gümüş nitrat çözeltisinden gümüş klorürün çöktürülmesinde, başlangıçta çözelti ortamında sodyum klorür derişimi azdır ve ortamda bulunan fazla gümüş iyonları gümüş klorür çökeleğinin etrafına adsorplanır (kristal örgüde yer alan iyonlar diğer iyonlardan daha kuvvetle adsorplanır). Adsorpsiyondan dolayı gümüş klorür partikülleri pozitif yüke sahiptir. Sodyum klorür derişimi arttığında ise gümüş klorür çökeleği etrafına klorür iyonları adsorplanır ve partiküller negatif yüke sahip olur.

Şekil 6.1

Gümüş nitratın fazlasını içeren bir çözeltide oluşturulan gümüş klorür partiküllerinin katı-çözelti ara yüzeyinin şematik gösterimi



Şekil 6.1'de görüldüğü gibi gümüş nitrat çözeltisinden çöktürülen gümüş klorür partikülleri adsorplanan gümüş iyonlarından dolayı pozitif yüklüdür. Katı yüzeyine doğrudan bağlı olan tabaka *birincil adsorpsiyon tabakası* adını alır. Birincil adsorsorpsiyon tabakasının dışında yer alan ve zıt yüklü iyonlarla sarılı tabakaya karşı veya *ikincil adsorpsiyon tabakası* denir. İkincil adsorpsiyon tabakasında yer alan iyonlar sadece elektrostatik kuvvetler ile tutunurlar. Partiküllerin etrafındaki iki yüklü tabaka *elektriksel çift tabaka* adını alır ve benzer tabakalarla sarılı partiküllerin birbirine yeterince yaklaşmasını engeller. Bu nedenle partiküller bir araya gelerek koagulasyon gerçekleştiremezler.

Koagulasyon: Kolloidal taneciklerin bir araya gelerek daha büyük kümeler oluşturmasıdır.

Koagulasyon, elektriksel çift tabakayı oluşturan iyonların derişimi azaltılarak, ortama elektrolit ilavesi ile iyonik şiddet arttırılarak veya çözeltinin karıştırılıp ısıtılması ile gerçekleştirilebilir. Buna göre gümüş klorürün çöktürülmesi seyreltik gümüş nitrat çözeltisinde gerçekleştirildiğinde, birincil adsorpsiyon tabakasında bulunan gümüş iyonlarının sayısı ve ikincil adsorpsiyon tabakasında bulunan nitrat iyonlarının sayısı azalacağından elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır ve partiküller birbirlerine yaklaşarak koagule olabilirler. İkinci yöntem olan ısıtma işlemi ise partiküllerin kinetik enerjisinin artmasına ve böylelikle birbirlerine yaklaşabilmelerine neden olur. Koagulasyonu sağlamanın en etkili yolu ortama elektrolit ilave edilmesidir. İlave edilen elektrolit iyonları nedeniyle partikül etrafını saran ikincil adsorpsiyon tabakasındaki iyonların derişimi artar ve birincil adsorpsiyon tabakasının yükü, bu yükü dengelemeye yetecek karşı iyonları içeren çözelti hacmi tarafından dengelenir. Sonuç olarak ikincil adsorpsiyon tabakası daralır ve partiküller birbirlerine yaklaşır. Elektrolit iyonlarının yükü arttıkça bu etki daha kuvvetli hale gelir. Örneğin A^{3-} iyonu A^{2-} iyonundan ve A^{2-} iyonu da A^{-} iyonundan daha fazla koagulasyon etkisi oluşturur.

Peptitleşme

Peptitleşme: Pıhtılaşmış bir kolloidin tekrar çözelti içerisinde dağılmasıdır.

Peptitleşme, koagule olmuş bir kolloidin kaogulasyonunu sağlayan etkilerin bozulması ile tekrar kolloidal süspansiyon haline dönmesidir. Gravimetrik çalışmalarda elde edilen çökeleğin kirliliklerinin uzaklaştırılması için yıkanması gerekir ve yıkama için en çok kullanılan madde sudur. Ancak su koagulasyona neden olan

elektrolitlerinde kirliliklerle birlikte partiküllerin yüzeyinden uzaklaşmasına neden olur. Sonuç olarak partiküllerin sahip olduğu ikincil adsorpsiyon tabakasının kalınlığı artar, koagulasyon bozulur ve kolloidal süspansiyon oluşur. Bunu önlemek için çökelti elektrolit içeren çözelti ile yıkanmalı ve kullanılan elektrolit kurutma ve yakma işlemleri ile kolaylıkla uzaklaştırılabilir özellikte olmalıdır.

Gravimetrik analizde elde edilen çökeleklerin yıkanması için elektrolit içeren çözeltilerin kullanılmasının gerekçesini açıklayınız.

SIRA SİZDE 4

Olgunlaştırma

Gravimetrik çalışmalarda elde edilen çökelek, çözeltisiyle birlikte ısıtılarak beklemeye bırakılırsa, koagulasyon tamamlanır ve daha kolay süzülebilir çökelekler elde edilir. Bu işlem **olgunlaştırma** (digestion) olarak adlandırılır. Olgunlaştırma sırasında küçük partiküller çözünür ve daha büyük kristallerin yüzeyinde tekrar çöker. Ayrıca çökeleğe zayıf bağlarla bağlı su molekülleri çökeleği terk eder ve böylece süzülmesi kolay olan daha yoğun bir kütle meydana gelir.

Olgunlaştırma: Çökeleğin içerisinde meydana geldiği çözeltisinde bekletilmesidir.

Kristal Çökelekler

Gravimetrik analizde kolaylıkla süzülebilmeleri ve safsızlıkları daha az içermeleri gibi çalışma kolaylıkları nedeniyle kristal çökelek oluşumu istenir. Bu amaçla bağıl aşırı doymuşluk ve tanecik boyutu arasındaki ters orantı gereği bağıl aşırı doymuşluğu azaltmak için gerekli (seyreltik çözelti kullanmak, çöktürücü reaktifi yavaş ilave etmek, karıştırmak, sıcak çözeltide çöktürmek gibi) müdahaleler yapılmalıdır.

Homojen Çöktürme

Tüm gravimetrik çalışmalarda temel amaç; oluşturulan çökeleğin büyük tanecikli ve kolay süzülebilir olmasıdır. Bu nedenle çöktürme işlemi süresince bağıl aşırı doymuşluğun küçük tutulması gerekir. Homojen çözeltiden çöktürme bağıl aşırı doymuşluğu küçültmek için kullanılan yöntemlerden biridir. **Homojen çöktürme,** çöktürücü reaktifin çözelti içerisinde, bir kimyasal reaksiyon sonucu yavaş ve homojen bir şekilde oluşturulmasıdır. Böylece oluşan reaktif analit ile hemen tepkimeye girer, çözeltinin herhangi bir yerinde reaktif fazlalığı olmaz ve tepkime boyunca bağıl aşırı doymuşluk ifadesinde bulunan Q değeri küçük tutulmuş olur. Bazı çöktürücülerin homojen olarak üretilmesine ait tepkimeler Tablo 6.1'de verilmiştir. Örneğin, sülfamik asidin hidroliziyle üretilen sülfat (SO_4^{2-}) iyonları kullanılarak baryum (Ba^{2+}) iyonları $BaSO_4$ olarak çöktürülebilir.

Homojen Çöktürme: Çöktürücü reaktifin çözelti ortamında bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulmasıdır.

Çöktürücü tür	Oluşma reaksiyonu
OH^-	$(NH_2)_2CO + 3H_2O \leftrightarrows 2NH_4^+ + CO_2 + 2OH^-$
SO_4^{2-}	$NH_2HSO_3 + 2H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + H_3O^+ + SO_4^{2-}$
S^{2-}	$CH_3CSNH_2 + H_2O \leftrightarrows CH_3CONH_2 + H_2S$
IO_3^-	$HOCH_2CH_2OH + IO_4^- \leftrightarrows 2HCHO + H_2O + IO_3^-$
PO_4^{2-}	$(CH_3O)_3PO + 3H_2O \leftrightarrows 3CH_3OH + H_3PO_4$
$C_2O_4^{2-}$	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \leftrightarrows 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$
CO_3^{2-}	$Cl_3CCOOH + 2OH^- \leftrightarrows CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$

Tablo 6.1 *Çöktürücülerin Homojen Olarak Üretilme Metotları*

SIRA SİZDE 5

Homojen çöktürmenin çökeleklerin oluşumu üzerine etkisini açıklayınız.

ÇÖKELEKLERDEKİ SAFSIZLIKLAR

Birlikte Çökme: Çözünür olan türlerin, çökmekte olan katının yüzeyinde veya onunla birlikte sürüklenerek taşınmasıdır.

Çökelekler, normalde çözünür olan çözelti bileşenlerini sürükleme eğilimindedirler. Bu işlem **birlikte çökme** olarak adlandırılır ve dört çeşit birlikte çökme vardır: yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklenme.

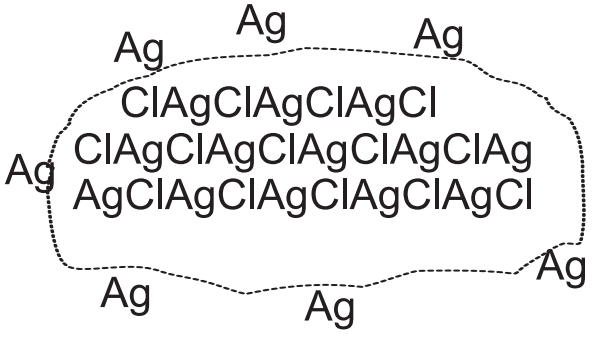
Yüzey Adsorpsiyonu

Çökeleği oluşturan partiküllerin birincil adsorpsiyon tabakasında yer alan iyonlar, çözelti içerisinde bulunan zıt yüklü iyonları tutarlar. Bunun sonucunda yüzey adsorpsiyonu adını verdiğimiz ve çökeleklerin kirlenmesine neden olan, çözünür bir maddenin çökelekle taşınması gerçekleşmiş olur. Örneğin baryum sülfatın çöktürülmesinde birincil adsorpsiyon tabakasında bulunan Ba^{2+} iyonları, çözelti içerisinde bulunan nitrat iyonlarını tutar. Böylece çözünür baryum nitrat bileşiği baryum sülfat ile çökmüş olur. Yüzey adsorpsiyonu, pıhtılaşmış kolloidlerde önemli bir kirlilik kaynağıdır. Çünkü kristal çökeleklerin yüzey alanı, kolloidal çökeleklerin yüzey alanına göre daha küçüktür ve yüzey adsorpsiyonu ile kirlenmeleri fazla önemli değildir.

Yüzey adsorpsiyonu sonucunda çökeleklerin kirlenmesi yıkama veya yeniden çöktürme ile azaltılabilir. Yıkama, çökeleğe kuvvetle bağlanan birincil adsorpsiyon tabakasındaki iyonları uzaklaştıramaz, ancak karşı iyonlar yıkama suyunda bulunan iyonlar ile yer değiştirebilir. Örneğin AgCl çökeleği için HNO_3 içeren çözelti ile yıkama yapıldığında, hem çökeleğin peptitleşmesi önlenir hem de çökelek üzerinde $AgNO_3$ yerine uçucu HNO_3 tutulması sağlanır. Çökelek kurutulduğunda uçucu HNO_3 uzaklaşır. Yeniden çöktürme, süzülen çökeleğin çözülmesi ve ikinci bir çözelti ortamından tekrar çöktürülmesidir. Böylece ilk çöktürmede çökelek kirliliklerin bir kısmını adsorplar ve ikinci çözeltiye taşıyacağı kirlilik derişimi azalmış olur.

Şekil 6.2

Gümüş klorür çökeleği etrafına çözelti ortamında bulunan gümüş iyonlarının adsorpsiyonu



Karışık Kristal Oluşumu

Karışık kristal oluşumu, çözelti ortamında bulunan, yükü ve boyutu ana çökelekte bulunan iyonlardan birine yakın iyonların yer değiştirmesidir. Örneğin Mg^{2+} nın magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4$) olarak çöktürülmesinde, NH_4^+ ile yaklaşık aynı iyonik boyuta sahip K^+ iyonları NH_4^+ ile yer değiştirir ve magnezyum

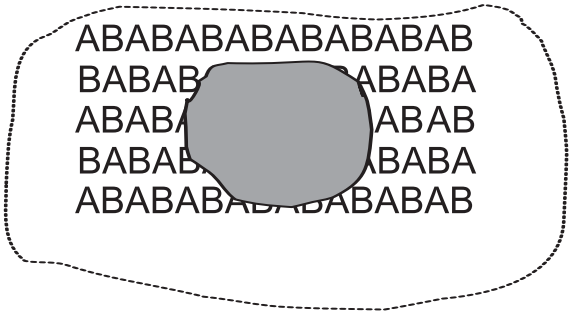
potasyum fosfat ($MgKPO_4$) olarak çöker. Hem kolloidal hem de kristal çökeleklerde karşılaşılan bir birlikte çökme türüdür ve karışık kristal oluşumunun önlenmesi için bozucu etki yapan iyonun ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

Şekil 6.3

A ve B bileşenlerinden oluşan bir çökeleğin, çözelti ortamında bulunan X maddesi ile karışık kristal oluşturması

Hapsetme ve Mekanik Sürüklenme

Hapsetme ve mekanik sürüklenme sadece kristal çökeleklerde karşılaşılan bir birlikte çökme türüdür ve hızlı kristal büyümesi esnasında oluşan boşluklarda safsızlıkların hapsolmasıdır. Çöktürme işleminin başlarında aşırı doymuşluk ve büyüme hızı çok fazladır, dolayısıyla hapsolan safsızlık miktarı da fazladır. Mekanik sürüklenmede, kristaller bir araya gelirken çözeltinin bir kısmı kristaller arasındaki boşluklarda kalır. Hapsetme ve mekanik sürüklenmenin azaltılması için aşırı doymuşluğun azaltılması veya olgunlaştırma yapılması gerekir.



Şekil 6.4

A ve B bileşenlerinden oluşan bir çökeleğin kristal örgüsü içinde hapsolmuş safsızlık

Hapsetme ve karışık kristal oluşumu ile çökeleklerin kirlenmesini yorumlayınız.

SIRA SİZDE 6

Çökeleklerin Süzülmesi, Kurutulması ve Yakılması

Çöktürme işleminden sonra çökelek, çözelti ortamından süzme işlemiyle ayrılır. Süzme işlemi için, süzme hızına, gözenek boyutuna ve yakma işlemindeki kül içeriğine göre en uygun selüloz yapılı süzgeç kağıdı seçilmelidir. Kantitatif süzgeç kâğıdının kül içeriği çok düşüktür ve yakıldığı zaman kül içeriği 0,1 mg'ı geçmez. Süzme işlemi aynı zamanda Gooch krozesi veya çeşitli tipte gözenekli yüzeyler (cam, porselen gibi) kullanılarak da yapılabilir.

Gravimetrik analizlerde son ürün bilinen ve kararlı bir bileşimde olmalıdır. Birçok çökelek farklı oranlarda su içerdiğinden, sabit bir bileşime ulaşması için kurutulması gerekir. Çökeleğin ne kadar ısıtılacağı kimyasal yapısına bağlıdır. Ge-

nellikle 100-110°C ye kadar olan ısıtmalar su ve kolaylıkla uçucu hale gelen türlerin uzaklaştırılması için kullanılır. Çökelek kül fırınları veya bek alevi kullanılarak daha yüksek sıcaklılara ısıtıldığında yakma işlemi gerçekleştirilmiş olur ve böylece çökelek kimyasal yapısı kararlı bir bileşiğine dönüştürülür. Örneğin $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, 1000 °C nin üzerinde yakıldığında $Mg_2P_2O_7$ ye dönüşür. Isıtma ve yakma işlemleri ile çökeleğin yıkanması için kullanılan elektrolitlerin de çökelek yapısından uzaklaştırılması sağlanır.

KİTAP **Konu ile ilgili uygulamalar için Analitik Kimya Laboratuarı Kitabına bakınız.**

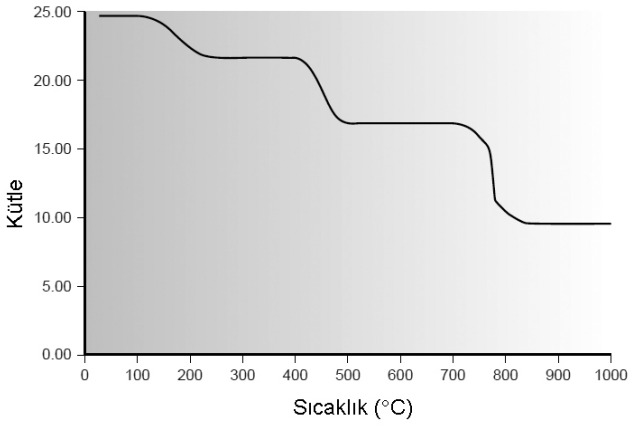
UÇUCULAŞTIRMA GRAVİMETRİSİ (TERMOGRAVİMETRİ)

Termogram: Uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak kütledeki değişimin gösterildiği grafiktir.

Termogravimetri, uçucu hale getirme metodu temeline dayanan ve ısıtma süresince numunenin kütlesinde meydana gelen değişimin ölçüldüğü gravimetrik analiz tekniğidir. Termogravimetrik analizde numune ısıtılarak kütlesinde meydana gelen değişme Şekil 6.5 de gösterildiği gibi sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir ve çizilen eğriye **termogram** adı verilir. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ısıtıldığında 225 °C da susuz kalsiyum okzalata (CaC_2O_4) dönüşür. Yaklaşık 450 °C da kalsiyum okzalat, kalsiyum karbonat ve karbon monoksite parçalanır. Son basamakta ise kalsiyum oksit ve karbon dioksit oluşur. Böylece $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ olarak çöktürülen madde yakma ile bileşimi sabit bir ürün olan CaO'e dönüştürülmüş olur.

Şekil 6.5

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ bileşiği için termogram.



GRAVİMETRİK ANALİZ UYGULAMALARI

Gravimetrik analiz, anorganik anyon ve katyonların yanında su, kükürt dioksit, karbon dioksit, iyot gibi nötral türlerin ve birçok organik maddenin tayini için geliştirilmiş en eski analitik tekniktir. Gravimetrik analizler genellikle daha doğru fakat diğer metotlara göre daha zaman alıcıdır ve kalibrasyon veya ayarlama gerektirmezler. Sonuçlar, deneysel verilerden ve mol kütlesinden doğrudan hesaplanabilir.

Anorganik Analizler

Tablo 6.2 ve 6.3'de sırasıyla bazı anorganik katyon ve anyonların çöktürülmesinde kullanılan reaktiflerin listesi verilmiştir. Kullanılan reaktifler analit ile az çözünen

bir tuz veya sulu oksit oluştururlar ve aynı reaktif birden fazla analit ile tepkime vermektedir, dolayısıyla seçicilikleri azdır.

Tablo 6.2
Anorganik Katyonlar İçin Çöktürücüler

Analit	Çöktürücü Reaktif	Oluşan Çökelek	Tartılan Çökelek
Ba^{2+}	$(NH_4)_2CrO_4$	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$
Pb^{2+}	K_2CrO_4	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$
Ag^{+}	HCl	AgCl	AgCl
Hg_2^{2+}	HCl	Hg_2Cl_2	Hg_2Cl_2
Al^{3+}	NH_3	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
Be^{2+}	NH_3	$Be(OH)_2$	BeO
Fe^{3+}	NH_3	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	$CaCO_3$
Sb^{3+}	H_2S	Sb_2S_3	Sb_2S_3
As^{3+}	H_2S	As_2S_3	As_2S_3
Hg^{2+}	H_2S	HgS	HgS
Ba^{2+}	H_2SO_4	$BaSO_4$	$BaSO_4$
Pb^{2+}	H_2SO_4	$PbSO_4$	$PbSO_4$
Sr^{2+}	H_2SO_4	$SrSO_4$	$SrSO_4$
Be^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4BePO_4	$Be_2P_2O_7$
Mg^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4MgPO_4	$Mg_2P_2O_7$
Sr^{2+}	KH_2PO_4	$SrHPO_4$	$Sr_2P_2O_7$
Zn^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_4ZnPO_4	$Zn_2P_2O_7$

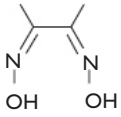
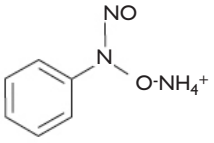
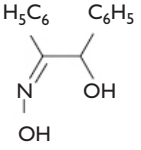
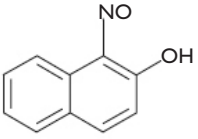
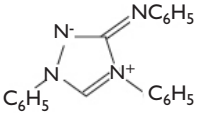
Tablo 6.3
Anorganik Anyonlar İçin Çöktürücüler

Analit	Çöktürücü Reaktif	Oluşan Çökelek	Tartılan Çökelek
CN^{-}	$AgNO_3$	AgCN	AgCN
I^{-}	$AgNO_3$	AgI	AgI
Br^{-}	$AgNO_3$	AgBr	AgBr
Cl^{-}	$AgNO_3$	AgCl	AgCl
ClO_3^{-}	$FeSO_4/AgNO_3$	AgCl	AgCl
SCN^{-}	$SO_2/CuSO_4$	CuSCN	CuSCN
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	BaSO4	BaSO4

Anorganik iyonların gravimetrik olarak tayininde kullanılan organik çöktürücülerin listesi Tablo 6.4 de verilmiştir.

Tablo 6.4

Anorganik Katyonların Çöktürülmesi İçin Kullanılan Organik Çöktürücüler

Analit	Çöktürücü	Yapısı	Oluşan Çökelek	Tartılan Çökelek
Ni^{2+}	dimetilglioksim		$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	$Ni(C_4H_2O_2N_2)_2$
Fe^{3+}	kupferron		$Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$	Fe_2O_3
Cu^{2+}	kupron		$CuC_{14}H_{11}O_2N$	$CuC_{14}H_{11}O_2N$
Cu^{2+}	1-nitrozo-2-naftol		$Co(C_{10}H_6O_2N)_3$	Co or $CoSO_4$
K^+	sodyum tetrafenilborat	$Na[B(C_6H_5)_4]$	$K[B(C_6H_5)_4]$	$K[B(C_6H_5)_4]$
NO_3^-	nitron		$C_{20}H_{16}N_4HNO_3$	$C_{20}H_{16}N_4HNO_3$

Gravimetrik analiz metotları kullanılarak polimer ve kâğıt gibi organik malzemelerin yapısındaki anorganik kül içeriği, su ve atık sulardaki çözünmüş katıların tayini, çelik ve çeşitli alaşımlardaki karbonun CO_2'e dönüştürülerek tayini nicel olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Organik Analizler

Gravimetrik çöktürme yöntemleri kullanılarak pek çok organik fonksiyonel grup ya da heteroatom tayin edilebilmektedir. Tablo 6.6'da organik fonksiyonel grupların ve heteroatomların gravimetrik olarak tayin yöntemleri verilmiştir.

Tablo 6.5

Organik Fonksiyonel Gruplar ve Heteroatomlar İçin Gravimetrik Metotlar

Analit	İşlem	Çöktürücü	Çökelek
Organik halojenürler R-X X= Cl, Br, I	Ag^+ varlığında HNO_3 ile yükseltgeme	$AgNO_3$	AgX
Organik halojenürler R-X X= Cl, Br, I	Ag^+ varlığında oksijenle yakma (Pt katalizör ile)	$AgNO_3$	AgX
Organik sülfür	Ba^{2+} varlığında HNO_3 ile oksidasyon	$BaCl_2$	$BaSO_4$
Organik sülfür	SO_2 ve SO_3 üretmek için oksijenle yakma (Pt katalizör ile)	$BaCl_2$	$BaSO_4$
Alkoksi grupları R' - OR R= CH_3 veya C_2H_5 veya R' - COOR	CH_3I veya C_2H_5'in danıtılması ve parçalanmasından oluşan AgI'ün kütlesi	$AgNO_3$	AgI
Alkilimid grupları	CH_3I veya C_2H_5'in danıtılması ve parçalanmasından oluşan AgI'ün kütlesi	$AgNO_3$	AgI

Gravimetrik analizin uçuculaştırma gravimetrisi temelli en yaygın uygulaması elementel analizdir. Karbon ve hidrojen gibi pek çok element saf oksijen ile yandığında karbon dioksit ve su gibi gaz fazındaki yanma ürünlerine dönüşür. Yanma ürünleri, uygun bir absorban içeren ve kütlesi bilinen kolonlardan geçirildiğinde kolon içinde tutulur ve kolonun kütlesindeki artış organik malzemedeki karbon ve hidrojenin kütle yüzdesinin hesaplanmasında kullanılır. Ayrıca su ve atık sulardaki biyo-kütlelerin belirlenmesinde membran ve cam fiber filtreler kullanılarak gravimetri temelli nicel analizler yapılmaktadır.

Gravimetrik analiz, mikrogram seviyesindeki analitlerin ve küçük örnek hacimlerinin nicel analizi için sensör bazlı çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu metotlardan biri olan kuartz kristal mikroterazi (QCM) çalışmalarında, ince polimer ya da kimyasal film kaplı katı bir destek yüzeyine analitin adsorpsiyonu, absorpsiyonu veya bağlanması gerçekleşir ve böylece nicel analiz çalışmaları yapılır. QCM ile kütle ölçümleri, kuartz kristal gibi malzemelerin sahip olduğu piezoelektrik etki özelliğine dayanır. Piezoelektrik etki, mekanik gerilim uygulandığında malzemenin uygulanan gerilimle orantılı elektrik potansiyeli oluşturmasıdır. Tüm kuartz kristaller, kristalin özelliğine bağlı olarak karakteristik bir rezonans frekansında titreşim yapar. Bu titreşim adsorplanan, absorplanan ya da bağlanan madde miktarı ile orantılıdır ve değişen frekans ile kütle arasındaki ilişkiden kalibrasyon grafiği oluşturularak nicel analiz gerçekleştirilir. Örneğin, yüksek seçiciliğe sahip piezoelektrik immunosensör kullanılarak mikrogram seviyesinde insan serum albumininin tayini QCM kullanılarak yapılabilmektedir.

GRAVİMETRİK HESAPLAMALAR

Gravimetrik analizlerin sonuçlarının hesaplanmasında, numunenin kütlesi, bileşimi bilinen ürünün kütlesi ve stokiyometrik mol oranları kullanılarak analitin kütlesi hesaplanır. Genellikle aşağıda verilen Eşitlik 6.1 kullanılarak sonuçlar, analitin yüzdesi olarak rapor edilir.

$$\%\ \text{analit} = \frac{\text{analitin kütlesi}}{\text{numunenin kütlesi}} \times \%\ 100 \qquad (6.1)$$

Gravimetrik çalışmalarda tartılan ürün genellikle analitin bir bileşiğidir. Bu nedenle, analitin kütlesini hesaplamak için, tartılan ürün kütlesinin Eşitlik 6.2 de verilen ve *gravimetrik faktör* olarak adlandırılan bir sabit ile çarpılması gerekir.

$$\text{Gravimetrik faktör} = \frac{\text{analitin mol kütlesi (g/mol)}}{\text{çökeleğin mol kütlesi (g/mol)}} \times \frac{a}{b} \qquad (6.2)$$

Burada a ve b, sırasıyla analitin ve çökeleğin mol sayılarını kimyasal olarak eşdeğer yapacak değerlerde tam sayılardır. Örneğin, kalsiyum klorür çözeltisine gümüş nitrat çözeltisi ilavesi ile oluşturulan gümüş klorür çökeleğinin kütlesi kullanılarak numunedeki kalsiyum klorür miktarı aşağıda verilen tepkime kullanılarak hesaplanabilir.

$$CaCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgCl_{(k)} + Ca(NO_3)_2$$

$$\text{mol } CaCl_2 = \text{mol AgCl} \times \frac{1 \text{ mol } CaCl_2}{2 \text{ mol AgCl}} \qquad (6.3)$$

$$\text{mol } CaCl_2 = \frac{CaCl_2 \text{ kütlesi}}{CaCl_2 \text{ mol kütlesi}}$$

$$\text{mol AgCl} = \frac{\text{AgCl kütlesi}}{\text{AgCl mol kütlesi}}$$

Bu veriler eşitlik 6.3 de yerine konulursa;

$$\frac{CaCl_2 \text{kütlesi}}{CaCl_2 \text{ mol kütlesi}} = \frac{\text{AgCl kütlesi}}{\text{AgCl mol kütlesi}} \times \frac{1 \text{ mol } CaCl_2}{2 \text{ mol AgCl}}$$

$$CaCl_2 \text{ kütlesi} = \text{AgCl kütlesi} \times \underbrace{\left(\frac{CaCl_2 \text{ mol kütlesi}}{\text{AgCl mol kütlesi}} \times \frac{1 \text{ mol } CaCl_2}{2 \text{ mol AgCl}} \right)}_{\text{gravimetrik faktör}}$$

Aşağıda gravimetrik verilerden yararlanarak analit miktarının hesaplanması için örnekler verilmiştir.

ÖRNEK 6.1 *0,8310 g numunenin kükürt yüzdesini belirlemek amacıyla derişik HNO_3 ve $KClO_3$ çözeltileri ilave edilerek sülfür iyonları sülfata dönüştürülmüştür. Nitrat ve klorat iyonlarının uzaklaştırılmasından sonra sülfat iyonları, $BaSO_4$ olarak çöktürülmüştür. 0,2997 g çökelek oluştuğuna göre numunedeki kükürt yüzdesini hesaplayınız.*

$$\%\ S = \frac{\text{S'ün kütlesi}}{\text{numunenin kütlesi}} \times \%\ 100$$

Tartılan $BaSO_4$ miktarından numunedeki S yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\text{S'ün kütlesi} = BaSO_4 \text{ kütlesi} \times \frac{\text{S'ün mol kütlesi}}{BaSO_4\text{'ün mol kütlesi}} \times \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } BaSO_4}$$

$$= 0{,}2997 \text{ g } BaSO_4 \times \frac{32{,}06 \text{ g S / mol S}}{233{,}4 \text{ g } BaSO_4 \text{ / mol } BaSO_4} \times \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } BaSO_4}$$

$$= 0{,}04117 \text{ g S}$$

$$\%\ S = \frac{0{,}04117 \text{ g S}}{0{,}8310 \text{ g numune}} \times \%\ 100$$

$$= 4{,}954 = \%\ 4{,}954$$

ÖRNEK 6.2

Bir maden örneği, içerisindeki mangan türlerinin tayini için analiz edilmiştir. Bu amaçla 1,52 g numune alınarak mangan, Mn_3O_4 olarak çöktürülmüştür. Çökelek tartıldığında 0,126 g geldiğine göre numunedeki Mn_2O_3 ve Mn yüzdesini hesaplayınız.

$$\%\ Mn_2O_3 = \frac{Mn_2O_3\text{'ün kütlesi}}{\text{numunenin kütlesi}} \times \%\ 100$$

$$\%\ Mn = \frac{Mn\text{'nın kütlesi}}{\text{numunenin kütlesi}} \times \%\ 100$$

$$Mn_2O_3\text{'ün kütlesi} = Mn_3O_4\ \text{kütlesi} \times \frac{Mn_2O_3\text{'ün mol kütlesi}}{Mn_3O_4\text{'ün mol kütlesi}} \times \frac{3\ \text{mol}\ Mn_2O_3}{2\ \text{mol}\ Mn_3O_4}$$

$$= 0{,}126\ \text{g}\ Mn_3O_4 \times \frac{157{,}9\ \text{g}\ Mn_2O_3\ /\ \text{mol}\ Mn_2O_3}{228{,}8\ \text{g}\ Mn_3O_4\ /\ \text{mol}\ Mn_3O_4} \times \frac{3\ \text{mol}\ Mn_2O_3}{2\ \text{mol}\ Mn_3O_4}$$

$$= 0{,}1304\ \text{g}\ Mn_2O_3$$

$$\%\ Mn_2O_3 = \frac{0{,}1304\ \text{g}\ Mn_2O_3}{1{,}52\ \text{g numune}} \times \%\ 100$$

$$= 8{,}58 = \%\ 8{,}58\ Mn_2O_3$$

$$Mn\text{'ın kütlesi} = Mn_3O_4\ \text{kütlesi} \times \frac{Mn\text{'ın mol kütlesi}}{Mn_3O_4\text{'ün mol kütlesi}} \times \frac{3\ \text{mol Mn}}{1\ \text{mol}\ Mn_3O_4}$$

$$= 0{,}126\ \text{g}\ Mn_3O_4 \times \frac{54{,}94\ \text{g Mn / mol Mn}}{228{,}8\ \text{g}\ Mn_3O_4\ /\ \text{mol}\ Mn_3O_4} \times \frac{3\ \text{mol Mn}}{1\ \text{mol}\ Mn_3O_4}$$

$$= 0{,}0908\ \text{g Mn}$$

$$\%\ Mn = \frac{0{,}0908\ \text{g Mn}}{1{,}52\ \text{g numune}} \times \%\ 100$$

$$= 5{,}97 = \%\ 5{,}97\ Mn$$

SIRA SİZDE 7

Magnezyum sülfat ve inert bileşenler içeren 644,0 mg lık numune üzerine magnezyumun $M_gNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ olarak çöktürülmesi için $(NH_4)_2HPO_4$ ilave edilmiştir. Oluşan çökelek süzülmüş, yıkanmış ve 1050 °C'da yakılarak 293,0 mg $Mg_2P_2O_7$ olarak tartılmıştır. Buna göre numunedeki magnezyum yüzdesini hesaplayın.

GRAVİMETRİK ANALİZİN DEĞERLENDİRİLMESİ

İşlem Boyutu

Çöktürme gravimetrisinin işlem boyutu, kullanılan terazinin hassasiyeti ve numunenin miktarıyla kontrol edilir. ± 0,1 mg duyarlılıkta bir analitik terazi kullanarak ±% 0,1 doğruluk elde etmek için tartılan çökelek minimum 100 mg olmalıdır.

Doğruluk

Gravimetride büyük numune miktarları için bağıl hata % 0,1-0,2 kadardır. Gravimetrik analiz sürecinde çökeleğin safsızlığı, çözünürlük kayıpları ve çökeleğin oluşumu sırasındaki kayıplar doğruluğu büyük miktarda etkiler.

Kesinlik

Gravimetrik metotların kesinliği numune ve oluşan çökelek miktarına bağlıdır. Numunenin ve çökeleğin çok küçük miktarları için kesinlik yaklaşık 1-2 ppt'dir. Daha büyük numune ve çökelek miktarlarıyla çalışıldığında ise kesinlik birkaç ppm'e çıkarılabilir. Çok az nicel analiz yöntemi bu seviyede kesinliğe sahiptir.

Duyarlık

Herhangi bir gravimetrik metot için numunedeki analitin kesin miktarı ve çökelek kütlesi arasında genel bir ifade aşağıda verildiği gibi yazılabilir.

Çökelek gramı = k x analitin gramı

Bu ifadede k; analit ve çökelek arasındaki stokiyometriden belirlenen metodun duyarlılığıdır. Örneğin Fe_2O_3 çökeleği oluşturarak Fe tayininde bu ifade aşağıda verildiği gibi yazılır.

$$g\ Fe_2O_3 = \frac{1}{2} \times \frac{Fe_2O_3\text{'ün mol kütlesi}}{Fe\text{'in mol kütlesi}} \times g\ Fe$$

$$k = \frac{1}{2} \times \frac{Fe_2O_3\text{'ün mol kütlesi}}{Fe\text{'in mol kütlesi}}$$

Bu ifadeden görüldüğü gibi çökeleğin ve analitin mol kütlesi oranı arttıkça, k değeri ve dolayısıyla gravimetrik metodun duyarlılığı artar. Bu nedenle oluşacak çökelek mümkün olduğu kadar büyük mol kütleli olmalıdır. Duyarlılığı arttırmanın bir diğer yolu da analit ve çökelek arasındaki stokiyometrik oranın küçültülmesidir.

Seçicilik

Çöktürme gravimetrisinde kullanılan çöktürücüler nadiren tek bir analite seçicidir. Örneğin klorür tayininde kullanılan gümüş iyonu aynı zamanda bromür ve iyodür iyonlarıyla da çökelek oluşturmaktadır. Dolayısıyla doğru sonuçlara ihtiyaç duyulduğunda girişim yapan türler oldukça önemli bir problemdir.

Zaman, Fiyat ve Cihaz

Gravimetrik analiz, genellikle zaman alıcı ve fazla sayıdaki numune için pratik olmayan bir yöntemdir. Ancak az sayıda, ucuz ve temin etmesi kolay ekipmanlarla (beher, süzme düzeneği, fırın ya da etüv ve terazi gibi) gravimetrik tayinler gerçekleştirilebilmektedir.

Özet

Analitik kimya kapsamında gerçekleştirilen gravimetrik analizi ve türlerini tanımlamak

Gravimetrik analiz, analitin çözünmeyen bir bileşiğine (çökelek) dönüştürülerek çözelti ortamından ayrılması ve tartılması temeline dayanan nicel analiz türüdür. Bileşimi bilinen çökeleğin ağırlığı kullanılarak analitin kütlesi hesaplanabilir. Gravimetrik analiz yöntemleri, çöktürme gravimetrisi, uçuculaştırma gravimetrisi ve elektrogravimetri olmak üzere üç türdür. Çöktürme gravimetrisinde, analit, çözelti ortamından bileşimi bilinen bir bileşiğine dönüştürülüp, çöktürülerek ayrılır ve çökeleğin kütlesi analitik sinyal olarak kullanılır. Uçuculaştırma gravimetrisinde, analit, ısıl veya kimyasal enerji kullanılarak kimyasal bileşimi bilinen bir gaza dönüştürülür ve numune ortamından ayrılır. Ardından ayrılan gazın kütlesi belirlenir ve analitin kütlesine geçilir. Elektrogravimetride, analit, elektrokimyasal bir hücredeki elektrot üzerinde ince film olarak toplanır ve toplanan madde miktarı analit derişiminin bir ölçüsüdür.

Analitik çöktürme koşullarını, kolloidal, kristal çökeleklerin özelliklerini ve ideal bir çökeleğin oluşturulması için gerekli işlemleri sıralamak ve yorumlamak

İdeal bir gravimetrik analiz için öncelikle çökelek, çözünmeden kaynaklanan kayıpların ihmal edilebilecek düzeyde olması için yeterince az çözünür olmalı ve kolaylıkla süzülebilmesi için büyük kristallerden oluşmalıdır. Çökelekler çekirdekleşme ve tanecik büyümesi süreçleri ile oluşur. Çökeleklerin partikül boyutu çöktürme süreci boyunca çözeltinin bağıl aşırı doymuşluk olarak tanımlanan özelliğine bağlıdır. Bağıl aşırı doymuşluk aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanır ve bir çökeleğin tanecik boyutu bağıl aşırı doymuşluk ile ters orantılıdır.

$$\text{Bağıl aşırı doymuşluk} = \frac{Q - S}{S}$$

Koloidal süspansiyonlar partikül çapı 1-100 μm aralığında değişen katılardır ve çökme meyli göstermezler, bu nedenle de süzülerek ayrılmaları zordur. Tanecik boyutları 100 μm ve daha büyük boyuttaki çökeleklere ise kristal süspansiyonlar denir. Bu nedenle çöktürme işlemi süresince bağıl aşırı doymuşluğun küçük tutulması gerekir. Homojen çözeltiden çöktürme adı verilen ve bağıl aşırı doymuşluğu küçültmek için kullanılan yöntemde çöktürücü reaktifin çözelti içerisinde, bir kimyasal reaksiyon sonucu yavaş ve homojen bir şekilde oluşturulması sağlanır.

Çökeleklerdeki safsızlık kaynaklarını, çeşitlerini ve safsızlıkların nasıl azaltılabileceğini yorumlamak

Çökelekler, normalde çözünür olan çözelti bileşenlerini sürükleme eğilimindedirler. Bu işlem birlikte çökme olarak adlandırılır ve dört çeşit birlikte çökme vardır: yüzey adsorpsiyonu, karışık kristal oluşumu, hapsetme ve mekanik sürüklenme. Çökeleği oluşturan partiküllerin birincil adsorpsiyon tabakasında yer alan iyonların, çözelti içerisinde bulunan zıt yüklü iyonları tutmasına yüzey adsorpsiyonu adı verilir ve çökeleğin kirlenmesine neden olan çözünür madde çökeltiyle taşınmış olur. Karışık kristal oluşumu, çözelti ortamında bulunan, yükü ve boyutu ana çökelekte bulunan iyonlardan birine yakın iyonların yer değiştirmesidir. Hapsetme ve mekanik sürüklenme ise sadece kristal çökeleklerde karşılaşılan bir birlikte çökme türüdür ve hızlı kristal büyümesi esnasında oluşan boşluklarda safsızlıkların hapsolmasıdır.

Termogravimetriyi ve gravimetrik analiz uygulamalarını tanımlamak

Termogravimetri, uçucu hale getirme metodu temeline dayanan ve ısıtma süresince numunenin kütlesinde meydana gelen değişimin ölçüldüğü gravimetrik analiz tekniğidir. Termogravimetrik analizde numune ısıtılarak kütlesinde meydana gelen değişme sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilir ve çizilen eğriye termogram adı verilir.

Gravimetrik analiz, anorganik anyon ve katyonların yanında su, kükürt dioksit, karbon dioksit, iyot gibi nötral türlerin ve birçok organik maddenin tayini için geliştirilmiş en eski analitik tekniktir. Gravimetrik analizler genellikle daha doğru fakat diğer metotlara göre daha zaman alıcıdır ve kalibrasyon veya ayarlama gerektirmezler. Sonuçlar, deneysel verilerden ve mol kütlesinden doğrudan hesaplanabilir.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdaki özelliklerden hangisi kolloidal çökeleklere ait **değildir?**

a. Çapları 1-100 µm'den daha küçük taneciklerden oluşurlar
b. Çözeltide çökme meyli göstermezler
c. Süzme işlemlerinde kolloidal çökelek oluşumu istenmez.
d. Uygun işlemlerle süzülebilir kitlelere dönüştürülebilirler
e. Adi süzgeç kağıdı ile süzülebilirler

2. Aşağıdaki işlemlerden hangisi bağıl aşırı doymuşluğu **azaltmaz?**

a. Çöktürme sıcak çözeltide yapılmalıdır.
b. Çöktürücü reaktif yavaş ilave edilmelidir.
c. Çöktürme derişik çözeltide yapılmalıdır.
d. Çöktürücü reaktif ilave edilirken karıştırılmalıdır.
e. Ortam pH'ı iyi ayarlanmalıdır.

3. Aşağıdakilerden hangisi homojen çöktürme işleminin tanımıdır?

a. Az sayıda iyon, atom ya da molekülün bir araya gelerek kararlı bir katı oluşturmasıdır.
b. Bir kolloidin tekrar çözelti içerisinde dağılmasıdır.
c. Çökeleğin içerisinde meydana geldiği çözeltisinde bekletilmesidir.
d. Çöktürücü reaktifin çözelti içerisinde, bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulmasıdır.
e. Çözelti ortamında bulunan, yükü ve boyutu ana çökelekte bulunan iyonlardan birine yakın iyonların yer değiştirmesidir.

4. $NaNO_3$ ve KBr içeren bir sulu çözeltiye aşırı miktarda $AgNO_3$ eklenerek bromür iyonları çöktürüldüğünde birincil adsorpsiyon tabakasında yer alan iyon aşağıdakilerden hangisidir?

a. Na^+
b. K^+
c. Ag^+
d. Br^-
e. NO_3^-

5. Aşağıdakilerden hangisi ideal çökeleğin elde edilmesi için gerekli işlemlerden biri değildir?

a. Çöktürme derişik çözeltide yapılmalıdır.
b. Çöktürme sıcak çözeltide yapılmalıdır.
c. Çöktürücü reaktif yavaş ilave edilmelidir.
d. Çöktürücü reaktif ilave edilirken karıştırılmalıdır.
e. Ortam pH'ı iyi ayarlanmalıdır.

6. % 3,5 NaCl içeren bir numunedeki klorür miktarı, gravimetrik metotla tayin edilmiştir. 0,10 g AgCl çökeleği elde edebilmek için alınması gereken numune miktarı aşağıdakilerden hangisidir?

a. 0,12 g numune
b. 0,60 g numune
c. 1,20 g numune
d. 1,82 g numune
e. 2,43 g numune

7. % 9,74 Ca içeren numuneden, kalsiyumu 838 mg $Ca_3(PO_4)_2$ olarak çöktürmek için gerekli olan 0,214 M $(NH_4)HPO_4$ hacmi aşağıdakilerden hangisidir?

a. 3,18 mL
b. 6,36 mL
c. 8,24 mL
d. 11,40 mL
e. 12,61 mL

8. Mol kütlesi 183,7 g/mol olan organik bir pestisit, % 8,43 Cl içermektedir. 0,627 g. pestisit ve klorür içermeyen inert malzeme karışımı alkol içinde metalik sodyum ile ayrıştırılmıştır ve içerisindeki klorür iyonları 0,0831 g. AgCl olarak çöktüğüne göre numunedeki pestisit yüzdesi aşağıdakilerden hangisidir?

a. % 19,0
b. % 22,9
c. % 27,6
d. % 35,3
e. % 39,1

9. $BaCl_2.2H_2O$, KCl ve inert malzeme içeren 0,8417 g numune 45 dakika süre ile 160 °C ısıttıktan sonra tartıldığında 0,8076 g gelmiştir. Ardından numune suda çözülmüş ve üzerine $AgNO_3$ çözeltisi ilave edilmiştir. Oluşan çökelek tartıldığında 0,5487 g olarak bulunduğuna göre numunedeki % $BaCl_2.2H_2O$ ve % KCl değerleri aşağıdakilerden hangisidir?

a. % 16,2 $BaCl_2.2H_2O$, % 5,8 KCl
b. % 21,4 $BaCl_2.2H_2O$, % 10,3 KCl
c. % 25,1 $BaCl_2.2H_2O$, % 13,7 KCl
d. % 27,4 $BaCl_2.2H_2O$, % 19,4 KCl
e. % 29,9 $BaCl_2.2H_2O$, % 21,8 KCl

10. Bir alaşımın içerisindeki alüminyum miktarı, 8-hidroksikinolin ile $Al(C_9H_6ON)_3$ şeklinde çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilmiştir. 1,021 g numunenin 0,1862 g çökelek verdiği bilindiğine göre alaşımın içerisindeki alüminyum yüzdesi aşağıdakilerden hangisidir?

a. % 1,07
b. % 3,23
c. % 5,74
d. % 8,55
e. % 9,08

Yaşamın İçinden

Alışılmadık Bir Yakıt: Çöp ve Termogravimetrik Analiz

1993-1999 yılları arasında toplanan kentsel atıkların 8.6 milyon tondan 6.7 milyon tona azaldığı, atık üretimi ve yönetimiyle ilgili verilerin analizinden ortaya çıkmaktadır. 1999 yılında üretilen 77 milyon tondan fazla katı atığın;

- 6.73 milyon tonu kentsel atık
- 69 milyon tonu endüstriyel atık
- 0,93 milyon tonu tarımsal atık
- 0,34 milyon tonu da diğer atıklardan (hastane vb.) oluşmaktadır.

Evsel atıkların ayrılmadan toplandığı ülkelerde, atıkların en az üçte birinin geri dönüştürülebilir olduğu halde (kâğıt, plastik, cam, metal vb.) değerlendirilmediği saptanmıştır ve bu nedenle büyük miktarda ikincil hammadde ve enerji kaynağı bu şekilde kaybolmaktadır. Geri dönüştürülebilir atıkların ayrılmasından sonra kalan kısım yakılarak enerji kazanımı için kullanılmaktadır. Çoğu ülkede atıkların giderilmesi için yakma genel bir uygulama değildir, çünkü atıktaki su içeriği ısıl gücünü düşük tutmakta, bu da enerji geri dönüşümü için yakma işlemini verimsiz kılmaktadır. Atıkların içerisindeki su oranı belirlenerek yakma işleminin uygunluğu değerlendirilebilir. Bu amaçla, su oranını tayin etmenin en etkili yolu, atık içerisindeki suyu buharlaştırarak atığın kütlesinde meydana gelen azalmayı belirlemektir. Uçuculaştırma gravimetrisi temelli **termogravimetrik analiz** yöntemi kullanılarak, kentsel atıkların yanı sıra diğer atıkların da yakma işlemi ve bunun sonucunda elde edilen enerji geri kazanımına uygunluğu anlaşılabilmektedir.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. e	Yanıtınız yanlış ise, "Kolloidal Çökelekler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. c	Yanıtınız yanlış ise, "Analitik Çöktürme Koşulları" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. d	Yanıtınız yanlış ise, "Homojen Çöktürme" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. c	Yanıtınız yanlış ise, "Koagulasyon (pıhtılaşma)" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. a	Yanıtınız yanlış ise, "Koagulasyon (pıhtılaşma)" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. c	Yanıtınız yanlış ise, "Gravimetrik Hesaplamalar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. b	Yanıtınız yanlış ise, "Gravimetrik Hesaplamalar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. c	Yanıtınız yanlış ise, "Gravimetrik Hesaplamalar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise, "Gravimetrik Hesaplamalar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. a	Yanıtınız yanlış ise, "Gravimetrik Hesaplamalar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Oluşan AgCl çökeleğinin kütlesi analitik sinyal olarak kullanıldığı için gerçekleştirilen metod çöktürme gravimetrisidir.

Sıra Sizde 2

Çökeleklerin tanecik boyutu bağıl aşırı doymuşluk ile ters orantılıdır. Tanecik boyutuna, çözünürlük, sıcaklık, reaktif konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi değişkenler etki etmektedir. Bağıl aşırı doymuşluk ifadesinde çözünenin gerçek derişimi (Q) küçük, denge derişimi (S) büyük olduğunda büyük tanecikler elde edilebilir.

Sıra Sizde 3

Bağıl aşırı doymuşluğu azaltmak için çöktürme seyreltik çözeltilerde yapılmalı, çöktürücü reaktif yavaş ve karıştırarak ilave edilmeli ayrıca çöktürme sıcak çözeltide yapılmalıdır

Sıra Sizde 4

Yıkama çözeltisine ilave edilen elektrolit iyonları nedeniyle partikül etrafını saran ikincil adsorpsiyon tabakasındaki iyonların derişimi artar ve birincil adsorpsiyon tabakasının yükü, bu yükü dengelemeye yetecek karşı iyonları içeren çözelti hacmi tarafından dengelenir. Sonuç olarak ikincil adsorpsiyon tabakası daralır ve partiküller birbirlerine yaklaşır ve koagulasyon artar. Elektrolit iyonlarının yükü arttıkça bu etki daha etkili hale gelir.

Sıra Sizde 5

Homojen çöktürme, çöktürücü reaktifin çözelti içerisinde, bir kimyasal reaksiyon sonucu yavaş ve homojen bir şekilde oluşturulmasıdır. Oluşan reaktif analit ile hemen tepkimeye girer, çözeltinin herhangi bir yerinde reaktif fazlalığı olmaz ve tepkime boyunca bağıl aşırı doymuşluk küçük tutulur, böylece kristal çökelek oluşumu gerçekleşir.

Sıra Sizde 6

Hapsetme ve mekanik sürüklenme sadece hızlı kristal büyümesi esnasında oluşan boşluklarda safsızlıkların hapsolmasıdır. Çöktürme işleminin başlarında aşırı doymuşluk ve büyüme hızı çok fazladır, dolayısıyla hapsolan safsızlık miktarı da fazladır. Mekanik sürüklenmede ise kristaller biraraya gelirken çözeltinin bir kısmının kristaller arasındaki boşluklarda kalmasıdır. Hapsetme ve mekanik sürüklenmenin azaltılması için aşırı doymuşluğun azaltılması veya olgunlaştırma yapılması gerekir.

Sıra Sizde 7

Numune içerisindeki magnezyumun yüzdesi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\%\ Mg = \frac{\text{Mg'un kütlesi}}{\text{numunenin kütlesi}} \times \%\ 100$$

Magnezyumun kütlesi tartılan çökelek kütlesinden hesaplanır.

$$\text{Mg'un kütlesi} = Mg_2P_2O_7\text{'nin kütlesi} \times \frac{\text{Mg'un mol kütlesi}}{Mg_2P_2O_7\text{'nin mol kütlesi}} \times \frac{2\ \text{mol Mg}}{1\ \text{mol } Mg_2P_2O_7}$$

$$= 0{,}2930\ \text{g } Mg_2P_2O_7 \times \frac{24{,}31\ \text{g Mg / mol Mg}}{222{,}6\ \text{g } Mg_2P_2O_7\ \text{/ mol } Mg_2P_2O_7} \times \frac{2\ \text{mol Mg}}{1\ \text{mol } Mg_2P_2O_7}$$

$$= 0{,}0640\ \text{g Mg}$$

$$\%\ Mg = \frac{0{,}0640\ \text{g Mg}}{0{,}6440\ \text{g numune}} \times \%\ 100$$

$$= 9{,}938 = \%\ 9{,}938\ \text{Mg}$$

Yararlanılan Kaynaklar

Christion G. D. (1994). **Analytical Chemistry,** University of Washington, Fifty Edition.

Hargis, L. G. (1988). **Analytical Chemistry Principles and Technigues,** University of New Orleans.

Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry,** The McGraw-Hill Companies.

Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. (1996). **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Saunders College Publishing, Seventh Edition.

7

Amaçlarımız

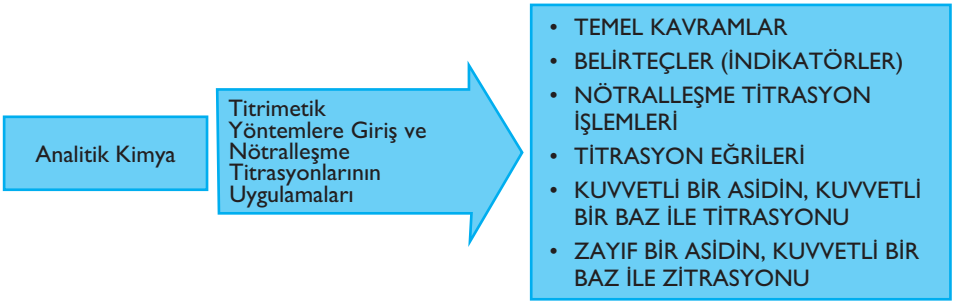
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Titrimetriyi ve titrimetri ile ilgili terimleri tanımlayabilecek,
- Bir titrasyonda eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki farkı ifade edebilecek,
- Belirteçleri (indikatör) tanımlayabilecek ve sınıflandırabilecek,
- Nötralleşme titrasyonunun genel prensiplerini ifade edebilecek,
- Bir kuvvetli asidin, kuvvetli bir baz veya bir zayıf asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunu yorumlayabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Titrimetri
- Volumetri
- Titrasyon
- Asit-baz belirteci (indikatörü)
- Titrasyon eğrileri
- Dönüm noktası
- Eşdeğerlik noktası
- Ayarlama
- Birincil standart madde
- İkincil standart madde
- Standart çözelti

İçerik Haritası



Titrimetrik Yöntemlere Giriş ve Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları

TEMEL KAVRAMLAR

Titrimetri, derişimi veya elektrik akımı bilinen bir çözeltinin analit ile tepkimeye giren miktarının ölçümüne dayanan ve en çok kullanılan klasik nicel (kantitatif) analiz yöntemlerinden birisidir. Titrimetrik yöntemlerin çoğunda ölçülen nicelik analit ile tamamen tepkimeye giren ve derişimi önceden bilinen bir çözeltinin hacmidir. Bu tür titrimetrik yöntemlere **volumetrik titrimetri** adı verilir.

"Volumetri" adı İngilizce "volume (hacim)" sözcüğünden gelmektedir.

Volumetrik titrimetriden başka titrimetride; *gravimetrik* ve *kulometrik* olmak üzere iki farklı **titrimetrik yöntem** daha vardır. *Gravimetrik titrimetri*de reaktifin kütlesi, *kulometrik titrimetri*de ise analit ile doğrudan veya dolaylı olarak tepkimeye giren ve büyüklüğü bilinen sabit bir doğru elektrik akımı reaktif olarak kullanılır ve elektrokimyasal tepkimenin tamamlanması için geçen süre ölçülür.

Titrimetrik yöntemler başlıca; *volumetrik, gravimetrik* ve *kulometrik* olmak üzere kendi aralarında üçe ayrılırlar. Volumetrik titrimetride *hacim*, gravimetrik titrimetride *kütle* ve kulometrik titrimetride ise *yük miktarı* ölçülür.

Bu ünite kapsamında, en yaygın kullanım alanına sahip olan volumetrik titrimetri detaylı olarak tartışılacaktır. Volumetrik titrimetri başlıca; *nötralleşmeye, çöktürmeye, kompleksleşmeye* ve *yükseltgenme-indirgenmeye* dayanan olmak üzere dört farklı grupta incelenir.

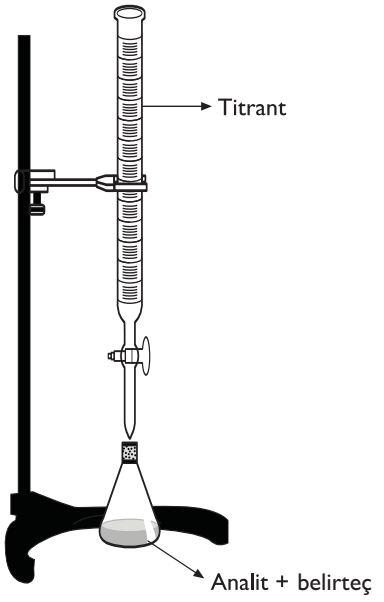
Volumetrik titrimetride, derişimi bilinen ve genelde bürete doldurulan çözelti **titrant** olarak adlandırılır. Bu çözelti aynı zamanda *standart çözelti olarak* da bilinir. Volumetride derişimi bilinmeyen fakat hacmi bilinen ve genelde erlene konulan derişimi tayin edilecek çözeltiye ise **analit** denir. Bir analitin, derişimi bilinen bir çözeltinin belirli hacmi (titrant) ile tamamen tepkimeye girerek miktarının bulunması olayına sözcük anlamı Latince *"titalus"* dan ve Fransızca *"titre"* den gelen **titrasyon** adı verilir. Eğer titrasyon işlemi otomatik olarak cihazla gerçekleştiriliyorsa bu durumda kullanılan alete **titratör** denilmektedir. Analit ve titrantın tepkimeye girmesi işlemine ise **titre etmek** denir. Tüm titrasyon işlemlerinde derişimi bilinen ve bilinmeyen iki ayrı çözeltinin belirli hacimleri tepkimeye sokulur. Basit bir titrasyon düzeneği Şekil 7.1'de gösterilmektedir.

Titrant: Bir titrasyonda derişimi tam olarak bilinen ve analiti titre etmek için kullanılan maddedir.

Titrasyon: Bir analitin, derişimi bilinen bir çözeltinin belirli hacmi (titrant) ile tamamen tepkimeye girerek miktarının bulunması işlemidir.

Şekil 7.1

Basit bir titrasyon düzeneği.



Titrimetrik yöntemlerde; kimyasal olay net bir şekilde ve tek bir kimyasal denklemle tanımlanabilmeli, hızlı olmalı ve tepkime tam olmalıdır.Titrimetrik analizlerdeki derişimi tam olarak bilinen çözelti, **standart (ayarlı) çözelti** olarak tanımlanmaktadır. Çözeltinin derişiminin tam olarak belirlenmesi için yapılan işleme ise o çözeltinin **ayarlanması** denilmektedir. Bir titrimetrik analizde kullanılacak olan standart çözeltinin bazı özellikleri taşıması gerekir. Bunlar;

- Analit ile hızlı tepkime vermeli,
- Analit ile seçici olarak tepkime vermeli,
- Analit ile tam olarak tepkime vermeli,
- Derişimi uzun süreler kullanılabilecek kadar kararlı olmalıdır.

Bütün bunları sağlayabilen çok az sayıda standart çözelti bulunmaktadır.

Standart (ayarlı) çözelti: Titrimetrik analizlerde derişimi tam olarak bilinen çözeltidir.

Ayarlama: Titrant olarak kullanılacak çözeltinin derişimi kesin olarak belli değilse, derişiminin belirlenmesi için yapılan ön işleme verilen addır.

Eşdeğerlik noktası; bir titrasyonda eklenen, derişimi bilinen standart çözelti miktarının, derişimi bilinmeyen analit miktarına eşit olduğu ve tepkimenin tamamlandığı deneysel olarak tayin edilemeyen teorik noktadır.

Dönüm noktası, bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanılan ve belirtecin renginin değişmesi gibi fiziksel bir değişimin gözlendiği noktadır.

Belirteç: Bir titrasyonda dönüm noktasının gözlenebilmesini sağlayan organik boyar bileşiklerdir.

Tepkimenin tam olarak bittiği noktanın iyi belirlenebilmesi için standart çözelti, analit çözeltisine damla damla eklenir. Büretteki ilk ve son hacim okumaları arasındaki farktan titrasyonun tamamlanması için gereken reaktif hacmi bulunur. Eklenen derişimi bilinen standart çözelti (titrant) miktarı, derişimi bilinmeyen analit çözeltisi miktarına eşdeğer olduğunda titrasyonun **eşdeğerlik noktasına** ulaşılmış olur. Örneğin; sodyum bromürün (NaBr) gümüş nitrat ($AgNO_3$) ile titrasyonunda, numunedeki her 1 mol bromür için, 1 mol gümüş nitratın eklenmesiyle eşdeğerlik noktasına ulaşılır. Benzer şekilde fosforik asidin (H_3PO_4) sodyum hidroksit (NaOH) ile titrasyonunda ise her 1 mol H_3PO_4 için 3 mol NaOH eklendikten sonra eşdeğerlik noktasına ulaşılır. Eşdeğerlik noktası, çözeltideki aranan madde (analit) ile derişimi bilinen çözeltinin arasındaki tepkimenin tam bitim noktasıdır. Tepkimenin tam bitim noktasının belirlenebilmesi için renk veren veya renk gideren **belirteçler** (indikatörler) kullanılır. Belirteçler titrasyon işlemine başlanmadan önce analitin de yer aldığı erlenin içine birkaç damla damlatılır ["Belirteçler (indikatörler)" konusunda daha detaylı bilgi bu ünitenin ilerleyen kısımlarında verilecektir.].

Eşdeğerlik noktası teorik bir nokta olduğu için, burada fiziksel bir değişimin olduğu ve bu değişimin deneysel olarak gözlendiği başka bir nokta olan **dönüm noktasına** da değinilmelidir.

Dönüm noktasının tayininde; klasik yöntemde belirteç, modern aletli analiz yöntemlerinde ise voltmetre, ampermetre, ohmmetre, refraktometre ve kolorimetre gibi cihazlar kullanılır. Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası aynı nokta gibi görünmelerine karşın, gerçekte bu iki nokta çoğu zaman birbirinden farklıdır. Örneğin; büretteki standart asit çözeltisi ile erlendeki bazın tayininde belirteç olarak çoğunlukla fenolftalein kullanılır. Damla damla asit eklenerek yapılan titrasyon işleminde damlanın düştüğü noktada kırmızı renk oluşur, ancak bu dönüm noktası değildir, çünkü erlen çalkalanınca renk kaybolur. Titrasyona devam edildiğinde öyle bir noktaya gelinir ki asidin bir damla fazlası bütün çözeltiyi kırmızı renge boyar. İşte bu nokta dönüm noktasıdır. Burada değindiğimiz titrasyon işleminde, dönüm noktası ile eşdeğerlik noktası aynı değildir. Fenolftalein belirtecinin kırmızı

rengi pH yaklaşık 8,5'de oluşur. Eşdeğerlik noktasında ise pH=7'dir. Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasında fark oluşması **titrasyon hatasına** yol açar. Bu farkın olabildiğince az olması istenir.

Titrasyon hatası; eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasında genellikle hacim farkı olarak gözlenen durumdur.

Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki farkı ifade ediniz.

SIRA SİZDE 1

Analit ile reaktif arasındaki tepkime çok yavaş gerçekleşiyorsa veya hazırlanan standart çözelti kararsız ise bu durumda analit çözeltisine standart çözeltinin aşırısı eklenir. Standart çözeltinin bir kısmı analit ile tepkimeye girer, tepkimeye girmeyen kısmı ise başka bir standart çözelti ile titre edilir ve buradan da analit ile tepkimeye giren standart çözelti miktarı bulunur. Bu işleme **geri titrasyon** adı verilir.

Volumetrik analizlerde, titrasyonlarda kullanılmak üzere belirli bir derişimde hazırlanmış olan çözeltinin derişimini tam olarak belirleyebilmek (ayarlamak) için kullanılan saflık derecesi çok yüksek olan maddeye **birincil (primer) standart madde** denir. Ayarlama işleminde kullanılacak olan birincil standart maddenin;

Birincil standart madde; titrasyon işleminde referans olabilecek ve oldukça saf olan madde olarak tanımlanır.

- Oda sıcaklığında kararlı olması,
- Saflığının oldukça yüksek olması,
- Su ve karbon dioksit (CO_2) absorplama özelliğinin olmaması ve hidrat suyu içermemesi,
- Mol kütlesinin olabildiğince yüksek olması,
- Bileşiminin kesin olarak bilinmesi,
- Titrasyon yapılan ortamda yeterince çözünmesi,
- Ayarlanacak çözelti ile hızlı tepkime vermesi gerekir.

Tüm bu özellikleri taşıyan madde sayısı bir elin parmaklarını geçmeyecek kadar azdır. Bu tür birincil standart maddeler yerine titrimetrik analizlerde daha çok saflığı birincil standart madde kadar yüksek olmayan (Örneğin; ayarı belli başka bir standart çözelti) başka maddeler kullanılmaktadır. Bu tür maddelere **ikincil standart maddeler** adı verilmektedir. Ayarlama işlemlerinde ikincil standart madde kullanmak, birincil standart madde kullanımında karşılaşılan, kurutma ve tartma gibi bazı işlemleri içermez ve maliyet olarak da daha uygundur. Ayarı önceden bilinen başka standart çözeltiler çoğu zaman laboratuvarlarda bu amaç için bulundurulur. Bununla birlikte bu tür çözeltilerin; zamanla bozunmaması, bulundukları kaptan ve güneşten etkilenmemesi gerekir.

İkincil standart madde; bir titrasyon işleminde referans olabilecek ve saflığı birincil standart maddeden daha düşük olan madde olarak tanımlanır.

2,00 L 0,100 M sodyum karbonat (Na_2CO_3) (105,99 g mol^{-1}) çözeltisini birincil (primer) standart madde olarak kullanmak için nasıl hazırlarsınız?

SIRA SİZDE 2

Titrimetri ile ilgili "http://atlas.cc.itu.edu.tr/~ozcanm/kim/asitbaz1.htm" ve "http://tr.wikipedia.org/wiki/Volumetri" adreslerinden de yararlanabilirsiniz.

İNTERNET

BELİRTEÇLER (İNDİKATÖRLER)

Bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını veya eşdeğerlik noktasına en yakın noktayı belirlemek için kullanılan maddelere **belirteç** (indikatör) denir. Belirteçler titrasyonlara; çözeltinin renginin değişmesi, çözeltinin çökmesi, renkli çökelek oluşumu, çökeleğin renginin başka bir renge dönmesi vb. şeklinde etki eder. Bazen de titrasyon sırasında kullanılan standart çözelti (Örneğin; $KMnO_4$) aynı zamanda kendisi renklidir ve belirteç olarak kullanılır. Bununla birlikte çoğu zaman, içinde tayin edilecek bileşeni bulunduran kabın içine dönüm noktasını gözlemleyebilmek için 1-2 damla belirteç eklenir.

Belirteçlerin pek çok türü bilinmesine karşın, kullanım alanlarına göre en çok karşılaşılan üç tipi vardır. Bunlar;

1. Asit-baz titrasyonları belirteçleri,
2. Çöktürme ve kompleksleştirme titrasyonları belirteçleri,
3. Yükseltgenme-indirgenme titrasyonları belirteçleridir.

Biz bu ünite kapsamında sadece asit-baz belirteçlerine değineceğiz.

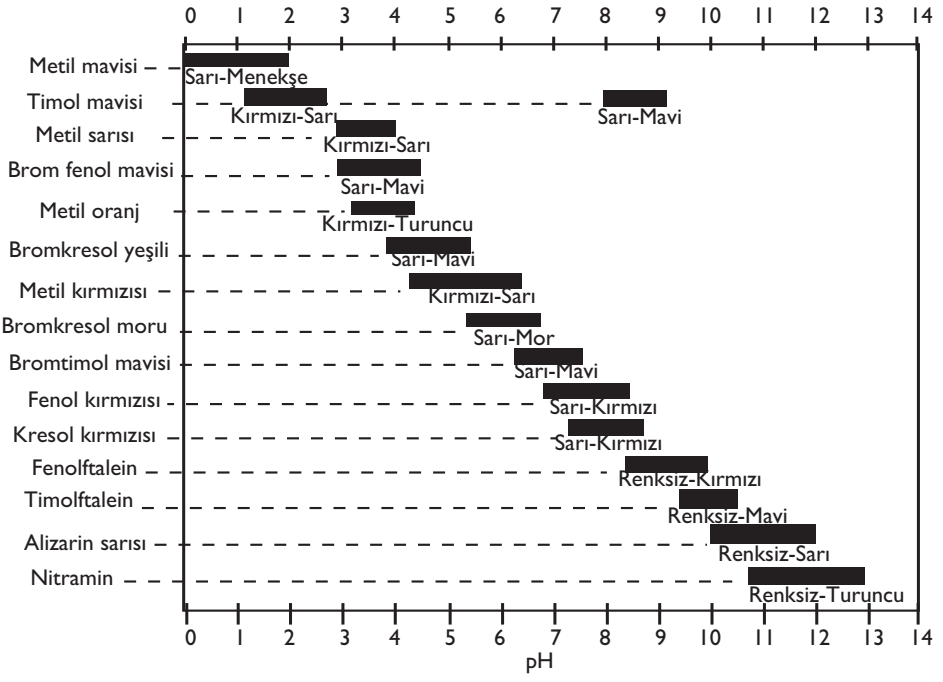
Asit-Baz Belirteçleri

Asit-baz belirteçleri; kendileri aslen zayıf organik asit veya bazlar olup, belirli pH aralıklarında renk değiştiren organik boyar maddelerdir.

Asit-baz belirteçleri; genellikle organik yapıda olup, belirli pH aralıklarında renk değiştirirler. Her belirtecin pH aralığı farklıdır. Titrasyon işlemi sırasında eşdeğerlik noktasına göre hangi belirtecin kullanılacağına karar verilir. Yaygın olarak kullanılan asit-baz belirteçleri Şekil 7.2'de gösterilmektedir.

Şekil 7.2

Yaygın olarak kullanılan asit-baz belirteçleri.



Bir asit-baz belirtecinin sulu çözeltide, zayıf asit olarak düşünülen (HIn) türünün rengi, onun konjuge bazından (In^-) farklı olacaktır.

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

Asit rengi — Baz rengi

Zayıf asit olarak düşünülen HIn'in su ile tepkimesinde dengenin sağa veya sola kayması ortamda bulunan hidronyum (H_3O^+) iyonunun derişimine bağlıdır. Hidronyum iyonu derişiminin artması ortamda asitliğin artmasına, bu durum da dengenin sola kaymasına; azalması ise dengenin sağa kaymasına yol açar. Buna göre ortamda HIn veya In^- fazla olur. HIn ve In^- farklı renklerde olduklarından ortam, birinin rengini alır. Yukarıdaki tepkimede iyonlaşma sırasında molekülün iç yapısında meydana gelen değişiklik, rengin değişmesine neden olur. HIn'in deri-

şimi, In^-'nin derişiminden çok büyük ise, çözelti, asit belirtecinin rengini alır. HIn'nin derişimi, In^-'nin derişiminden çok küçük olduğunda ise çözelti, belirtecin baz rengini alır.

Yukarıdaki tepkime için denge sabiti ifadesi;

$$K_a = \frac{\left[In^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HIn\right]}$$

olur. Eşitlik, $[H_3O^+]$ için yeniden düzenlenirse;

$$\left[H_3O^+\right] = K_a \frac{\left[HIn\right]}{\left[In^-\right]}$$

elde edilir.

Bir ortamda belirtecin her iki hali de ([HIn] ve $[In^-]$) bulunduğuna göre, çözelti bunlardan hangisi fazla ise onun rengini alır. Birinin diğerine oranı en az 10 kat olduğunda renk fark edilebilir. Daha büyük veya daha küçük oranlarda, renk insan gözüne sabit görünür ve fark edilemez.

HIn belirtecinin asit tipinin rengi için;

$$\frac{\left[HIn\right]}{\left[In^-\right]} \geq \frac{10}{1}$$

ve

Baz tipinin rengi için;

$$\frac{\left[HIn\right]}{\left[In^-\right]} \leq \frac{1}{10}$$

eşitliği yazılabilir. Bu derişim oranları yukarıdaki eşitlikte yerine konulursa;

$$\left[H_3O^+\right] = K_a \left(\frac{10}{1}\right) \Rightarrow \left[H_3O^+\right] \geq 10\ K_a$$

$$\left[H_3O^+\right] = K_a \left(\frac{1}{10}\right) \Rightarrow \left[H_3O^+\right] \leq \frac{1}{10}\ K_a$$

elde edilir. İndikatörün pH aralığı için son iki eşitliğin logaritmaları alınırsa;

$$-\log\left[H_3O^+\right] = -\log\left(10\ K_a\right) \Rightarrow pH\ (\text{asit rengi}) = pK_a + 1$$

$$-\log\left[H_3O^+\right] = -\log\left(\frac{1}{10}\ K_a\right) \Rightarrow pH\ (\text{baz rengi}) = pK_b - 1$$

Asit belirtecinin pH aralığı = $pK_a \mp 1$

olur. Bazik belirteçler için de benzer şekilde;

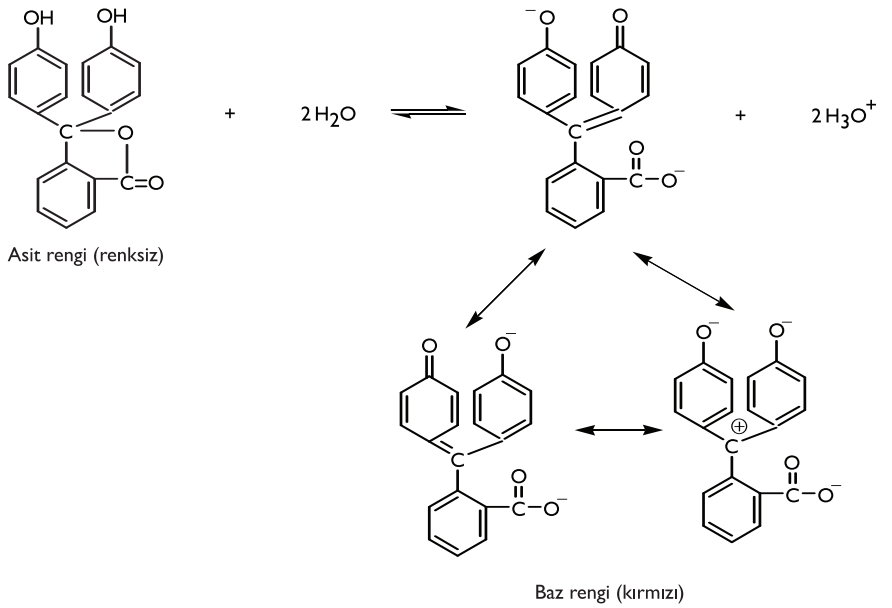
Bazik belirtecin pOH aralığı = $pK_b \mp 1$

yazılabilir.

Bu sonuçlara göre bir belirteç, ancak 2 pH birimi aralığında renk değiştirebilir. Örneğin; fenolftalein belirtecinin kimyasal olarak zayıf asit gibi davranarak iyonlaşması Şekil 7.3'deki gibi gösterilebilir.

Şekil 7.3

Fenolftalein belirtecinin iyonlaşması.



DİKKAT

Rengin kırmızıya dönüşümünde konjuye çift bağların sayısındaki artışa dikkat ediniz.

SIRA SİZDE 3

Asit iyonlaşma sabiti $1{,}0 \times 10^{-4}$ (pK_a=4) olan bir belirteç hangi pH aralığında renk değiştirir?

Belirteç hatası: Dönüm noktası (renk değişimi) ve gerçek eşdeğerlik noktası arasındaki farktır.

Gözlenen dönüm noktası (renk değişimi) ve gerçek eşdeğerlik noktası arasındaki farka **belirteç hatası** denir.

NÖTRALLEŞME TİTRASYON İŞLEMLERİ

Volumetride; titrasyon işlemi ile asidik özellik gösteren bir maddenin tayinine *asidimetri,* bazik özellik gösteren bir maddenin tayinine ise *alkalimetri* denir. Asidimetri ve alkalimetrinin her ikisine birden *asit-baz titrasyonu* veya *nötralleşme titrasyonu* adı verilmektedir.

Nötralleşme titrasyonlarında kullanılan standart çözeltiler kuvvetli asitler (HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 gibi) veya kuvvetli bazlardır (NaOH ve KOH gibi). Nitrik asit (HNO_3) de kuvvetli bir asit olmasına karşın, yükseltgenme özelliğinden dolayı başka tepkimeler verir ve bu nedenle standart çözelti olarak kullanılamaz.

SIRA SİZDE 4

Nötralleşme titrasyonlarında kullanılan standart çözeltilerin neden kuvvetli asit veya kuvvetli baz olması istenir?

Titrasyon eğrisi: Dönüm noktasının gözlenmesinde; x-ekseninde titrant hacmi, y-ekseninde ise analit veya reaktif derişiminin bir fonksiyonu olan niceliğin (genellikle p-fonksiyonu) yer aldığı grafiktir.

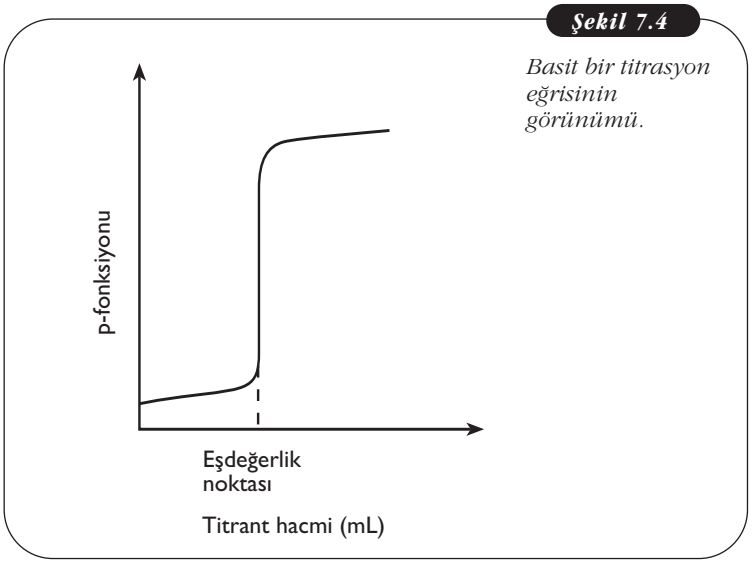
TİTRASYON EĞRİLERİ

Bir titrasyonun dönüm noktasını belirlemek için;

- Reaktif, analit veya belirtecin renk değiştirmesi,
- Reaktifin veya analitin derişimine duyarlı bir elektrodun potansiyelinin değişmesi gerekir.

Bu ünite kapsamında reaktifin veya analitin derişimine duyarlı bir elektrodun potansiyelinin değişmesi ile ilgili titrasyon eğrileri dikkate alınmayacak, sadece reaktifin, analitin veya belirtecin renk değiştirmesi ile ilgili olan titrasyon eğrileri incelenecektir.

Dönüm noktasının gözlenmesinde; x-ekseninde titrant hacmi, y-ekseninde ise analit veya reaktif derişiminin bir fonksiyonu olan niceliğin (genellikle p-fonksiyonu) yer aldığı **titrasyon eğrileri** adı verilen grafiklerden yararlanılır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4

Basit bir titrasyon eğrisinin görünümü.

KUVVETLİ BİR ASİDİN, KUVVETLİ BİR BAZ İLE TİTRASYONU

Sulu çözeltide kuvvetli bir asidin, kuvvetli bir baz ile titrasyonunda hidronyum (H_3O^+) iyonunun; asidin su ile tepkimesinden ve suyun iyonlaşmasından olmak üzere iki kaynağı vardır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta; $1{,}00 \times 10^{-6}$ M'dan daha derişik kuvvetli asit çözeltilerinde H_3O^+'un denge derişimini, asidin analitik derişimine; $1{,}00 \times 10^{-6}$ M'dan daha derişik kuvvetli baz çözeltilerinde ise OH^-'in denge derişimini bazın analitik derişimine eşit kabul etmektir. Örneğin; kuvvetli asit olarak HCl alınırsa, Ünite 5'de gördüğümüz yük denkliğinden hareketle;

$$[H_3O^+] = C_{HCl} + [OH^-] \approx C_{HCl}$$

yazılabilir.

Kuvvetli baz olarak ise NaOH alındığında;

$$[OH^-] = C_{NaOH} + [H_3O^+] \approx C_{NaOH}$$

kabul edilebilir.

Kuvvetli bir asidin (HCl), kuvvetli bir baz (NaOH) ile titrasyonunda;

- *Eşdeğerlik noktasının öncesinde* asit derişimi, asidin başlangıç derişimi ile ortama büretten eklenen (titrant) kuvvetli baz NaOH derişimi yardımıyla hesaplanır. Ortamda baskın olan tür kuvvetli asit olduğu için eşdeğerlik noktasından önceki hesaplamalarda, tepkimeye girmeden kalan asidin molar derişimi dikkate alınır.
- *Eşdeğerlik noktasında;* kuvvetli asit olan HCl (analit), kuvvetli baz NaOH (titrant) ile tamamen nötralleşir ve bu noktada çözeltide Na^+ ve Cl^- iyonları ile su bulunur ve çözelti nötraldir. Yani hidronyum ve hidroksit iyonları derişimleri birbirine eşittir ve bu noktada hidronyum iyon derişimi K_{su} üzerinden Ünite 3'de gördüğümüz gibi hesaplanır.

$$K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Her iki tarafın da (-) logaritması alınıp, eşitlik düzenlenirse;

$$-\log K_{su} = -\log ([H_3O^+]\,[OH^-])$$

$$-\log K_{su} = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_{su} = pH + pOH$$

elde edilir.

- *Eşdeğerlik noktasından sonra;* ortamda fazla olan NaOH, dolayısıyla OH^- iyonu derişimidir. Ortamda fazla olan OH^- iyonu derişiminden önce pOH, daha sonra da pH hesaplanır.

ÖRNEK 7.1 20,00 mL 0,1000 M HCl'in, 0,1000 M NaOH ile titrasyonu için;
a. Başlangıç noktasında,
b. 5,00 mL NaOH eklendiğinde,
c. 20,00 mL NaOH eklendiğinde,
d. 21,00 mL NaOH eklendiğinde pH değerlerini hesaplayarak bir titrasyon eğrisi türetiniz.

Çözüm:

a. Başlangıç noktasında pH:

Başlangıç noktasında ortamda sadece HCl vardır ve HCl kuvvetli bir asit olduğu için suda tamamen iyonlarına ayrışır ve dolayısıyla HCl'in derişimi (0,1000 M), H_3O^+ iyonunun derişimine (0,1000 M) eşit olur. Buradan pH;

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log (0{,}1000) \Rightarrow pH = 1{,}00$$

olarak hesaplanır. Hiç NaOH eklenmeden önceki titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.5 (a)'da gösterilmektedir.

b. 5,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

5,00 mL kuvvetli baz (NaOH) eklendiğinde, asidin bir kısmı nötralleşir, aynı zamanda seyrelme olur ve bütün bunların doğal bir sonucu olarak da $[H_3O^+]$ derişimi azalır. Bu nedenle HCl'in analitik derişimi;

$$C_{HCl} = \frac{\text{HCl'in mmol sayısı}_{(\text{başlangıç})} - \text{NaOH'in mmol sayısı}_{(\text{eklenen})}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

$$C_{HCl} = \frac{(20{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}) - (5{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M})}{(20{,}00 + 5{,}00)\ \text{mL}} = 0{,}060\ \text{M}$$

olarak hesaplanır. Buradan pH;

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log (0{,}06) \Rightarrow pH = 1{,}22$$

bulunur. 5,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.5 (b)'de gösterilmektedir.

c. 20,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

Asit ve bazın mmol sayıları;

mmol HCl = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

mmol NaOH = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

birbirine eşittir. Bu nokta eşdeğerlik noktasıdır. Eşdeğerlik noktasında ne HCl ne de NaOH ortamda bulunur. Bu nedenle hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları derişimleri birbirine eşittir. Ortamda sadece H_2O vardır ve suyun hidrolizi dikkate alınır.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-]$

$[H_3O^+] \cong [OH^-] \Rightarrow K_{su} = [H_3O^+]^2$

$$\sqrt{K_{su}} = \left[H_3O^+\right] \Rightarrow \sqrt{1,00\times10^{-14}} = \left[H_3O^+\right]$$

$$\left[H_3O^+\right] = 1,00\times10^{-7}\,M$$

bulunur. Buradan pH değeri;

$pH = -\log [H_3O^+]$

$pH = -\log (1,00 \times 10^{-7}) \Rightarrow pH = 7,00$

olarak hesaplanır. 20,00 mL NaOH eklendiğinde (eşdeğerlik noktası) titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.5 (c)'de gösterilmektedir.

d. 21,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

Asit ve bazın mmol sayıları;

mmol HCl = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

mmol NaOH = 21,00 mL × 0,1000 M = 2,100 mmol

şeklinde hesaplanır. Buna göre eşdeğerlik noktası geçilmiştir ve eşdeğerlik noktasından sonra ortamda fazla olan kuvvetli asit değil, kuvvetli bazdır. Bu nedenle önce kuvvetli bazın analitik derişimi hesaplanır, sonra $[OH^-]$ derişimi ve pOH, en sonunda da pH hesaplanır.

$$C_{NaOH} = \frac{\text{NaOH'in mmol sayısı} - \text{HCl'in mmol sayısı}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

$$C_{NaOH} = \frac{(21,00\ \text{mL} \times 0,1000\ \text{M}) - (20,00\ \text{mL} \times 0,1000\ \text{M})}{(21,00 + 20,00)\ \text{mL}} = 2,44\times10^{-3}\ \text{M}$$

$[OH^-]$ derişimi;

$[OH^-] = C_{NaOH} = 2,44 \times 10^{-3}$ M

$pOH = -\log [OH^-] = -\log (2,44 \times 10^{-3})$

pOH = 2,61

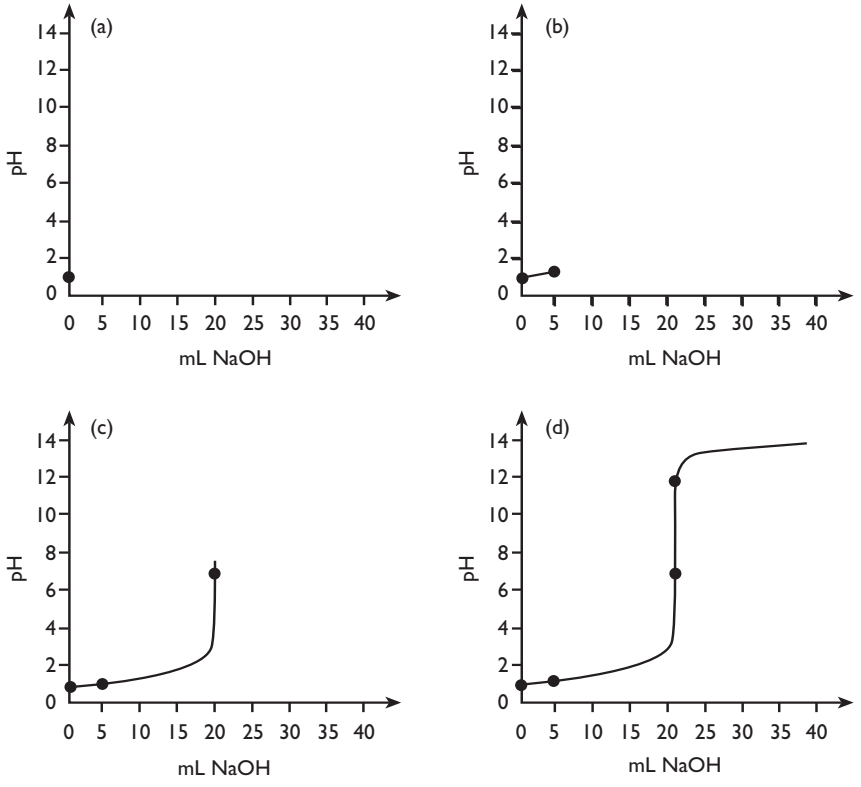
pH + pOH = 14 ⇒ pH = 14,00 - 2,61

pH = 11,39

21,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.5 (d)'de gösterilmektedir.

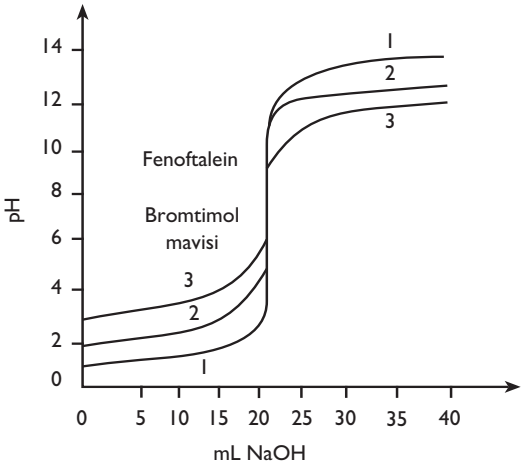
Şekil 7.5

20,00 mL 0,1000 M HCl'in, 0,1000 M NaOH ile titrasyonunun titrasyon eğrisi: (a) Hiç NaOH eklenmeden önceki titrasyon eğrisinin görünümü, (b) 5,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü, (c) 20,00 mL NaOH eklendiğinde (eşdeğerlik noktası) titrasyon eğrisinin görünümü, (d) 21, 00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü.



Şekil 7.6

Seyrelme etkisiyle dönüm noktası değişimi ve belirteç seçimi. Eğri 1: 20,00 mL 0,1000 M HCl'in 0,1000 M NaOH ile titrasyonu, Eğri 2: 20,00 mL 0,0100 M HCl'in 0,0100 M NaOH ile titrasyonu, Eğri 3: 20,00 mL 0, 0010 M HCl'in 0, 0010 M NaOH ile titrasyonu.



Bir titrasyon işleminde; geçiş aralığı titrasyon eğrisinin en dik kısmı ile olabildiğince çakışan, eşdeğerlik noktasının teorik pH değerine olabildiğince yakın ve titrasyonun sonuna doğru renk değiştiren bir belirteç seçilir. Çözelti seyreldikçe belirteç seçimi de zorlaşır (Şekil 7. 6).

Şekil 7.6'daki eğrilerden de açıkça görüldüğü gibi seyrelme, belirteç seçimini kısıtlamaktadır.

Kuvvetli bir bazın (Örneğin; NaOH), kuvvetli bir asit (Örneğin; HCl) ile titrasyonunda da kuvvetli asitlerin titrasyon eğrilerine benzer şekilde titrasyon eğrisi elde edilir.

DİKKAT

Kuvvetli bazın kuvvetli asit ile titrasyonunda dikkat edilmesi gereken noktalar; eşdeğerlik noktasından önce ortamda asidin değil bazın fazla olması, eşdeğerlik noktasından sonra ise ortamda asidin fazla olması ve titrasyon eğrisinin şeklinin kuvvetli asidin, kuvvetli baz ile titrasyonundan elde edilen eğrinin tersi olmasıdır.

SIRA SİZDE 5

20,00 mL 0,1000 M NaOH'in, 0,1000 M HCl ile titrasyonundaki pH değişimlerini aşağıdaki titrant hacimleri için hesaplayarak titrasyon eğrisini türetiniz.
a. 19,00 mL,
b. 20,00 mL,
c. 21,00 mL.

ZAYIF BİR ASİDİN, KUVVETLİ BİR BAZ İLE TİTRASYONU

Bir zayıf asidin titrasyon eğrisini elde etmek için, bir kuvvetli asidin bir kuvvetli baz ile titrasyonunda yapılan hesaplamalardan (eşdeğerlik noktasından sonrası hariç) farklı hesaplamalar yapmak gerekir.

- *Başlangıçta* çözelti, sadece zayıf asidi içerir ve pH hesabı için zayıf asidin derişimi ve asidin iyonlaşma sabiti dikkate alınır.
- *Eşdeğerlik noktasından önce* her bir mL titrant eklendikçe ortamda zayıf asit ve onun konjuge bazından oluşan bir tampon çözelti meydana gelir ve ortam pH'sı bu tampon çözelti kullanılarak hesaplanır.
- *Eşdeğerlik noktasında,* titre edilen asit ve onun konjuge bazı yer alır. Asidin konjuge bazı üzerinden ortam pH'sı hesaplanır.
- *Eşdeğerlik noktasından sonra* ise kuvvetli asidin, kuvvetli baz ile titrasyonunda olduğu gibi ortam pH'sı kuvvetli baz üzerinden hesaplanır.

ÖRNEK 7.2

50,00 mL 0,1000 M formik asidin (HCOOH) (K_a=1,80 × 10^{-4}), 0,1000 M NaOH ile titrasyonu için;

a. Başlangıç noktasında,
b. 10,00 mL NaOH eklendiğinde,
c. 25,00 mL NaOH eklendiğinde,
d. 50,00 mL NaOH eklendiğinde,
e. 50,10 mL NaOH eklendiğinde pH değerlerini hesaplayarak bir titrasyon eğrisi türetiniz.

Çözüm:

a. Başlangıç noktasında pH:

Başlangıç noktasında zayıf asit olan 0,1000 M'lık HCOOH çözeltisinin iyonlaşmasından pH değeri hesaplanır.

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{\left[HCOO^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HCOOH\right]}$$

$[HCOO^-] \cong [H_3O^+]$ ve $C_{HCOOH} - [H_3O^+] \cong C_{HCOOH}$ = 0,1000 M

$$K_a = \frac{\left[HCOO^-\right]\left[H_3O^+\right]}{C_{HCOOH} - \left[H_3O^+\right]} \cong \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{C_{HCOOH}}$$

$$\left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_a \times C_{HCOOH}} = \sqrt{(1{,}80 \times 10^{-4}) \times (0{,}1000)}$$

$[H_3O^+] = 4{,}24 \times 10^{-3}$ M

pH = -log $[H_3O^+]$

pH = -log $(4{,}24 \times 10^{-3}) \Rightarrow$ pH = 2,37

Hiç NaOH eklenmeden önceki titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.7 (a)'da gösterilmektedir.

b. 10,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

Bu noktada HCOOH/HCOONa'dan oluşan bir tampon çözelti meydana gelir. Her iki türün de analitik derişimleri hesaplanır. Bu derişimler formik asidin iyonlaşma sabiti ifadesinde yerine konularak, $[H_3O^+]$ derişimi ve oradan da pH hesaplanır.

$$C_{HCOOH} = \frac{(50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}) - (10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M})}{(50{,}00 + 10{,}00)\ \text{mL}} = \frac{4{,}000}{60{,}00}\ \text{M}$$

$$C_{HCOONa} \cong \left[HCOO^-\right] = \frac{10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}}{(50{,}00 + 10{,}00)\ \text{mL}} = \frac{1{,}000}{60{,}00}\ \text{M}$$

$$1{,}80 \times 10^{-4} = \frac{\left(1{,}000 \big/ 60\right)\left[H_3O^+\right]}{\left(4{,}000 \big/ 60\right)} \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = 7{,}20 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

pH = -log $[H_3O^+]$

pH = -log $(7{,}20 \times 10^{-4}) \Rightarrow$ pH = 3,14

10,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.7 (b)'de gösterilmektedir.

c. 25,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

mmol HCOOH = 50,00 mL × 0,1000 mmol L^{-1} = 5,000 mmol

mmol $OH^-_{(eklenen)}$ = 25,00 mL × 0,1000 mmol L^{-1} = 2,500 mmol

Bu miktar baz, asidin tam yarısını nötralleştirir, yani asidin yarısı titre edilir, dolayısıyla $[HCOOH] \cong [HCOO^-]$ ve

$$K_a = \frac{\left[HCOO^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HCOOH\right]} \Rightarrow K_a = \left[H_3O^+\right]$$

Her iki tarafın da (-) logaritması alınırsa;

-log K_a = -log $[H_3O^+] \Rightarrow pK_a$ = pH

elde edilir. Buradan pH;

$1{,}80 \times 10^{-4} = [H_3O^+] \Rightarrow$ pH = -log $[H_3O^+]$

pH = -log $(1{,}80 \times 10^{-4}) \Rightarrow$ pH = 3,74

olur. 25,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.7 (c)'de gösterilmektedir.

d. 50,00 mL NaOH eklendiğinde pH:

mmol HCOOH = 50,00 mL × 0,1000 mmol L^{-1} = 5,000 mmol

mmol $OH^-_{(eklenen)}$ = 50,00 mL × 0,1000 mmol L^{-1} = 5,000 mmol

Eşdeğerlik noktasıdır. Formik asidin iyonlaşabilen miktarının tamamı sodyum formiyat (HCOONa) dönüşmüştür. Oluşan sodyum formiyat tuzu suda tamamen iyonlaşır ve meydana gelen formiyat ($HCOO^-$) iyonunun hidrolizinden pH hesabına geçilir.

$$C_{HCOONa} = \left[HCOO^-\right] = \frac{50{,}00\ mL \times 0{,}1000\ M}{\left(50{,}00 + 50{,}00\right)\ mL} = 0{,}0500\ M$$

$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$

$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$

$[OH^-] \cong [HCOOH]$ ve $[HCOO^-] = 0{,}0500 - [OH^-] \cong 0{,}0500$ M'dır. $[HCOO^-]$'ın iyonlaşma dengesinden;

$$K_b = \frac{\left[HCOOH\right]\left[OH^-\right]}{\left[HCOO^-\right]} \Rightarrow \frac{\left[OH^-\right]^2}{0{,}0500} = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1{,}00\times10^{-14}}{1{,}80\times10^{-4}} \Rightarrow \left[OH^-\right] = 1{,}67\times10^{-6}\ M$$

elde edilir. Buradan pOH ve sonra pH;

$pOH = -\log [OH^-] = 1{,}67 \times 10^{-6} \Rightarrow pOH = 5{,}78$

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 5{,}78 = 14$

$pH = 8{,}22$

bulunur. 50,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.7 (d)'de gösterilmektedir.

e. 50,10 mL NaOH eklendiğinde pH:

50,10 mL NaOH eklendiğinde, ortamdaki OH^- iyonu derişiminin biri eklenen kuvvetli baz (NaOH), diğeri formiyat ($HCOO^-$) iyonu olmak üzere iki kaynağı vardır. $[OH^-]$ derişimini bulmak için kuvvetli bazdan yararlanılır ve kuvvetli asidin, kuvvetli baz ile olan titrasyonundaki gibi hesaplama yapılır.

$$C_{NaOH} = \frac{\text{NaOH'in mmol sayısı} - \text{HCl'in mmol sayısı}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

$$C_{NaOH} = \frac{\left(50{,}10\ mL \times 0{,}1000\ M\right) - \left(50{,}00\ mL \times 0{,}1000\ M\right)}{\left(50{,}10 + 50{,}00\right)\ mL} = 9{,}99\times10^{-5}\ M$$

$[OH^-]$ derişimi;

$[OH^-] = C_{NaOH} = 9{,}99 \times 10^{-5}$ M

$pOH = -\log [OH^-] \Rightarrow -\log (9{,}99 \times 10^{-5})$

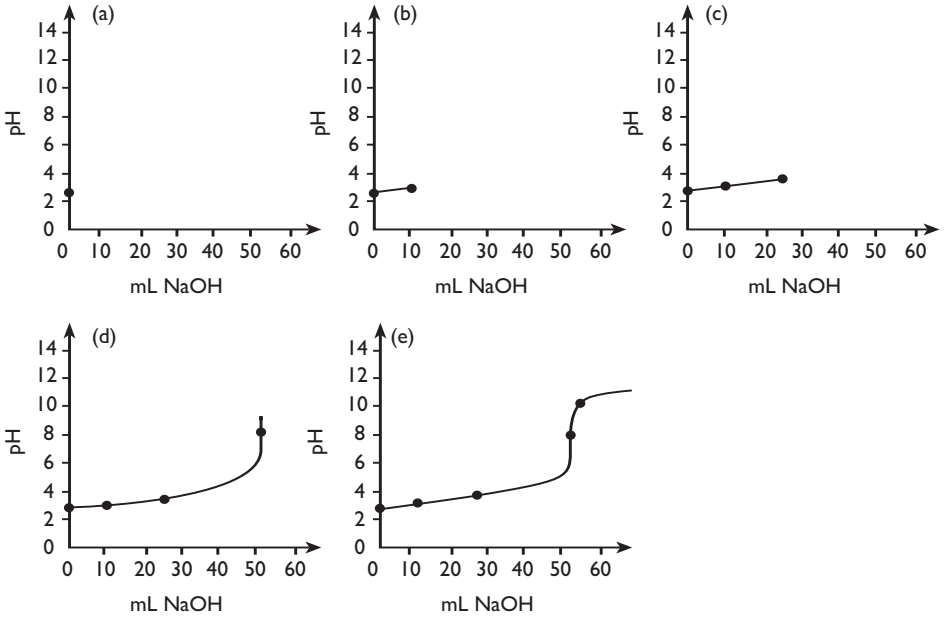
$pOH = 4{,}00$

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14{,}00 - 4{,}00$

$pH = 10{,}00$

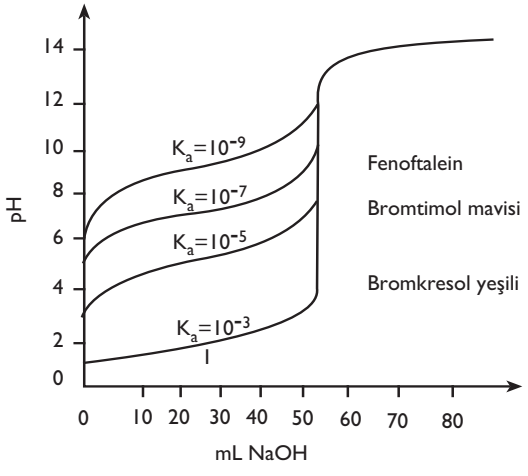
50,10 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü Şekil 7.7 (e)'de gösterilmektedir.

Şekil 7.7



50,00 mL 0,1000 M formik asidin, 0,1000 M NaOH ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi: (a) Hiç NaOH eklenmeden önceki titrasyon eğrisinin görünümü, (b) 10,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü, (c) 25,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü, (d) 50,00 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü (eşdeğerlik noktası), (e) 50,10 mL NaOH eklendiğinde titrasyon eğrisinin görünümü.

Şekil 7.8



50,00 mL 0,1000 M zayıf asit çözeltilerinin farklı K_a değerlerinde, 0,1000 M NaOH ile titrasyon eğrileri.

Şekil 7.8'de 50,00 mL 0,1000 M zayıf asit çözeltilerinin farklı K_a değerlerinde 0,1000 M NaOH ile titrasyon eğrileri gösterilmektedir. Dönüm noktasının keskinliği, K_a'nın azalması ile azalmaktadır. Genel olarak zayıf asitler, K_a değeri 10^{-6} veya daha büyük ise bir belirteç kullanılarak kolaylıkla titre edilebilir. Böyle bir titrasyon için bromkresol yeşili belirteci uygun değildir, çünkü bu belirteç ile dönüm noktası gözlenememektedir. Bromtimol mavisi de uygun değildir. En uygun olan belirteç fenolftaleindir, çünkü bu tür bir titrasyon için dönüm noktasının sonuna doğru bazik bölgede renk değiştiren bir belirteç tercih edilir.

SIRA SİZDE 6

Zayıf asidin kuvvetli baz ile titrasyonunda, eşdeğerlik noktasından sonra ortam pH'sının hesaplanması için niçin zayıf asidin konjuge bazı değil de, kuvvetli baz tercih edilir?

Zayıf bir bazın (Örneğin; CN^-) kuvvetli bir asit (Örneğin; HCl) ile titrasyonunda da zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonundaki eğriye benzer titrasyon eğrisi elde edilir, fakat eğrinin şekli zayıf asidin kuvvetli baz ile titrasyonunda elde edilenin tamamen tersidir.

SIRA SİZDE 7

50,00 mL 0,0500 M KCN çözeltisi 0,1000 M HCl ile titre ediliyor. Bu titrasyon için;
a. 0,00 mL,
b. 10,00 mL,
c. 25,00 mL,
***d. 26,00 mL asit eklenmesi*nden sonraki pH değerlerini hesaplayınız.**

Özet

AMAÇ 1 *Titrimetriyi ve titrimetri ile ilgili terimleri tanımlamak.*

Titrimetri, derişimi veya elektrik akımı bilinen bir çözeltinin analit ile tepkimeye giren miktarının ölçümüne dayanır. Titrimetri; volumetrik (hacim ölçümü), gravimetrik (kütle ölçümü) ve kulometrik (yük miktarı ölçümü) olmak üzere üç grupta incelenir. Bunların içinde en çok kullanılanı ise hacim ölçümüne dayanan volumetrik titrimetridir.

Volumetrik titrimetride; derişimi bilinen çözeltinin (titrant=standart, ayarlı çözelti), derişimi bilinmeyen fakat hacmi bilinen bir çözeltinin belirli (analit) hacmiyle tamamen tepkimeye girerek miktarının bulunması olayına titrasyon denir. Analit ile titrantın tepkimeye girmesine ise titre etmek denir.

Çözeltinin derişiminin tam olarak hesaplanması için yapılan işleme ayarlama denir. Ayarlama işleminde birincil (primer) veya ikincil standart maddeler kullanılır. Tepkimenin tam olarak bittiği noktanın belirlenebilmesi için standart çözelti analit çözeltisine damla damla eklenir.

AMAÇ 2 *Bir titrasyonda eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki farkı ifade etmek.*

Eklenen derişimi bilinen standart çözelti (titrant) miktarı, derişimi bilinmeyen analit çözeltisi miktarına eşit olduğunda titrasyonun eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olur. Bu nokta teorik bir noktadır. Bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanılan ve belirtecin renginin değişmesi gibi fiziksel bir değişimin deneysel olarak gözlendiği noktaya dönüm noktası denir. Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki hacim farkı titrasyon hatası olarak bilinir. İdeal bir titrasyonda eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası çakışır.

AMAÇ 3 *Belirteçleri (indikatörleri) tanımlamak ve sınıflandırmak.*

Bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını veya eşdeğerlik noktasına en yakın olan noktayı belirlemek için kullanılan maddelere belirteç (indikatör) denir. Belirteçlerin pek çok türü bilinmesine karşın, kullanım alanlarına göre en çok karşılaşılan belirteçler; asit-baz titrasyonları belirteçleri, çöktürme ve kompleksleştirme titrasyonları belirteçleri ve yükseltgenme-indirgenme titrasyonları belirteçleridir. Volumetrik titrimetride en çok kullanılan belirteç türü ise asit-baz titrasyonu belirteçleridir. Bunlar; aslen zayıf asit veya zayıf bazlar olup belirli pH aralıklarında renk değiştirirler.

AMAÇ 4 *Nötralleşme titrasyonunun genel prensiplerini ifade etmek.*

Volumetrik titrasyon işlemi ile asidik özellik gösteren bir maddenin tayinine asidimetri, bazik özellik gösteren bir maddenin tayinine ise alkalimetre denir. Asidimetri ve alkalimetrinin her ikisine birden asit-baz titrasyonu veya nötralleşme titrasyonu adı verilmektedir.

AMAÇ 5 *Bir kuvvetli asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunu veya bir zayıf asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunu yorumlamak.*

Kuvvetli bir asidin, kuvvetli bir baz ile titrasyonunda;

- Titrasyonun başlangıcında pH değeri çok küçüktür. Ortamda kuvvetli asit fazladır ve kuvvetli asit üzerinden pH hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktası yakınına kadar pH değişimi çok azdır. Ortamda hala kuvvetli asit fazladır ve pH yine aynı şekilde kuvvetli asit üzerinden hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktasında pH'daki değişim (belirtecin 1-2 damlası ile bile) çok fazladır (6 birim). Bu noktada nötralleşme gerçekleşir. Ortamın pH'sı suyun iyonlaşması dengesinden yararlanarak hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktasından sonra pH artışı yavaşlar. Ortam bazik olur ve ortamdaki kuvvetli baz kullanılarak pH hesaplanır.

Bir zayıf asidin, kuvvetli bir baz ile titrasyonunda ise;

- Titrasyonun başlangıcında pH değeri zayıf asidin derişimi ve K_a sabitinden yararlanarak ve zayıf asidin iyonlaşmasını bir denge tepkimesi gibi düşünerek hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktası yakınına kadar pH hesabında ortama eklenen kuvvetli baz ile zayıf asit ve onun konjuge bazının oluşturduğu tampon çözelti kullanılarak pH hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktasında iyonlaşabilen zayıf asidin tamamı konjuge bazı haline geçer ve konjuge bazın hidroliz tepkimesinden yararlanarak ortam pH'sı hesaplanır.
- Eşdeğerlik noktasından sonra ortam pH'sı kuvvetli baz aracılığı ile (kuvvetli asidin, kuvvetli bazla olan titrasyonunda olduğu gibi) hesaplanır.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdakilerden hangisi bir volumetrik analiz terimi **değildir?**

a. Titrasyon
b. Hapsetme
c. Titrant
d. Ayarlama
e. Standart çözelti

2. Aşağıdakilerden hangisi bir volumetrik titrimetri yöntemi **değildir?**

a. Nötralleşme
b. Çöktürme
c. Gravimetri
d. Kompleksleştirme
e. Yükseltgenme-indirgenme

3. Aşağıdakilerden hangisi asit-baz belirteçleri için yanlış bir ifadedir?

a. Aslen zayıf asittirler.
b. Belirli pH aralıklarında renk değiştirirler.
c. Renk değiştirme aralıkları yaklaşık 2 pH birimidir.
d. Aslen zayıf bazdırlar.
e. Çökelek oluştururlar.

4. Bir kuvvetli asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunda eşdeğerlik noktası pH'sı aşağıdakilerden hangisidir?

a. 1
b. 3
c. 5
d. 7
e. 9

5. Bir kuvvetli asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunda eşdeğerlik noktasından sonra ortamda fazla olan iyon aşağıdakilerden hangisidir?

a. H_3O^+
b. NO_3^-
c. OH^-
d. CH_3COO^-
e. $HCOO^-$

6. Aşağıdakilerden hangisi bir kuvvetli asidin, bir kuvvetli bazla titrasyonunda kullanılan maddelerden biri değildir?

a. NaOH
b. KOH
c. HNO_3
d. KOH
e. HCl

7. Bir kimyacı 15,00 mL 0,1000 M HCl çözeltisini 0,1000 M NaOH ile titre ediyor. Başlangıç, 10 mL NaOH eklendiğinde ve eşdeğerlik noktasındaki pH değerlerini aşağıdaki hangi üçlü doğru olarak vermektedir?

a. 1,00 - 1,70 - 7,00
b. 1,00 - 2,00 - 7,00
c. 2,00 - 2,20 - 8,00
d. 2,00 - 3,40 - 9,00
e. 2,00 - 3,70 - 7,00

8. Bir zayıf asidin, bir kuvvetli baz ile titrasyonunda eşdeğerlik noktasında ortam pH'sı aşağıdakilerden hangisidir?

a. pH<4
b. pH<6
c. pH<7
d. pH=7
e. pH>7

9. 18,00 mL 0,1000 M benzoik asit (C_6H_5COOH) çözeltisine 10,00 mL 0,1000 M NaOH eklendiğinde ortamın pH'sı aşağıdakilerden hangisi olur? (C_6H_5COOH için $K_a=6,28\times10^{-5}$)

a. 4,30
b. 4,60
c. 4,80
d. 5,70
e. 5,90

10. 25,5 g sodyum asetat (CH_3COONa)'ın yeterli hacimde 0,550 M asetik asit (CH_3COOH) ile karıştırılmasıyla hazırlanan 300,0 mL tampon çözeltinin pH'sı aşağıdakilerden hangisidir? (CH_3COOH için $K_a=1,80\times10^{-5}$ ve CH_3COONa'ın mol kütlesi 82,04 $g\,mol^{-1}$).

a. 2,82
b. 3,52
c. 4,08
d. 4,98
e. 5,02

Yaşamın içinden

Bu bölümde; nötralleşme titrasyonlarında kullanılan belirteçlerin günlük yaşantımızda karşılaştığımız bazı uygulamalarından bahsedilecektir.

1. Kırmızı Lahana Asit-Baz İndikatörü Olarak Kullanılabilir mi?

Kırmızı lahana, antosiyanin grubunda yer alan ve *"flavin"* olarak adlandırılan bir pigment (renk verici) molekülü içerir. Bu pigment elmada, erikte, mısırda ve üzümde bulunur ve suda kolaylıkla çözünür. Çok asidik çözeltide antosiyanin kırmızı renktedir. Nötral çözeltilerde ise eflatuni-sarı renge döner. Sonuç olarak, kırmızı lahana suyunda, antosiyanin pigmentlerinin renginin değişmesi, bir çözeltinin pH'sının belirlenmesinde kullanılabilir.

Kırmızı lahana farklı pH değerlerinde farklı renklere döner. Örneğin; pH=2'de kırmızı, pH=4'de eflatuni, pH=6'da mor, pH=8'de mavi, pH=10'da mavi-yeşil ve pH=12'de yeşilimsi-sarı renklerini oluşturur.

Kaynak: http://chemistry.about.com/library/weekly/aa012803a.htm

2. Mürekkep boyası nasıl yok edilir?

Mürekkep boyasının yok edilmesi, gerçekte mürekkebin su-bazlı asit-baz belirteci (pH_{ind}) şeklinde davranmasıyla açıklanabilir. Mürekkep hava ile etkileştiğinde renkliden, renksiz hale döner. En çok kullanılan mürekkep pH belirteçleri timolftalein (mavi) veya fenolftalein (kırmızı veya pembe)'dir. Bu belirteçler, havada asidik çözelti ile etkileşirlerse renkleri değişir. Mürekkeplerin renklerinin kaybolması için farklı belirteçler de kullanılabilir.

Mürekkep, suda gözenekli bir yüzeye püskürtüldüğünde, havadaki karbon dioksit (CO_2) ile tepkimeye girerek karbonik asidi (H_2CO_3) oluşturur. Daha sonra oluşan karbonik asit, sodyum hidroksit (NaOH) ile *nötralleşme tepkimesi* vererek sodyum karbonatı (Na_2CO_3) oluşturur. Baz ile karbonik asidin nötralleşmesi, belirtecin renginin değişmesine yol açmakta ve sonuçta da mürekkebin rengi, görünmez olmaktadır.

$$2NaOH + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Kaynak: http://chemistry.about.com/od/demonstrationsexperiments/ss/disappearink.htm

Yukarıda değinilen iki örnek, asit-baz titrasyonları konusuyla yaşamımızın her alanında her an karşılaşabileceğimizi göstermektedir.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. b	Yanıtınız yanlış ise, "Temel Kavramlar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. c	Yanıtınız yanlış ise, "Temel Kavramlar" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. e	Yanıtınız yanlış ise, "Belirteçler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. d	Yanıtınız yanlış ise, "Kuvvetli Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. c	Yanıtınız yanlış ise, "Kuvvetli Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. c	Yanıtınız yanlış ise, "Kuvvetli Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. a	Yanıtınız yanlış ise, "Kuvvetli Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. e	Yanıtınız yanlış ise, "Zayıf Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. a	Yanıtınız yanlış ise, "Zayıf Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. e	Yanıtınız yanlış ise, "Zayıf Bir Asidin, Kuvvetli Bir Baz ile Titrasyonu" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Eşdeğerlik noktası; derişimi bilinen standart çözelti miktarının, derişimi bilinmeyen analit miktarına eşit olduğu ve tepkimenin tamamlandığının fiziksel bir değişimle gözlenemediği teorik bir noktadır. *Dönüm noktası* ise bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanılan ve belirtecin renginin değişmesi gibi fiziksel bir değişimin gözlendiği noktadır.

Sıra Sizde 2

$$Na_2CO_3\text{'ın miktarı} = V_{\text{çözelti}} \times C_{Na_2CO_3} \ (\text{mol L}^{-1})$$

$$Na_2CO_3\text{'ın miktarı} = 2{,}00\ \text{L} \times \frac{0{,}100\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{\text{L}}$$

$$= 0{,}200\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

$$Na_2CO_3\text{'ın kütlesi} = 0{,}200 \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{105{,}99 \text{ g } Na_2CO_3}{\text{mol } Na_2CO_3}$$
$$= 21{,}20 \text{ g } Na_2CO_3$$

Na_2CO_3 çözeltisini hazırlamak için önce, 21,20 g Na_2CO_3 bir balon joje içinde az miktarda saf su ile çözülür. Daha sonra tam 2,00 L'ye seyreltilerek istenen çözelti hazırlanmış olur.

Sıra Sizde 3

Asit iyonlaşma sabiti 1×10^{-4} (pK_a=4) olan bir belirteç, pH=3-5 aralığında renk değiştirir ve dönüm noktası oluşturur.

Sıra Sizde 4

Nötralleşme titrasyonlarında kullanılan standart çözeltilerin, kuvvetli asit veya kuvvetli baz olması istenir, çünkü bunların çözeltileri analit ile tamamen tepkimeye girer ve bu yüzden de dönüm noktaları daha keskindir. Diğer taraftan zayıf asit veya zayıf bazların standart çözeltileri analit ile tamamen tepkimeye giremez ve bu nedenle de bunlar hiç bir zaman standart çözelti olarak kullanılmazlar.

Sıra Sizde 5

a. 19,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

Eşdeğerlik noktası öncesidir ve ortamda fazla olan NaOH'dir. 19,00 mL kuvvetli asit (HCl) eklendiğinde, bazın bir kısmı nötralleşir, aynı zamanda seyrelme olur ve bütün bunların doğal bir sonucu olarak da $[OH^-]$ derişimi azalır. Bu nedenle NaOH'in analitik derişimi;

olarak hesaplanır. Buradan $[H_3O^+]$;

$$\left[OH^-\right] = C_{NaOH} = \frac{\text{NaOH'in mmol sayısı}_{(\text{başlangıç})} - \text{HCl'in mmol sayısı}_{(\text{eklenen})}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

$$\left[OH^-\right] = \frac{\left(20{,}00 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ M}\right) - \left(19{,}00 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ M}\right)}{\left(20{,}00 + 19{,}00\right) \text{ mL}}$$
$$= 2{,}56\times10^{-3} \text{ M}$$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_{su}}{\left[OH^-\right]} = \frac{1{,}00\times10^{-14}}{2{,}56\times10^{-3}}$$
$$\left[H_3O^+\right] = 3{,}91\times10^{-12} \text{ M}$$

pH = -log $[H_3O^+]$

pH = -log $(3{,}91\times10^{-12}) \Rightarrow$ pH = 11,41 bulunur.

b. 20,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

Baz ve asidin mmol sayıları;

mmol NaOH = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

mmol HCl = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

birbirine eşittir. Bu nokta eşdeğerlik noktasıdır. Eşdeğerlik noktasında ne HCl ne de NaOH ortamda bulunur. Bu nedenle hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları derişimleri birbirine eşittir. Ortamda sadece H_2O vardır ve suyun hidrolizi dikkate alınır.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

$[H_3O^+] \cong [OH^-] \Rightarrow K_{su} = [H_3O^+]^2$ bulunur. Buradan pH değeri;

$$\left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_{su}} \Rightarrow \left[H_3O^+\right] = \sqrt{1{,}00\times10^{-14}}$$
$$\left[H_3O^+\right] = 1{,}00\times10^{-7} \text{ M}$$

pH = -log $[H_3O^+]$

pH = -log $(1{,}00\times10^{-7}) \Rightarrow$ pH = 7,00

olarak hesaplanır.

c. 21,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

Baz ve asidin mmol sayıları;

mmol NaOH = 20,00 mL × 0,1000 M = 2,000 mmol

mmol HCl = 21,00 mL × 0,1000 M = 2,100 mmol

şeklinde hesaplanır. Buna göre eşdeğerlik noktası geçilmiştir ve eşdeğerlik noktasından sonra ortamda fazla olan kuvvetli baz değil, kuvvetli asittir. Bu nedenle önce kuvvetli asidin analitik derişimi hesaplanır, daha sonrada pH hesaplanır.

$$\left[H_3O^+\right] = C_{HCl} = \frac{\text{HCl'in mmol sayısı} - \text{NaOH'in mmol sayısı}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

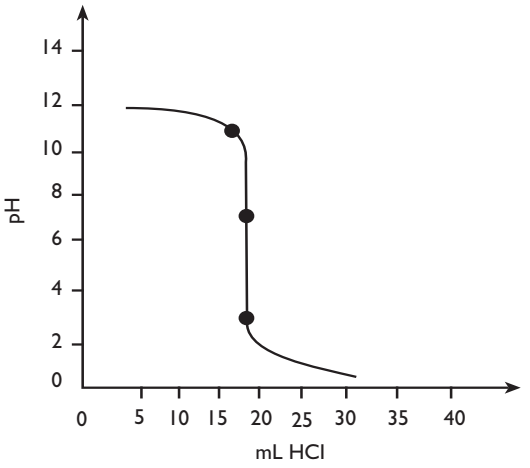
$$\left[H_3O^+\right] = \frac{\left(21{,}00 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ M}\right) - \left(20{,}00 \text{ mL} \times 0{,}1000 \text{ M}\right)}{\left(21{,}00 + 20{,}00\right) \text{ mL}}$$
$$= 2{,}44\times10^{-3} \text{ M}$$

$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow -\log (2{,}44 \times 10^{-3})$

pH = 2,61

20,00 mL 0,1000 M NaOH'in, 0,1000 M HCl ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi Şekil 7.9'da gösterilmektedir.

Sıra Sizde 6



Şekil 7.9. 20,00 mL 0,1000 M NaOH'in 0,1000 M HCl ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi.

Zayıf asidin kuvvetli baz ile titrasyonunda, eşdeğerlik noktasından sonra ortam pH'sının hesaplanması için zayıf asidin konjuge bazı değil de, kuvvetli baz tercih edilir. Ortamda fazla miktarda kuvvetli baz bulunduğu için, zayıf asidin konjuge bazının hidrolizi engellenir ve buradan gelen hidroksit (OH^-) iyonu katkısı azalır. Bundan dolayı da hesaplamada sadece kuvvetli bazdan gelen hidroksit (OH^-) iyonu dikkate alınır.

Sıra Sizde 7

KCN tuz olduğu için suda tamamen iyonlaşır.

$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$

a. 0,00 mL HCl eklendiğinde pH:

Ortam pH'sı;

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

dengesi dikkate alınarak hesaplanır.

$$K_b = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]} \Rightarrow K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1{,}00\times10^{-14}}{6{,}20\times10^{-10}} = 1{,}61\times10^{-5}$$

$[OH^-] \cong [HCN]$ ve $[CN^-] = C_{KCN} - [OH^-] \cong C_{KCN} = 0{,}0500$ M

Bu veriler iyonlaşma sabiti eşitliğinde yerine konulursa;

$$1{,}61\times10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}0500} \Rightarrow [OH^-] = 8{,}97\times10^{-4}\ \text{M}$$

elde edilir. Buradan pOH;

$pOH = -\log [OH^-] = -\log (8{,}97 \times 10^{-4}) \Rightarrow pOH = 3{,}05$

bulunur. Ortam pH'sı;

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - 3{,}05$

pH = 10,95

olarak hesaplanır.

b. 10,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

Ortamda CN^-/HCN tamponu oluşur. Önce tamponun bileşenlerinin derişimleri hesaplanır ve sonra bu değerler HCN'ün iyonlaşma sabiti eşitliğinde yerine konulur ve

şeklinde $[H_3O^+]$ derişimi hesaplanır. Buradan pH;

$$C_{KCN} = [CN^-] = \frac{(50{,}00\ \text{mL} \times 0{,}0500\ \text{M}) - (10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M})}{(50{,}00 + 10{,}00)\ \text{mL}} = \frac{1{,}500}{60{,}00}\ \text{M}$$

$$C_{HCN} = \frac{10{,}00\ \text{mL} \times 0{,}1000\ \text{M}}{(50{,}00 + 10{,}00)\ \text{mL}} = \frac{1{,}000}{60{,}00}\ \text{M}$$

$$K_a = \frac{[CN^-]\,[H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow 6{,}20\times10^{-10} = \frac{\left(1{,}500/60\right)[H_3O^+]}{\left(1{,}000/60\right)}$$

$$[H_3O^+] = 4{,}13\times10^{-10}\ \text{M}$$

$pH = -\log [H_3O^+]$

$pH = -\log (4{,}13 \times 10^{-10}) \Rightarrow pH = 9{,}38$

bulunur.

c. 25,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

25,00 mL kuvvetli asit eklendiğinde dönüm noktasına ulaşılır. Bu durumda ortamda en fazla olan bileşen HCN yani CN^-'ün konjuge asididir. HCN'ün iyonlaşmasından yararlanarak pH hesabına geçilir.

$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$

$$C_{HCN} = \frac{25{,}00\ mL \times 0{,}1000\ M}{(50{,}00 + 25{,}00)\ mL} = 0{,}03333\ M$$

$[CN^-] \cong [H_3O^+]$ ve $[HCN] \cong C_{HCN}$'dür. Hesaplanan C_{HCN}'ün sayısal değeri asidin iyonlaşma dengesinde yerine konulursa;

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HCN}} \Rightarrow 6{,}20\times10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}03333}$$

$$[H_3O^+] = 4{,}55\times10^{-6}\ M$$

elde edilir. Buradan pH;

$pH = -\log [H_3O^+]$

$pH = -\log (4{,}55 \times 10^{-6}) \Rightarrow pH = 5{,}34$

bulunur.

d. 26,00 mL HCl (titrant) eklendiğinde pH:

Bu noktada ortama eklenen kuvvetli asit fazla olduğu için, HCN'ün iyonlaşmasını engeller ve bu iyonlaşmadan gelecek olan $[H_3O^+]$ derişimi katkısını ihmal edilebilecek kadar düşürür. Ortam pH'sı kuvvetli asit üzerinden hesaplanır.

Baz ve asidin mmol sayıları;

mmol CN^- = 50,00 mL × 0,0500 M = 2,500 mmol

mmol HCl = 26,00 mL × 0,1000 M = 2,600 mmol

şeklinde hesaplanır. Buna göre eşdeğerlik noktası geçilmiştir ve eşdeğerlik noktasından sonra ortamda fazla olan kuvvetli baz değil, kuvvetli asittir. Bu nedenle önce kuvvetli asidin analitik derişimi hesaplanır, sonrada pH hesaplanır.

$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow -\log (1{,}32\times10^{-3})$

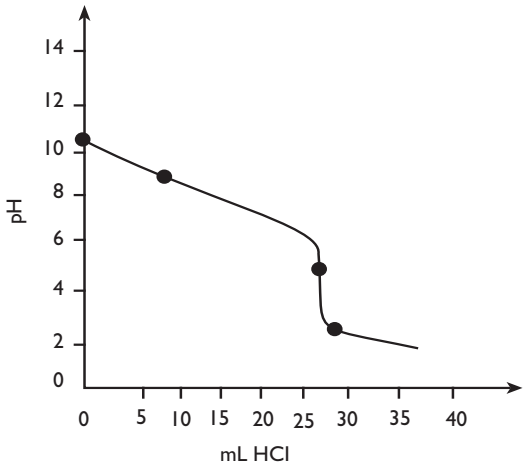
$$[H_3O^+] = C_{HCl} = \frac{\text{HCl'in mmol sayısı} - CN^-\text{'in mmol sayısı}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi (mL)}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{(26{,}00\ mL \times 0{,}1000\ M) - (50{,}00\ mL \times 0{,}0500\ M)}{(26{,}00 + 50{,}00)\ mL}$$

$$= 1{,}32\times10^{-3}\ M$$

pH = 2,88

50,00 mL 0,0500 M KOH'in 0,1000 M HCl ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi Şekil 7.10'da gösterilmektedir.



Şekil 7.10. 50,00 mL 0,0500 M KCN'in 0,1000 M HCl ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi.

Yararlanılan ve Başvurulabilecek Kaynaklar

Christian, G.D. (1994). **Analytical Chemistry (5th ed.)**. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Harris, D.C. (1994). **Quantitative Chemical Analysis.** *Analitik Kimya* (Çev. Ed.: G. Somer). Ankara: Gazi Büro Kitabevi.

Kellner, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcárcel, M. ve Widmer, H.M. (2004). **Analytical Chemistry-A Modern Approach to Analytical Science (2nd ed.).** Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co.

Pietrzyk, D.J. ve Frank, C.W. (1979). **Analytical Chemistry (2nd ed.).** New York: Academic Press, Inc.

Schwedt, G. (1999). **The Essential Guide to Analytical Chemistry (2nd ed.).** Çev.: B. Haderlie. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J. (1999). ***Fundamentals of Analytical Chemistry* (7th ed.).*** ***Analitik Kimya Temelleri*** (Çev. Editörleri: E. Kılıç ve F. Köseoğlu). Ankara: Bilim Yayıncılık.

http://atlas.cc.itu.edu.tr/~ozcanm/kim/asitbaz1.htm, Erişim Tarihi: 18/05/2009.

http://tr.wikipedia.org/wiki/Volumetri, Erişim Tarihi: 18/05/2009.

http://pls.atu.edu/physci/chemistry/people/anwar/Course/Chem%203245/Chapter%2016.ppt, Erişim Tarihi: 18/05/2009.

http://www.vigoschools.org/~mmc3/c1%20lecture/Chemistry%201-2/Lecture%20Notes/Unit%205%20-%20Acids%20and%20Titration/L3%20-%20Acid-Base%20Reactions%20and%20Titration.pdf, Erişim Tarihi: 18/05/2009.

8

Amaçlarımız

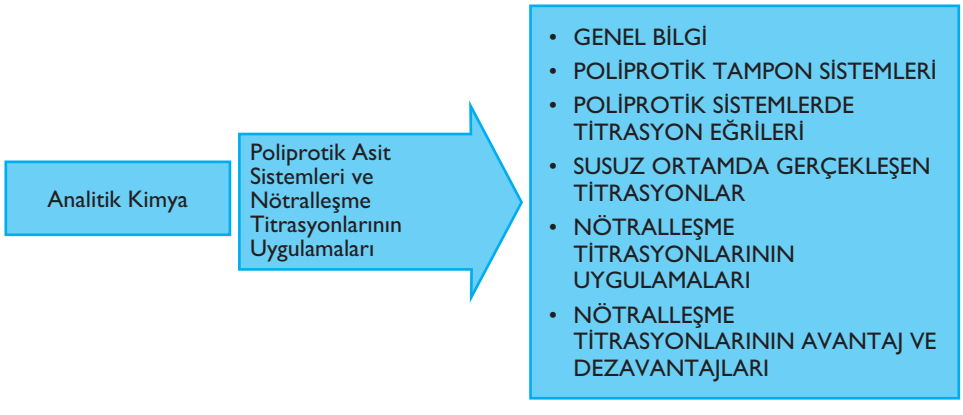
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Poliprotik ve monoprotik asit-baz sistemleri arasındaki farklılığı yorumlayabilecek,
- Poliprotik sistemlerde pH hesabı yaparak titrasyon eğrilerini oluşturabilecek,
- Susuz ortamda gerçekleşen titrasyonlar hakkında bilgi sahibi olacak,
- Kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerini tartışabilecek ve kantitatif hesaplamaları gerçekleştirebilecek,
- Titrimetrik analiz yönteminin avantaj ve dezavantajlarını karşılaştırarak aralarındaki farkı işlem boyutu, doğruluk, kesinlik, duyarlılık, seçicilik, zaman, fiyat ve cihaz gereksinimi açısından açıklayabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Poliprotik asit
- Seviyeleme etkisi
- Farklandırma etkisi
- Asidite
- Alkalinite
- Kjeldahl yöntemi

İçerik Haritası



Poliprotik Asit Sistemleri ve Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları

GENEL BİLGİ

İki veya daha fazla asidik veya bazik fonksiyonel grup içeren asit ve bazlar; **poliprotik asit** (H_3PO_4, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$,....) ve poliprotik baz (CO_3^{2-}, PO_4^{3-},...) olarak adlandırılır. Monoprotik asitlerin bir proton verebilme özelliğine karşın poliprotik asitler iki veya daha fazla proton verebilirler. Aynı şekilde monoprotik bazlar bir proton kabul ederken poliprotik bazlar iki veya daha fazla proton kabul ederler. Poliprotik asitlere örnek olarak triprotik bir asit olan arsenik asit (H_3AsO_4) verilebilir. Bu asidin su ile reaksiyonu sonucunda üç ayrı iyonlaşma basamağı gözlenir. Dolayısıyla aşağıda verilen tepkimeler gereği üç ayrı ayrışma sabiti bulunmaktadır.

Poliprotik asit: İki veya daha fazla asidik fonksiyonel grup içeren asitlerdir.

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2AsO_4^- \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 5{,}8 \times 10^{-3} \qquad (8.1)$$

$$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HAsO_4^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\,[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 1{,}1 \times 10^{-7} \qquad (8.2)$$

$$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AsO_4^{3-} \quad K_{a3} = \frac{[H_3O^+]\,[AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 3{,}2 \times 10^{-12} \qquad (8.3)$$

K_a değerlerine bakıldığında $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ olduğu görülmektedir. Bu durum üçüncü iyonlaşmanın çok çok az miktarda gerçekleşeceğini göstermektedir.

Fosforik asidin (H_3PO_4) kaç ayrışma sabiti vardır?

SIRA SİZDE 1

POLİPROTİK TAMPON SİSTEMLERİ

Diprotik bir asit (H_2A) kullanılarak H_2A + HA^- veya HA^- + A^{2-} olacak şekilde iki çeşit tampon çözelti hazırlanabilir. Genellikle ikinci iyonlaşma sabiti birinci iyonlaşma sabitinden küçük olduğundan ikinci tür tampon çözelti için pH daha yüksektir. Poliprotik asit kullanarak hazırlanan tampon çözeltiler için istenilen pH doğrultusunda çoğunlukla bir denge yeterli olmaktadır.

ÖRNEK

Derişimi 1,5 M olan H_3AsO_4 ile derişimi 1,0 M olan KH_2AsO_4'ın karıştırılmasıyla hazırlanan tampon çözeltisinin hidronyum iyon derişimini hesaplayınız.

Bu çözeltide ana bileşenler H_3AsO_4 ve $H_2AsO_4^-$ olduğu için aşağıda verilen tepkime göz önüne alınacak ve $[H_3AsO_4]$ ve $[H_2AsO_4^-]$ derişimlerinin, $[HAsO_4^{2-}]$ ve $[AsO_4^{3-}]$ derişimlerinden daha büyük olduğu varsayımıyla işlemler gerçekleştirilecektir.

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2AsO_4^- \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 5{,}8 \times 10^{-3}$$

Buna göre;

$$[H_3AsO_4] = 1{,}5\ M = C_{H_3AsO_4}$$

$$[H_2AsO_4^-] = 1{,}0\ M = C_{H_2AsO_4^-}$$

olarak kabul edilir ve K_{a1} denge eşitliğinde yerine koyulur.

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,(1{,}0)}{(1{,}5)} = 5{,}8 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 8{,}7 \times 10^{-3}\ M$$

Yapılan varsayımın doğruluğunu ispat etmek için K_{a2} denge eşitliğinde (8.2) değerler yerlerine koyulur:

$$K_{a2} = \frac{(8{,}7 \times 10^{-3})\,[HAsO_4^{2-}]}{(1{,}0)} = 1{,}1 \times 10^{-7}$$

$$[HAsO_4^{2-}] = 1{,}26 \times 10^{-5}\ M$$

Gerçekten de $[HAsO_4^{2-}]$ = 1,26 x 10^{-5} M derişimi, $[H_3AsO_4]$ = 1,5 M ve $[H_2AsO_4^-]$ = 1,0 M derişimlerinden çok küçüktür. Bu da varsayımın geçerliliğini ispatlamaktadır.

SIRA SİZDE 2

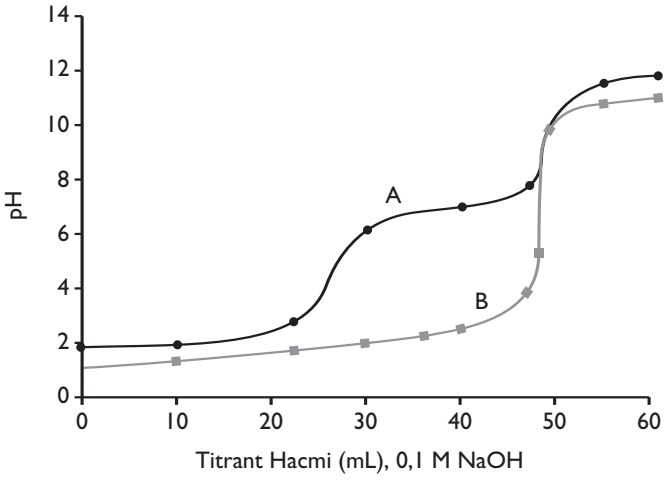
Fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak ne tür tampon çözeltiler hazırlanabilir?

POLİPROTİK SİSTEMLERDE TİTRASYON EĞRİLERİ

İki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren asit veya baz sistemlerinde K_1/K_2 oranı 10^3 veya daha büyükse dönüm noktalarının rahatlıkla gözlenebileceği titrasyon eğrileri üretilebilir. K_{a1}/K_{a2} oranları 10^3'ün üzerinde olan ve iki dönüm noktası gözlenebilen bir diprotik asidin (H_2A) titrasyon eğrisi çizilirken başlangıç noktasında tek bir monoprotik asit varmış gibi hesap yapılır. Başlangıç noktasından sonra ortamda $H_2A + HA^-$ tamponu ve yine aynı şekilde birinci dönüm noktasından sonra ise $HA^- + A^{2-}$ tamponu oluşur. Birinci dönüm noktasında tüm H_2A'nın HA^-'ya ve ikinci dönüm noktasında ise tüm HA^-'nın A^{2-}'ye dönüştüğü düşünülerek işlem yapılır.

Daha önce sözü edilen triprotik bir asit olan H_3AsO_4 için K_{a1}/K_{a2} ve K_{a2}/K_{a3} oranları 10^3'den büyüktür. Bu nedenle belirgin iki dönüm noktası gözlenecektir (Şekil 8.1). Fakat K_{a3} değerinden de anlaşılacağı gibi H_3AsO_4'ün üçüncü basamaktaki proton ayrışması çok çok az miktardadır. Bu nedenle üçüncü dönüm noktası pratik olarak gözlenememektedir. 0,100 M H_3AsO_4'ün 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi (Şekil 8.1-A) çizildiğinde de üçüncü dönüm noktasının gözlenemediği görülmektedir. Diprotik bir asit olan H_2SO_4'ün titrasyon eğrisi (Şekil 8.2-B) incelendiğinde ise tek dönüm noktası elde edilmektedir. İki ayrışma basamağına sahip bu asit için iki dönüm noktası beklenirken tek dönüm noktası gözlemlemenin nedeni birinci ayrışma basamağında tam olarak iyonlaşırken (yani kuvvetli bir asit gibi davranırken) ikinci iyonlaşmanın da büyük bir oranda (K_{a2} = 1,02 x 10^{-2}) gerçekleşmesidir. Bu iki ayrışmanın K_a değerleri birbirine yakın olduğundan tek bir dönüm noktası gözlenmektedir.

Şekil 8.1



A. *0,100 M H_3AsO_4 ve*
B. *0,100 M H_2SO_4 için titrasyon eğrileri*

Poliprotik asitlerde titrasyon eğrisinin nasıl çizileceği konusunda bir örnek aşağıda verilmektedir.

ÖRNEK

25,00 mL 0,100 M'lık sülforoz asidin (H_2SO_3) 0,100 M'lık sodyum hidroksit (NaOH) ile titrasyonu sonucu oluşan titrasyon eğrisini çiziniz.

$$M_{asit}V_{asit} = M_{baz}V_{baz} \text{ denkliğinden } V_{baz} = \frac{M_{asit}V_{asit}}{M_{baz}} = \frac{(0,100)(25,00)}{0,100}$$

$$V_{baz} = 25,00 \text{ mL olarak bulunur.}$$

Bu sonuç 25,00 mL NaOH eklendiği zaman eşdeğerlik noktasına ulaşılacağı anlamını taşır.

Sülfüroz asidin iki protonu iyonlaşacağından iki basamaklı bir iyonlaşma tepkimesi yazılacaktır:

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+]\,[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1{,}23 \times 10^{-2}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\,[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6{,}6 \times 10^{-8}$$

K_{a1} / K_{a2} oranı 10^3'den büyük olduğu için iki dönüm noktası da pratik olarak gözlenecektir.

Başlangıç Noktası (V_{NaOH} = 0,00 mL):

Sadece birinci iyonlaşma etkili olacağından;

$[H_3O^+] = [HSO_3^-]$

Kütle denkliği; $C_{H_2SO_3} \approx 0{,}100 = [H_2SO_3] + [HSO_3^-]$

$$[H_2SO_3] = 0{,}100 - [HSO_3^-] = 0{,}100 - [H_3O^+]$$

Bu eşitlik K_{a1}'de yerine koyulursa;

$$K_{a1} = 1{,}23 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100 - [H_3O^+]}$$

$[H_3O^+]^2 + 1{,}23 \times 10^{-2}\,[H_3O^+] - 1{,}23 \times 10^{-3} = 0$

$[H_3O^+] = 2{,}94 \times 10^{-2}$ M

$pH = -\log [H_3O^+] = 1{,}53$

Birinci Tampon Bölgesi (V_{NaOH} = 10,00 mL)

Birinci dönüm noktasından önce NaOH standart çözeltisi eklenmesiyle birlikte zayıf asit H_2SO_3 ve onun konjuge bazı olan HSO_3^-'den oluşan bir tampon çözelti elde edilir. HSO_3^-'ün SO_3^{2-} oluşturarak iyonlaşması ihmal edilir, yani;

$$[H_3O^+] \ll c_{H_2SO_3} \quad \text{veya} \quad [H_3O^+] \ll c_{HSO_3^-}$$

varsayımı kabul edilerek işlem devam ettirilir.

$$C_{H_2SO_3} = [H_2SO_3] = \frac{(25{,}00 \times 0{,}100) - (10{,}00 \times 0{,}100)}{25{,}00 + 10{,}00}$$

$$C_{H_2SO_3} = 4{,}28 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{HSO_3^-} = [HSO_3^-] = \frac{10{,}00 \times 0{,}100}{25{,}00 + 10{,}00} = 2{,}86 \times 10^{-2} \text{ M}$$

olarak bulunur.

Elde edilen bu sonuçlar K_{a1}'de yerine koyulursa;

$$K_{a1} = 1{,}23 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]\,(2{,}86 \times 10^{-2})}{(4{,}28 \times 10^{-2})}$$

$[H_3O^+] = 1{,}84 \times 10^{-2}$ M olarak bulunur.

Elde edilen H_2SO_3 ($4{,}28 \times 10^{-2}$), HSO_3^- ($2{,}86 \times 10^{-2}$) ve H_3O^+ ($1{,}84 \times 10^{-2}$) değerleri göz önüne alındığında, $[H_3O^+] \ll C_{H_2SO_3}$ ve $[H_3O^+] \ll C_{HSO_3^-}$ varsayımlarının geçersiz olduğu ve böylesi bir varsayım olmaksızın sonuca ulaşmak gerektiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle;

$[HSO_3^-] = 2{,}86 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [\cancel{OH^-}]$

$[H_2SO_3] = 4{,}28 \times 10^{-2} - [H_3O^+] + [\cancel{OH^-}]$

Çözelti asidik bir çözelti olduğundan OH^- iyon derişiminin çok küçük olduğu varsayımı yapılabilir. Yukarıda verilen eşitlikler tekrar K_{a1} eşitliğinde yerine koyulursa;

$$K_{a1} = 1{,}23 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]\,(2{,}86 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{(4{,}28 \times 10^{-2} - [H_3O^+])}$$

$[H_3O^+]^2 + 4{,}09 \times 10^{-2}\,[H_3O^+] - 5{,}26 \times 10^{-4} = 0$

$[H_3O^+] = 1{,}03 \times 10^{-2}$ M

$pH = -\log [H_3O^+] = 1{,}99$

olarak bulunur. Dönüm noktasına kadar olan diğer noktalardaki pH değeri de aynı şekilde hesaplanır.

Birinci Eşdeğerlik Noktası (V_{NaOH} = 25,00 mL)

Birinci eşdeğerlik noktasında tüm H_2SO_3'ün HSO_3^-'ye dönüştüğü kabul edilir.

$$[HSO_3^-] = \frac{25{,}00 \times 0{,}100}{25{,}00 + 25{,}00} = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

Bu noktada hidronyum iyon derişimini hesaplayabilmek için yük denkliği ve kütle denkliğinin göz önüne alınması gerekir:

K.D. $C_{NaHSO_3} = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$

Y.D. $[Na^+] + [H_3O^+] = [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [OH^-]$

Sodyum iyon derişimi molar analitik derişime eşit olduğundan Y.D. tekrar aşağıdaki gibi düzenlenir:

Y.D. $C_{NaHSO_3} + [H_3O^+] = [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [OH^-]$

K.D eşitliği Y.D. eşitliğinden çıkarıldığında;

Y.D. $C_{NaHSO_3} + [H_3O^+] = [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [OH^-]$

K.D. $C_{NaHSO_3} = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$

$[H_3O^+] = [SO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2SO_3]$ eşitliği elde edilir.

Yukarıdaki eşitlikte tüm denge ifadeleri yerine koyulup;

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}\,[HSO_3^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+]\,[HSO_3^-]}{K_{a1}}$$

Her iki tarafta $[H_3O^+]$ ifadesiyle çarpılırsa,

$$[H_3O^+]^2 = K_{a2}\,[HSO_3^-] + K_{su} - \frac{[H_3O^+]^2\,[HSO_3^-]}{K_{a1}}$$ elde edilir.

İfade yeniden düzenlenirse;

$$[H_3O^+]^2 + \frac{[H_3O^+]^2\,[HSO_3^-]}{K_{a1}} = K_{a2}\,[HSO_3^-] + K_{su}$$

$$[H_3O^+]^2 \left(1 + \frac{[HSO_3^-]}{K_{a1}}\right) = K_{a2}\,[HSO_3^-] + K_{su}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}\,[HSO_3^-] + K_{su}}{1 + \frac{[HSO_3^-]}{K_{a1}}}}$$

$$[HSO_3^-] = \approx C_{NaHSO_3}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}\,C_{NaHSO_3} + K_{su}}{1 + \frac{C_{NaHSO_3}}{K_{a1}}}}$$

$(K_{a2} \text{ x } C_{NaHSO_3})$ çarpımının K_{su} değerinden büyük, ama $\frac{C_{NaHSO_3}}{K_{a1}}$ değerinin 1'den çok büyük olmadığı görülür. Bu nedenle K_{su} ihmal edilebilir;

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(6{,}6 \text{ x } 10^{-8})\,(5{,}00 \text{ x } 10^{-2})}{1 + \frac{5{,}00 \text{ x } 10^{-2}}{1{,}23 \text{ x } 10^{-2}}}}$$

$[H_3O^+] = 2{,}55 \text{ x } 10^{-5}$ M $\rightarrow$ pH = -log(2,55 x 10^{-5}) = 4,59

Eğer $\frac{C_{NaHSO_3}}{K_{a1}}$ değeri de 1'den büyükse iki ihmal de gerçekleştirilebilir.

İkinci Tampon Bölgesi (V_{NaOH} = 30,00 mL)

İkinci dönüm noktasından önce NaOH eklenmesiyle birlikte HSO_3^- ve SO_3^{2-} tamponu oluşur.

$$[HSO_3^-] = \frac{(25{,}00 \times 0{,}100) - (30{,}00 - 25{,}00)(0{,}100)}{25{,}00 + 30{,}00} = 3{,}6 \times 10^{-2}\ M$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{(30{,}00 - 25{,}00) \times 0{,}100}{25{,}00 + 30{,}00} = 9{,}09 \times 10^{-3}\ M$$

HSO_3^-'ün H_2O ile vereceği reaksiyonun ihmal edilebileceği varsayımıyla yukarıda elde edilen değerler K_{a2}'de yerine koyulur.

$$K_{a2} = 6{,}6 \times 10^{-8} = \frac{[H_3O^+]\,(9{,}9 \times 10^{-3})}{(3{,}6 \times 10^{-2})}$$

$[H_3O^+] = 2{,}40 \times 10^{-7}$ M $\rightarrow$ pH = 6,62

İkinci Eşdeğerlik Noktası (V_{NaOH} = 50,00 mL)

İkinci eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında tüm HSO_3^-'ün SO_3^{2-}'e dönüştüğü kabul edilir. Bu nedenle;

$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HSO_3$ tepkimesini göz önüne almak gerekir.

$$K_{b1} = \frac{K_{su}}{K_{a2}} = 1{,}52 \times 10^{-7} = \frac{[OH^-]\,[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{(50{,}00 \times 0{,}100) - (25{,}00 \times 0{,}100)}{25{,}00 + 50{,}00} = 0{,}033\ M$$

Yukarıda verilen tepkime gereğince;

$[OH^-] = [HSO_3^-]$

$[HSO_3^-] = 0{,}033 - [OH^-]$

$0{,}033 >> [OH^-]$ varsayımından hareketle

$$K_{b1} = 1{,}52 \times 10^{-7} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}033}$$

$[OH^-] = 7{,}08 \times 10^{-5}$ M $\rightarrow$ pOH = 4,15

pK_{su} = pH + pOH $\rightarrow$ pH = pK_{su} - pOH = 14,00 - 4,15 = 9,85 olarak bulunur.

İkinci Eşdeğerlik Noktası Sonrası (V_{NaOH} = 51,00 mL)

İkinci eşdeğerlik noktasından sonra eklenen fazla NaOH ortamda baskın hale geçer ve SO_3^{2-}'nin iyonlaşmasını engeller. Bu nedenle pH eklenen fazla NaOH miktarından hesaplanır.

$$[OH^-] = \frac{1{,}00 \times 0{,}100}{25{,}00 + 51{,}00} = 1{,}32 \times 10^{-3}\ M \rightarrow pOH = 2{,}88$$

$$pK_{su} = pH + pOH \rightarrow pH = pK_{su} - pOH = 14{,}00 - 2{,}88 = 11{,}12$$

SIRA SİZDE 3

H_3PO_4'in NaOH ile titrasyonunda kaç dönüm noktası gözlenir?

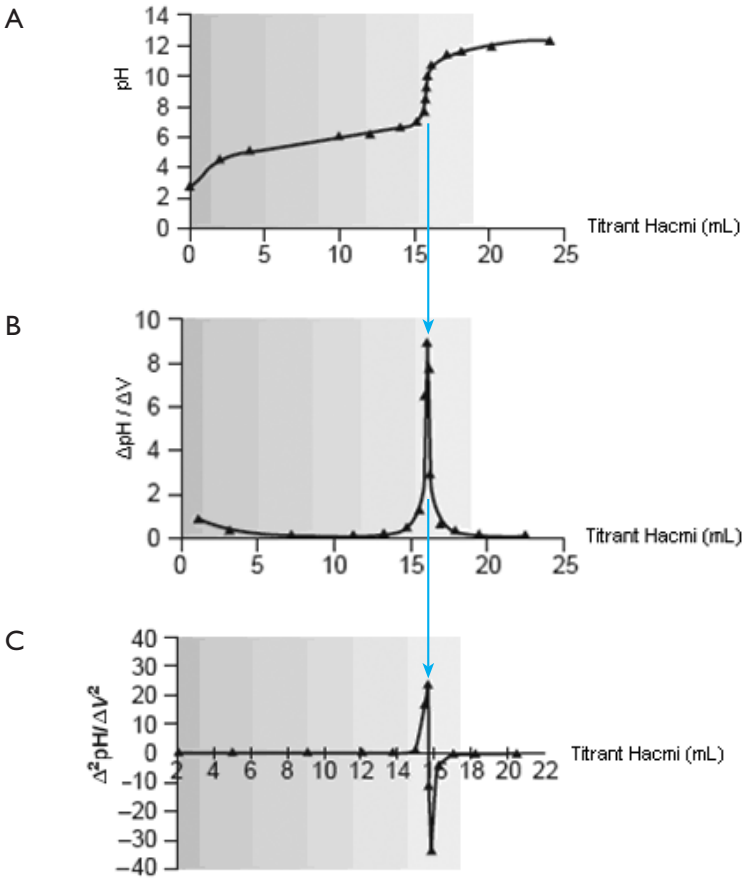
Birinci türev: ΔpH/ΔV'nin ΔV'ye karşı çizilen grafiğidir ve eğimin maksimum olduğu nokta eşdeğerlik noktasını verir.

İkinci türev: $\Delta^2pH/\Delta V^2$'nin ΔV'ye karşı çizilen grafiğidir ve X eksenini kesen nokta eşdeğerlik noktasını verir.

Eşdeğerlik noktasının belirlenmesi grafik kullanılarak üç yoldan gerçekleştirilir. Birinci grafik, analit ve titrantın tepkimesi sonucu hesaplanan pH değerlerine karşı eklenen titrant hacminin çizilmesiyle elde edilir (Şekil 8.2-A). İkinci grafik ise, **birinci türev** olarak da adlandırılan, birinci grafiği çizmek için kullanılan pH değerleri türevinin (ΔpH/ΔV) titrant hacmine (ΔV) karşı çizilen grafiğidir (Şekil 8.2-B). Son grafik ise **ikinci türev** olarak adlandırılan ve pH değerlerinin ikinci türevinin $\Delta^2pH/\Delta V^2$ titrant hacmine (ΔV) karşı çizilen grafiğidir (Şekil 8.2-C). Birinci grafikte pH'ın ani değişim gösterdiği noktadan eşdeğerlik noktası bulunur. İkinci grafikte eğimin maksimum olduğu nokta, son grafikte ise türevin sıfır olduğu, yani X eksenini kestiği nokta eşdeğerlik noktasını verir.

Şekil 8.2

Eşdeğerlik noktası belirlemede kullanılan grafik türleri



SUSUZ ORTAMDA GERÇEKLEŞEN NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

Ucuz olması, kolay bulunması ve toksik özellik taşımaması nedeniyle su oldukça çok tercih edilen bir çözücüdür. Bunun yanı sıra, bileşiklerin suda yeteri kadar çözünmediği, ürünlerin su ile reaksiyon verdiği ya da bileşiğin suda çözünemeyecek kadar zayıf olması gibi durumlarda suyun dışında bir çözücüye gereksinim vardır. Diğer taraftan asitlik veya bazlık kuvvetlerinin yeterli olmaması nedeniyle bazı bileşikler suda titre edilemezler. Bir çözücünün proton alma ve verme özelliği bu çözücüde çözünen asit veya bazın kuvvetini belirler. Sudaki en kuvvetli asit H_3O^+ ve en kuvvetli baz OH^-'dir. Eğer H_3O^+'dan daha kuvvetli bir asit suda çözünürse H_2O'yu H_3O^+ olacak şekilde protonlar. Buna göre kuvvetli birer asit olan HCl ve $HClO_4$'ün suda çözünmeleri sonucu iyonlaşmaları aynı miktarda gerçekleşir. Bu nedenle su içinde asitlik kuvvetleri farklılık göstermez. Bu durum **seviyeleme etkisi** olarak adlandırılır. Susuz CH_3COOH gibi suya göre daha zayıf proton çekici bir çözücü kullanıldığında ise bu asitlerin iyonlaşma dereceleri farklılık gösterecektir. CH_3COOH çözeltisi içinde $HClO_4$'ün iyonlaşması HCl'e göre daha fazladır. Bu nedenle de $HClO_4$, HCl'den daha kuvvetli bir asittir. Bu etki ise ise **farklandırma etkisi** olarak adlandırılır.

Seviyeleme Etkisi: Asitlerin bazı çözücüler içinde tamamen çözündüğü için asitlik derecelerinde farklılık görülmediği durumdur.

Farklandırma Etkisi: Bazı çözücüler içinde iyonlaşma farklı miktarlarda olacağı için farklı asitlik derecesinin gözleneceği durumdur.

Seviyeleme etkisi ile farklandırma etkisi arasındaki fark nedir?

SIRA SİZDE 4

NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARININ UYGULAMALARI

Nötralleşme titrasyonları, çok sayıda kantitatif ve kalitatif analiz uygulamasında kullanılmaktadır.

Kantitatif Uygulamalar

Nötralleşme titrasyonlarının anorganik ve organik bileşenler için önemli uygulamaları bulunmaktadır. Bu analizler birçok çevresel, klinik ve biyolojik örnekler için kullanılmaktadır.

Anorganik Analizler

Birçok anorganik asit ve bazın analizinde nötralleşme titrasyonları uygulanmaktadır. NaOH ve HCl bu tür analizlerde sıklıkla kullanılan standart baz ve standart asit çözeltileridir.

Çok zayıf asit ve bazlar dolaylı yoldan tayin edilir. Bu amaçla, örneğin; düşük K_a değerine sahip olan amonyum (NH_4^+) tuzları NH_3'a dönüştürülür ve daha sonra standart asit çözeltisi ile titre edilir. Sulu çözeltilerde nötral olan NO_3^- gibi anorganik bileşenlerin analizi bu bileşenin kuvvetli bir bazik çözelti olan Devarda alaşımı (% 50 w/w Cu, % 45 w/w Al, % 5 w/w Zn) ile NH_3'a indirgenmesi ve daha sonra HCl ile titrasyonuyla gerçekleştirilir.

Nötralleşme titrasyonları sulu çözeltilerde **alkalinite** ve **asidite** tanımlaması için sıklıkla kullanılmaktadır. *Alkalinite*, suyun asidi nötralleştirme kapasitesinin, *asidite* ise suyun bazı nötralleştirme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Suyun içerisinde bulunan hidroksit (OH^-), karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) gibi iyonlar suyun alkalinitesini oluşturur. Doğal sular büyük ölçüde zayıf asitler içerir. Poliprotik bir asit olan karbonik asit (H_2CO_3) zayıf asitlere önemli bir örnektir. Karbonik asidin titrasyon eğrisi incelendiği zaman dönüm noktasına pH 8,2-8,3 civarında

Asidite: Suyun bazı nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür.

Alkalinite: Suyun asidi nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür.

ulaşıldığı görülür. Buna göre pH'sı 8,2-8,3'den az olan tüm suların asidite içerdiği söylenebilir. pH'sı 4,5-8,3 arasında olan suların asiditesine "Fenolftalein Asiditesi", pH'sı 4,5'dan küçük olan suların asiditesine "Metil Oranj Asiditesi" denir. Metil oranj asiditesi mineral asitlerden ileri gelir. Asidite en çok doğal sularla atık suların korozif özelliklerinin tayininde kullanılır. Toplam alkalinite tayini için HCl ve asidite tayini için ise NaOH genellikle kullanılan çözeltilerdir. Yukarıda da söz edildiği gibi alkalinite belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen OH^-, HCO_3^- ve CO_3^{2-} bileşenlerinin analizleri nötralleştirme titrasyonlarına tipik bir örnektir. OH^-, HCO_3^- ve CO_3^{2-}, çözeltide teker teker veya $OH^- + CO_3^{2-}$ veya $CO_3^{2-} + HCO_3^-$ karışımları halinde bulunurlar. Çözeltide bulunan üçüncü bir bileşen diğerini yok edeceğinden üçlü karışım halinde analizleri gerçekleştirilemez. Bu tür analizlerde bromkresol yeşili kullanarak pH 4,5'da ve fenolftalein kullanarak pH 8,3'de olmak üzere iki eşdeğerlik noktası göz önüne alınarak çözeltinin bileşimi bulunur. Eğer çözelti sadece OH^- iyonu içeriyorsa kullanılacak olan asit miktarı her iki belirteç içinde aynı olacaktır ($V_{ff} = V_{bk}$). Bromkresol yeşili belirteç olarak kullanıldığında harcanan asit miktarının fenolftalein için gerekli olan asit miktarının yarısı ($V_{ff} = 1/2V_{bk}$) olduğu durumda çözelti CO_3^{2-} iyonu içerir. Eğer pH 8,3'de dönüm noktasına ulaşmak için gerekli asit miktarı 0 ve pH 4,5 dönüm noktasına ulaşmak için gerekli asit miktarı ise 0'dan farklı ise ($V_{ff} = 0$, $V_{bk} > 0$) çözeltide HCO_3^- iyonu bulunur. Çözeltinin $OH^- + CO_3^{2-}$ karışımını içerdiği durumda ise fenolftalein belirteci kullanıldığında gerekli olan asit miktarı bromkresol yeşili belirteci kullanıldığında gerekli olan asit miktarının yarısından büyüktür ($V_{ff} > 1/2V_{bk}$). Bunun tersine $CO_3^{2-} + HCO_3^-$ içeren çözeltide pH 8,3 dönüm noktasına ulaşmak için gerekli asit miktarı pH 4,5 dönüm noktasına ulaşmak için gerekli asit miktarının yarısından küçüktür ($V_{ff} < 1/2V_{bk}$).

Asidite tayini için ise ilk dönüm noktasının pH 3,7'de gözlendiği bromfenol mavisi ve ikinci dönüm noktasının pH 8,3'de gözlendiği fenolftalein belirteçleri kullanılır. pH 3,7 dönüm noktası kullanıldığında kuvvetli asit asiditesi ve pH 8,3 dönüm noktası kullanıldığında ise toplam asidite bulunur. Zayıf asit asiditesi ise iki asidite farkından hesaplanır.

Organik Analizler

Kjeldahl yöntemi: Nötralleşme titrasyonlarının uygulanmasıyla gerçekleştirilen organik azot tayin yöntemidir.

Nötralleşme titrasyonları ile çok sayıda -COOH, $-SO_3H$, $-C_6H_5OH$ gibi organik fonksiyonel gruplarının analizlerinin yapılmasının yanı sıra, en yaygın olarak uygulanan analiz, **Kjeldahl yönteminin** kullanıldığı biyokimya, ziraat ve çevre örneklerinde sık uygulanan organik azot tayinidir. Bu analiz yönteminde numunede bulunan azot, öncelikle sıcak ve derişik H_2SO_4 ile NH_4^+ iyonuna dönüştürülür. Çözeltinin bazik yapılmasıyla elde edilen NH_3 asidik çözelti içinde toplanır. Daha sonra nötralleşme titrasyonu ile azot tayini gerçekleştirilir.

Yukarıda sözü edilen bileşenlerin yanı sıra kükürt, karbon, klor, flor ve brom gibi elementlerle amonyum tuzları, nitrat ve nitrit de nötralleşme titrasyonuyla tayin edilebilmektedir.

Kantitatif Hesaplamalar

Yukarıda anlatılan yöntemlerle çözeltinin bileşimi bulunduktan sonra elde edilen veriler kullanılarak numunedeki her bileşenin derişimi hesaplanır.

ÖRNEK

0,600 g'lık bir gıda numunesi Kjeldahl yöntemiyle analiz edilerek azot miktar tayini yapılıyor. Örneğin çözünmesinden sonra azot NH_4^+'e yükseltgenerek NH_3'a dönüştürülüyor. Oluşan amonyak 50,00 mL, 0,0500 M HCl içerisinde toplanıyor. Daha sonra fazla HCl 10,00 mL 0,049 M NaOH ile geri titre ediliyor. Numunedeki azot yüzdesini hesaplayınız.

Bu yöntemde HCl iki kaynak tarafından kullanılmaktadır.

mol HCl = NH_3 ile reaksiyona giren HCl molü + NaOH ile reaksiyona giren HCl molü

NH_3 ile reaksiyona giren HCl molü = mol NH_3

NaOH ile reaksiyona giren HCl molü = mol NaOH

mol NH_3 = mol N

Yukarıda verilen dört eşitlik düzenlenirse;

mol HCl = mol N + mol NaOH

$M_{HCl}\ V_{HCl}$ = g N / Atom kütlesi (N) + $M_{NaOH}\ V_{NaOH}$

g N = ($M_{HCl}\ V_{HCl}$ - $M_{NaOH}\ V_{NaOH}$) Atom kütlesi (N)

g N = (0,0500 x 50,00 - 0,049 x 10,00) (0,014 $gmol^{-1}$) = 0,02814 g N

% N = (g N / g numune) x 100 = (0,02814 / 0,600) x 100 = 4,69 % N

Kalitatif Uygulamalar

Nötralleşme titrasyonları uygulayarak OH^-, HCO_3^- ve CO_3^{2-} analizlerinin yanı sıra H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HCl, NaOH bileşenleri teker teker veya HCl + H_3PO_4, H_3PO_4 + $H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^-$ + HPO_4^{2-}, HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}, PO_4^{3-} + NaOH karışımları halinde de kuvvetli asit veya kuvvetli baz ile titre edilerek tayin edilebilirler.

Bu uygulamalar dışında nötralleşme titrasyonları eşdeğer ağırlık ve denge sabitleri hesaplamalarında da kullanılmaktadır.

Bu tür hesaplamalar için "Harvey, D., (2000). Modern Analytical Chemistry, McGraw Hill" adlı kitabın 9. Bölümünü inceleyebilirsiniz.

KİTAP

Na_2CO_3 içeren bir çözeltinin toplam alkalinite tayininde belirteç olarak bromkresol yeşili mi yoksa fenolftalein mi kullanmalıdır?

SIRA SİZDE 5

NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARININ AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Nötralleşme titrasyonlarında harcanan titrant miktarı çözeltide bulunan analit miktarı ile doğru orantılıdır. Çözeltideki analit miktarı ne kadar fazla ise harcanan titrant miktarı da o kadar fazladır. Ancak nötralleşme titrasyonu ile bir analiz gerçekleştirildiğinde tayin edilebilecek minimum analit derişimi 10^{-3} M'dır. Bu derişimin altındaki değerler bu tür titrimetrik yöntem ile tayin edilemez.

Ayrıca nötralleşme titrasyonları seçici değildir. Bir kuvvetli asit veya kuvvetli baz titrant olarak kullanıldığında analit çözeltisinde bulunan asit veya bazın kuvvetleri farkına bakılmaksızın nötralleşme gerçekleşir. Analitin yanında bozucu etki yapan (matriks) bileşenler de olabileceğinden bu durum miktar tayininin de yanlış sonuçlanmasına neden olabilir. Çözeltide bulunan analit ve bozucu etki yapan bileşen farklı ayrışma sabitlerine sahipse analit için eşdeğerlik noktası doğru olarak bulunur. Ama analit ve bozucu etki yapan bileşenin benzer ayrışma sabitleri varsa analitin eşdeğerlik noktası tek başına doğru olarak bulunamaz. Analit ve bozucu etki yapan bileşen için toplam eşdeğerlik noktası hesaplanabilir.

Nötralleşme titrasyonlarında doğruluk, eşdeğerlik noktasına ulaşmak için harcanan hacmin teorik hesaplaması ile dönüm noktasına ulaşmak için gözlenen pratik hacmin arasındaki farktır. Bu pratik ve teorik değerler aynı noktaya karşılık geldiği için hacimlerin eşit olması gerekir. Ama, birtakım deneysel hatalar nedeniyle bu iki değer arasında fark gözlenebilir. Ancak bu hatanın % 0,1 - 0,2'yi geçmemesi gerekir.

Hesaplanan dönüm noktası hacmi ile gözlenen dönüm noktası hacmi arasındaki bağlantı nötralleşme titrasyonlarının kesinliği hakkında bilgi verir. Kesinlik, büyük hacimli büretler kullanılarak arttırılabilinir. Küçük hacimli büretler çözeltinin pahalı, toksik olduğu ya da titrasyon sırasında oluşabilecek yan reaksiyonların önlenmesi amacıyla hızlı olarak yapılması gerektiği durumlarda tercih edilir. Otomatik titrasyon cihazları da kesinlik konusunda yararlıdır.

Nötralleşme titrasyonlarının duyarlılığından söz edebilmek için Ünite 2'de verilen duyarlılık olarak adlandırılan parametre de göz önünde bulundurulmalıdır.

Titrant hacmi = (k) (analit molü)

k değeri analit ve titrant arasındaki stokiyometrik bağlantı kullanılarak tanımlanır. Duyarlılık ile titrant derişimi ters orantılı olduğu için titrant derişimini düşürmek duyarlılığı artıracaktır. Ayrıca diprotik asitlerde ikinci dönüm noktasını kullanmak da duyarlılığı artıran bir unsurdur.

Nötralleşme titrasyonları uygulanarak gerçekleşen analizler gravimetrik yöntemlere göre daha kısa ama birtakım aletli analiz yöntemlerine göre daha uzun zaman gerektirir. Ayrıca çok pahalı ve özel cihazlara da gerek yoktur.

SIRA SİZDE 6

K_a değerleri $1{,}75 \times 10^{-5}$ ve $1{,}80 \times 10^{-4}$ olan iki asit karışımının bulunduğu bir çözeltinin NaOH ile titrasyonunda yöntemin seçiciliğini tartışınız.

Özet

AMAÇ 1 *Poliprotik ve monoprotik asit-baz sistemleri arasındaki farklılığı yorumlama*

İki veya daha fazla asidik veya bazik fonksiyonel grup içeren asit ve bazlar poliprotik asit ve poliprotik baz olarak adlandırılır. Monoprotik asitlerin bir proton verebilme özelliğine karşın poliprotik asitler iki veya daha fazla proton verirler. Monoprotik bazlar bir proton kabul ederken poliprotik bazlar iki veya daha fazla proton kabul ederler.

AMAÇ 2 *Poliprotik sistemlerde pH hesapları yaparak titrasyon eğrilerini oluşturma*

Poliprotik asit sistemlerinde titrasyon sırasında tampon sistemleri oluşmaktadır. Örneğin diprotik bir asit (H_2A) kullanılarak $H_2A + HA^-$ veya $HA^- + A^{2-}$ olacak şekilde iki çeşit tampon çözelti elde edilir. Genellikle ikinci iyonlaşma sabiti birinci iyonlaşma sabitinden küçük olduğundan ikinci tür tampon çözelti için pH daha yüksektir. İki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren asit veya baz sistemlerinde K_1/K_2 oranı 10^3 veya daha büyükse dönüm noktalarının rahatlıkla gözlenebileceği titrasyon eğrileri üretilebilir. K_{a1} / K_{a2} oranları 10^3'ün üzerinde olan ve iki dönüm noktası gözlenebilen bir diprotik asidin (H_2A) titrasyon eğrisi çizilirken başlangıç noktasında tek bir monoprotik asit varmış gibi hesap yapılır. Başlangıç noktasından sonra ortamda $H_2A + HA^-$ tamponu ve yine aynı şekilde birinci dönüm noktasından sonra ise $HA^- + A^{2-}$ tamponu oluşur. Birinci dönüm noktasında tüm H_2A'nın HA^-'ya ve ikinci dönüm noktasında ise tüm HA^-'nın A^{2-}'ye dönüştüğü düşünülerek işlem yapılır.

AMAÇ 3 *Susuz ortamda gerçekleşen titrasyonlar hakkında bilgi sahibi olma*

Bir çözücünün proton alma ve verme özelliği bu çözücüde çözünen asit veya bazın kuvvetini belirler. Sudaki en kuvvetli asit H_3O^+ ve en kuvvetli baz OH^-'dir. Bazı asitlerin su içinde asitlik kuvvetleri farklılık göstermez. Bu etki **seviyeleme etkisi** adını alır. Susuz CH_3COOH gibi suya göre daha zayıf proton çekici bir çözücü kullanıldığında ise bu asitlerin iyonlaşma dereceleri farklılık gösterecektir. Bu tür etki ise **farklandırma etkisi** olarak adlandırılır.

AMAÇ 4 *Kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerini tartışarak kantitatif hesaplamaları gerçekleştirme*

Nötralleşme titrasyonları çok sayıda kantitatif ve kalitatif analiz uygulamasında kullanılmaktadır. OH^-, HCO_3^- ve CO_3^{2-}'ın teker teker veya $OH^- + CO_3^{2-}$ veya $CO_3^{2-} + HCO_3^-$ karışımları halindeki analizleri, -COOH, $-SO_3H$, $-C_6H_5OH$ gibi organik fonksiyonel grupların analizleri, Kjeldahl yöntemiyle organik azot tayini, kükürt, karbon, klor, flor ve brom gibi elementlerle amonyum tuzları, nitrat ve nitrit tayini de nötralleşme titrasyonuyla gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca H_3PO_4, H_2PO_4, HPO_3^{2-}, PO_4^{3-}, HCl, NaOH bileşenleri teker teker veya $HCl + H_3PO_4$, $H_3PO_4 + H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$, $HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}$, PO_4^{3-} + NaOH karışımları şeklinde analiz edebilirler. Detaylı olarak daha önce anlatılan yöntemlerle çözeltinin bileşimi bulunduktan sonra elde edilen veriler kullanılarak numunedeki her bileşenin derişimi hesaplanır.

AMAÇ 5 *Titrimetrik analiz yönteminin avantaj ve dezavantajlarını karşılaştırarak işlem boyutu, doğruluk, kesinlik, duyarlılık, seçicilik, zaman, maliyet ve cihaz gereksinimi açısından açıklama*

Nötralleşme titrasyonu ile bir analiz gerçekleştirildiğinde tayin edilebilecek minimum analit derişimi 10^{-3} M'dır. Bu derişimin altındaki değerler bu tür titrimetrik yöntem ile tayin edilemez. Ayrıca nötralleşme titrasyonları seçici değildir. Hesaplanan dönüm noktası hacmi ile gözlenen dönüm noktası hacmi arasındaki bağlantı nötralleşme titrasyonlarının kesinliği hakkında bilgi verir. Kesinlik, büyük hacimli büretler kullanılarak arttırılabilinir. *k (duyarlılık)* değeri analit ve titrant arasındaki stokiyometrik bağlantı kullanılark tanımlanır. Duyarlılık ile titrant derişimi ters orantılı olduğu için titrant derişimini düşürmek duyarlılığı artıracaktır. Nötralleşme titrasyonları uygulanarak gerçekleşen analizler gravimetrik yöntemlere göre daha kısa ama birtakım aletli analiz yöntemlerine göre daha uzun zaman gerektirir. Ayrıca çok pahalı ve özel cihazlara da gerek yoktur.

Kendimizi Sınayalım

1. İki veya daha fazla asidik fonksiyonel grup içeren bileşenlere ne ad verilir?

a. Asit
b. Monoprotik asit
c. Monoprotik baz
d. Poliprotik asit
e. Poliprotik baz

2. PO_3^{3-} ne tür bir bileşendir?

a. Asit
b. Monoprotik asit
c. Monoprotik baz
d. Poliprotik asit
e. Poliprotik baz

3. Su yerine CH_3COOH kullanıldığında asitlik kuvvetlerinin farklılık göstermesinin nedeni nedir?

a. CH_3COOH'ın kuvvetli bir asit olması
b. CH_3COOH'ın zayıf bir asit olması
c. CH_3COOH'ın suya göre daha kuvvetli proton çekici olması
d. CH_3COOH'ın suya göre daha zayıf proton çekici olması
e. CH_3COOH'ın bazik bir çözelti olması

4. NaOH, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3'ın teker teker veya karışım halinde bulunduğu bir çözeltiden 25,00 mL alınıp analiz edildiğinde fenolftalein dönüm noktasına kadar 11,00 mL 0,100 M HCl, ikinci bir 25,00 mL alınıp bromokresol yeşili dönüm noktasına kadar titre edildiğinde ise 11,02 mL HCl harcanmaktadır. Çözeltinin bileşimini bulun.

a. NaOH
b. $NaHCO_3$
c. Na_2CO_3
d. NaOH + Na_2CO_3
e. $NaHCO_3$ + Na_2CO_3

5. 0,500 M'lık H_2SO_4 çözeltisinde HSO_4^- derişimini hesaplayınız. (K_{a2} = 1,02x10^{-2})

a. 0,10
b. 0,20
c. 0,25
d. 0,40
e. 0,50

6. Derişimi 0,0300 M olan $H_2C_2O_4$'in pH'sını hesaplayınız. (K_{a1} = 5,60x10^{-2}; K_{a2} = 5,42x10^{-5})

a. 1,66
b. 2,11
c. 4,89
d. 7,00
e. 8,22

7. Derişimi 0,0300 M olan $Na_2C_2O_4$'ın pH'sını hesaplayınız. (K_{a1} = 5,60x10^{-2}; K_{a2} = 5,42x10^{-5})

a. 1,89
b. 3,85
c. 5,60
d. 6,95
e. 8,37

8. Molekül kütlesi 100 gmol^{-1} olan bir analit kullanılarak hazırlanan çözeltiden 50 mL'e alınıp analiz ediliyor. Bu çözeltide tayin edilebilecek minimum analit miktarı kaç ppm'dir?

a. 3
b. 5
c. 7
d. 10
e. 12

9. Derişimleri 0,0400 M olan $H_2C_2O_4$ ve 0,200 M olan $NaHC_2O_4$ içeren bir çözeltinin pH'sını hesaplayınız. (K_{a1} = 5,60x10^{-2}; K_{a2} = 5,42x10^{-5})

a. 1,01
b. 3,45
c. 4,08
d. 5,67
e. 6,89

10. Düşük K_a değerine sahip amonyum (NH_4^+) tuzları nasıl tayin edilir?

a. Doğrudan uygun bir bazla titre edilerek
b. Doğrudan uygun bir asitle titre edilerek
c. İndirekt yoldan bir bazla titre edilerek
d. İndirekt yoldan bir asitle titre edilerek
e. Tayin edilemez

Yaşamın İçinden

Asitleşen Okyanuslar

Dünya okyanuslarını inceleyen bilim adamları, iklim değişiminin, daha biz sonuçlarını anlamaya vakit bulamadan kontrolden çıkabileceği uyarısını yapıyorlar. Araştırmacılara göre karbon dioksit salımlarındaki artışın sürmesi halinde yüzey suları, geçmişte yaşanan global felaketler hariç tutulacak olursa son 300 milyon yılda olduğundan daha asidik hale gelecek. Uyarının bir önemli yanı da, okyanusların biyolojik veriminin 1980'li yıllardan bu yana %6 azaldığını gösteren bir raporla aynı zamana rastlaması. ABD'nin Lawrence Livermore Ulusal Laboratuvarı'ndan iklim uzmanı Ken Caldeira "Okyanusların kimyasını değiştiriyoruz ve bu değişik kimyanın neye yol açacağını bilmiyoruz" diyor. Atmosferde artan karbondioksitin giderek daha fazlası deniz suyuyla tepkimeye girerek bikarbonat ve hidrojen iyonları oluşturup yüzey sularının asitlilik derecesini yükseltiyor. Okyanusların ortalama pH derecesi, son buzul çağının ertesinde 8,3 ve endüstri çağıyla karbondioksit düzeylerinin yükselmeye başlamasından önce 8,2 olarak ölçülmüş. Günümüzdeyse bu değer 8,1 düzeyinde. Bu durumun gelecekte yol açacağı gelişmeleri öngörmek için Caldeira, "işler her zamanki gibi" senaryosunu temel almış. Bu senaryoya göre nüfus artışı ve ekonomik büyümeye paralel olarak karbondioksit salımları bu yüzyıl boyunca artıyor ve daha sonra fosil yakıtların tükenmesiyle birlikte azalmaya başlıyor. Atmosferdeki karbondioksit miktarı da 2300 yılında, milyonda 1900 parça (1900 ppm) ile tepe noktasına, yani günümüzdeki değerin beş katına ulaşıyor. Araştırmacılara göre okyanuslar atmosferdeki karbondioksitin bir kısmını emecekleri için, yüzey sularının pH değeri 7,4'e düşecek ve yüzlerce yıl bu düşük değerde kalacak. Gerçi geçmiş 300 milyon yıl içinde atmosferdeki karbondioksit oranının birçok kez 2000 ppm düzeyinin üzerine çıktığı biliniyor. Ama bu miktarlar, okyanus yüzey sularının pH değerini 7,5'in altına düşürmemiş. Bunun nedeni olarak deniz tabanındaki karbonat kayalarının bir tampon görevi yaparak okyanus suyunun asitliliğini sınırlaması, görülmüştür. Ancak, bu süreç yaklaşık 10.000 yıl almaktadır. Caldeira'ya göre, bu süre jeolojik süreçlerce okyanusa bırakılan asidi nötralize etmek için yeterli; ancak, insan etkinliği ya da asteroid çarpması gibi doğal felaketlerin yol açtığı hızlı değişimleri gidermek içinse çok kısa. Asitlik oranında böylesine dramatik bir değişimin okyanustaki yaşam üzerindeki etkileri fazlaca bilinmiyor. Yine de, asitli suların karbonatı çözme eğilimi nedeniyle, en çok etkileneceklerin mercanlar ve bazı alg türleri gibi kalsiyum karbonattan yapılı kabuklara ya da dış iskeletlere sahip canlılar olacağı açık. Kapalı ve kendine yeterli bir sistemde işleyen süreçleri gözlemek için dev bir serada gerçekleştirilen ünlü Biyoküre 2 deneyinde, günümüzdeki değerin iki katı düzeyinde karbondioksitin, bu tür hayvanlarda kalsiyum karbonat oluşumunu % 40 oranında düşürdüğü görülmüş.

Kaynak: Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi (2003), Sayı 433, Sayfa 21.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. d	Yanıtınız yanlış ise "Genel Bilgi" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
2. e	Yanıtınız yanlış ise "Genel Bilgi" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
3. d	Yanıtınız yanlış ise "Susuz Ortamda Gerçekleşen Nötralleşme Titrasyonları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
4. a	Yanıtınız yanlış ise "Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
5. e	Yanıtınız yanlış ise "Poliprotik Sistemlerde Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
6. a	Yanıtınız yanlış ise "Poliprotik Sistemlerde Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
7. e	Yanıtınız yanlış ise "Poliprotik Sistemlerde Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
8. b	Yanıtınız yanlış ise "Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
9. a	Yanıtınız yanlış ise "Poliprotik Sistemlerde Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
10. d	Yanıtınız yanlış ise "Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

H_3PO_4'in verebileceği üç protonu olduğu için ayrışması da üç basamakta gerçekleşecektir. Dolayısıyla üç ayrışma sabiti olması beklenir.

Sıra Sizde 2

Fosforik asit (H_3PO_4) iyonlaştığı zaman H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} bileşenleri elde edilecektir. Dolayısıyla bu bileşenler kullanılarak farklı tampon çözeltiler hazırlanabilir.

Sıra Sizde 3

Bu soruyu cevaplayabilmek için H_3PO_4'in ayrışma sabitlerini bilmek gerekir. Bu sabitler aşağıda verilmiştir. Daha öncede söz edildiği gibi üç ayrışma sabiti olacaktır.

$K_{a1} = 7{,}11 \times 10^{-3}$

$K_{a2} = 6{,}32 \times 10^{-8}$

$K_{a3} = 4{,}5 \times 10^{-13}$

"Poliprotik Sistemlerde Titrasyon Eğrileri" bölümünde de açıklandığı gibi K_{a1} / K_{a2} ve K_{a2} / K_{a3} oranları 10^3'den büyüktür. Bu nedenle belirgin iki dönüm noktası gözlenecektir. Ancak K_{a3} değerinin çok küçük olması ayrışmanın da çok çok az olduğunu göstermektedir. Bu nedenle üçüncü dönüm noktası gözlenmeyecektir.

Sıra Sizde 4

Asitler bazı çözücülerin içinde tamamen çözündüğü için asitlik derecelerinde farklılık görülmez. Bu etki seviyeleme etkisidir. Farklandırma etkisinde ise çözücü içinde iyonlaşma farklı miktarlarda olacağı için farklı asitlik derecesi gözlenir.

Sıra Sizde 5

CO_3^{2-}, titrasyon sırasında iki proton alacağından doğru bir hesaplama için ikinci dönüm noktasının esas olarak alınması gerekir. Bu da asidik bölgeye ulaşılacağı anlamını taşımaktadır. Bu nedenle de asidik bir aralığa sahip olan bromkresol yeşilini kullanmak gerekir.

Sıra Sizde 6

Dönüm noktalarını tam olarak görebilmek için K_1/K_2 oranının 10^3'den büyük olması gerekmektedir. Ayrıca nötralleşme titrasyonlarının seçici olmaması nedeniyle iki K_a değeri birbirine yakınsa teker teker dönüm noktasının gözlenmesi olası değildir.

Yararlanılan Kaynaklar

Harvey, D., (2000). **Modern Analytical Chemistry,** McGraw Hill.

Harris, D.C., (1994) **Analitik Kimya,** Gazi Büro Kitabevi, Editör Prof. Dr. Güler Somer.

Skoog, A.D., West, D.M., Holler, F.J. (1996). **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Saunders College Publishing, Seventh Edition.

TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Asitleşen Okyanuslar, 2003, sayı 433, sayfa 21.

9

Amaçlarımız

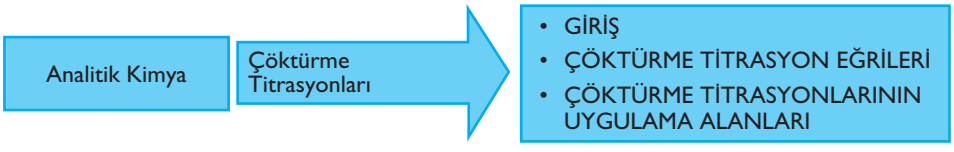
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Çöktürme titrasyonlarının ne amaçla kullanıldığını tartışabilecek
- Bir çöktürme titrasyonuna ait aşamaları sıralayabilecek ve eğriyi türetebilecek
- Çöktürme titrasyonlarıyla gerçekleştirilen nicel analiz problemlerini çözebileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Çöktürme
- Titrasyon
- Arjentometri
- Mohr Yöntemi
- Volhard Yöntemi
- Fajans Yöntemi

İçerik Haritası



Çöktürme Titrasyonları

GİRİŞ

Çöktürme titrasyonları diğer analiz yöntemleri içinde, geçmişi en eskiye dayanan yöntemlerdendir. Bu tip titrasyonlarda, az çözünen bir tuz oluşumuna neden olan çöktürme tepkimelerinden yararlanılır. Çok sayıda çöktürme tepkimesi olmakla beraber, ancak pek azı titrasyonlarda kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Bu nedenle çöktürme titrasyonlarında sınırlı sayıda reaktif ($AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$) kullanılabilmektedir. En kullanışlı olan çöktürücü kimyasal, gümüş nitrat ($AgNO_3$)' dır. Gümüş iyonunun çöktürücü olarak kullanıldığı yöntemlere **arjentometrik yöntemler** de denilmektedir. Arjentometrik yöntemlerle halojenürlerin (F^-, Cl^-, I^- ve Br^-), AsO_4^{3-}, SCN^-, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-} gibi anyonların ve yağ asitlerinin tayini gerçekleştirilebilir.

Arjentometrik yöntemler: Gümüş iyonunun reaktif olarak kullanıldığı çöktürme titrasyonlarına dayalı analiz yöntemlerine verilen genel isimdir.

ÇÖKTÜRME TİTRASYON EĞRİLERİ

Analitlerin kesin miktarlarının tayininde, çöktürücü reaktifler ile yapılan titrasyonlar dengeye çabuk ulaşılması ve dönüm noktasının kolayca tespit edilebilmesi gibi avantajları nedeniyle oldukça kullanışlıdırlar. Titrasyon eğrileri; belirteç seçimi, karışımların titrasyonu ve yapılan titrasyonun doğruluğunu anlamada bize yardımcı olurlar. Arjentometride, titrasyon eğrileri, nötralizsayon titrasyonlarındakinden farklı olarak, pH'a değil, gümüş iyon derişiminin bir fonksiyonu olan, pAg'ye bağlı olarak türetilir. Diğer bir fark da suyun iyonlaşma sabiti (K_{su}) yerine çözünürlük çarpım sabitinin ($K_{çç}$) kullanılmasıdır.

ÖRNEK 9.1

40,00 mL 0,100 M Klorür (Cl^-) içeren bir numune 0,200 M $AgNO_3$ reaktifiyle titre ediliyor. a) 0 b) 10,00 c) 19,50 d) 20,00 e) 21,00 mL $AgNO_3$ ilavesinden sonraki pAg değerlerini hesaplayarak bir titrasyon eğrisi türetiniz.

Çözüm:

1. adım: Titrasyonun eşdeğerlik noktasına kaç mL'de ulaşıldığı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$M_{Cl^-} \times V_{Cl^-} = M_{Ag^+} \times V_{Ag^+}$$

$$0{,}100 \text{ mmol mL}^{-1} \times 40{,}00 \text{ mL} = 0{,}200 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{Ag^+}$$

$$V_{Ag^+} = 20{,}00 \text{ mL}$$

2. adım: 0 mL $AgNO_3$: Ortama henüz Ag^+ iyonu eklenmediğinden $[Ag^+]=0$ ve pAg belirsizdir.

3. adım: 10,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, aşağıdaki tepkimeye göre Ag^+'nın tamamı Cl^- ile tepkimeye girerek tükenir ve ortamda Cl^- iyonu ve AgCl çökeleğinin çözünürlüğünden gelen çok çok az miktarda Ag^+ iyonu vardır. Bu nedenle pAg, $K_{çç}$ kullanılarak hesaplanır. Ama öncelikle gümüş iyonuyla tepkimesi sonucu ortamda kalan Cl^- derişimini bulmak gerekir.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\,(k) \downarrow$$

$$[Cl^-] = C_{Cl^-} = \frac{\text{mmol } Cl^- \text{ - ilave edilen mmol } AgNO_3 \times \frac{1 \text{ mmol } Cl^-}{1 \text{ mmol } AgNO_3}}{\text{çözeltinin toplam hacmi}}$$

$$= \frac{40,00 \times 0,100 - 10,00 \times 0,2000}{40,00 + 10,00} = 0,04 \text{ M}$$

AgCl için $K_{çç} = 1,82 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-]$

$[Ag^+] = K_{çç} / [Cl^-] = 1,82 \times 10^{-10} / 0,04 = 4,55 \times 10^{-9}$ M

$pAg = -\log [Ag^+] = -\log [4,55 \times 10^{-9}] = 8,34$

4. adım: 19,50 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, henüz eşdeğerlik noktasına ulaşılmamıştır. Bu nedenle 3. adımdaki yol izlenerek pAg hesaplanır.

$[Cl^-]=1,68 \times 10^{-3}$ M

$[Ag^+]= 1,08 \times 10^{-7}$ M pAg= 6,96

5.adım: 20,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olunur. Burada $[Ag^+] = [Cl^-]$ dur. $K_{çç}$ de yerine koyarsak;

$1,82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

$pAg= -\log (1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$

6.adım: 21,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, başlangıçta bulunan Cl^- iyonlarının tamamı AgCl olarak çöktürülmüştür ve artık ortamda Ag^+ fazlası olmaya başlamıştır. Bu nedenle pAg'yi bulmak için ortamdaki fazla Ag^+ miktarını bulmak yeterlidir:

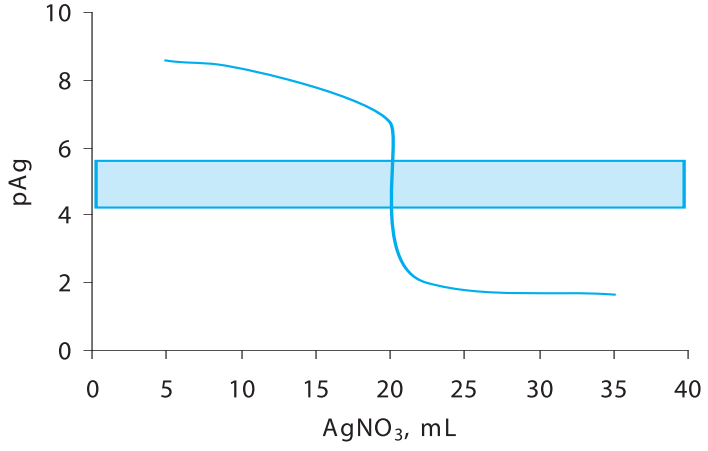
$$[Ag^+] = C_{AgNO_3} = \frac{(21,00 \times 0,200 - 40,00 \times 0,100)}{21,00 + 40,00} = 3,28 \times 10^{-3}$$

$pAg= -\log (3,28 \times 10^{-3}) = 2,48$ olarak bulunur.

Titrasyon eğrisi, verilen hacimler ve bulunan pAg değerleri kullanılarak Şekil 9.1'deki gibi elde edilir. Bu şekilde, görüldüğü gibi Ag^+ ile Cl^- iyonunun titrasyo-

nunda oldukça keskin bir eğri elde edilmiştir ve pAg 4-6 aralığında kullanılacak bir belirteç bize doğru dönüm noktasını gösterir.

Şekil 9.1



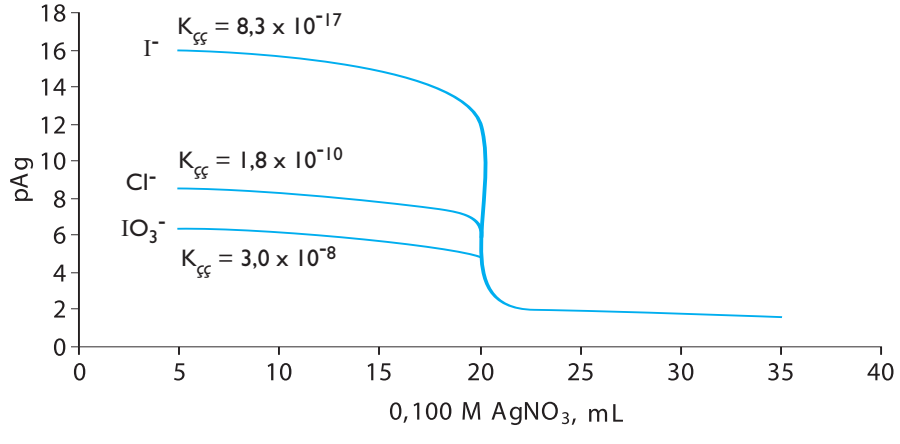
0,100 M Cl^- içeren 40,00 mL lik bir numunenin 0,200 M $AgNO_3$ ile titrasyonu sonucu elde edilen titrasyon eğrisi

40,00 mL 0,0100 M Klorür (Cl^-) içeren bir numunenin 0,0200 M $AgNO_3$ reaktifiyle titrasyon eğrisini oluşturarak Şekil 9.1'deki titrasyon eğrisi ile kıyaslayın.

SIRA SİZDE 1

Cl^- yerine başka bir iyonun titrasyonunda, oluşacak az çözünür tuzun $K_{çç}$ değerine bağlı olarak, daha farklı eğriler elde edilecektir. Örneğin $K_{çç}$ değeri AgCl'e göre çok daha küçük olan AgI oluşumuna yönelik bir titrasyonda tepkimenin tamamlanabilirliği daha yüksektir ve titrasyon eğrisi çok daha keskindir. $AgIO_3$ oluşumuna dayalı çöktürme titrasyonunda ise dönüm noktasını görmek oldukça güçtür. Çünkü burada tepkime tam değildir (Şekil 9.2). Genelde çözünürlük çarpımı 10^{-10}'dan büyük çökelekler oluşturan iyonların dönüm noktalarını gözlemlemek oldukça zordur.

Şekil 9.2



Tepkime tamamlanabilirliğinin titrasyon eğrilerine etkisi

Arjentometrik yöntemler ile anyon karışımlarının analizini yapmak da mümkündür. Aşağıda I^- ve Cl^- içerdiği bilinen bir numunenin Ag^+ ile titrasyonunu anlatan bir örnek verilmiştir.

ÖRNEK 9.2 *0,040 M I^- ve 0,060 M Cl^- içeren 50,00 mL lik bir numune 0,100 M $AgNO_3$ reaktifiyle titre ediliyor. a) 0 b) 10,00 c) 20,00 d) 25,00 e) 50,00 f) 55,00 mL $AgNO_3$ ilavesinden sonraki pAg değerlerini hesaplayarak bir titrasyon eğrisi türetiniz.*

Çözüm:

1. adım: Bu iki iyondan hangisinin önce çökmeye başlayacağını tespit etmek için $K_{çç}$ değerlerine bakalım:

AgI için $K_{çç} = 8{,}3 \times 10^{-17}$

AgCl için $K_{çç} = 1{,}82 \times 10^{-10}$

AgI'nın $K_{çç}$ değeri daha küçük olduğundan önce AgI çökmeye başlar, dolayısıyla 1. eşdeğerlik noktasına kadar ortamda sadece I^- iyonu varmış gibi titrasyon eğrisi çizilir.

2. adım: Eşdeğerlik noktalarını belirlemek için aşağıdaki işlem yapılır:

$$M_{I^-} \times V_{I^-} = M_{Ag^+} \times V_{Ag^+}$$

$$0{,}040 \text{ mmol mL}^{-1} \times 50 \text{ mL} = 0{,}100 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{Ag^+}$$

$$V_{Ag^+} = 20 \text{ mL} \rightarrow \text{1. eşdeğerlik noktası}$$

$$(M_{Cl^-} \times V_{Cl^-}) + (M_{I^-} \times V_{I^-}) = M_{Ag^+} \times V_{Ag^+}$$

$$(0{,}060 \text{ mmol mL}^{-1} \times 50 \text{ mL}) + (0{,}040 \text{ mmol mL}^{-1} \times 50 \text{ mL})$$

$$= 0{,}100 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{Ag^+}$$

$$V_{Ag^+} = 50 \text{ mL} \rightarrow \text{2. eşdeğerlik noktası}$$

3. adım:

a. Başlangıçta ortama henüz Ag^+ iyonu eklenmediğinden $[Ag^+] = 0$ ve pAg belirsizdir.

b. 10,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, adım 1'de söylendiği gibi AgI çökeleği oluşmaya başlamıştır.

$$[I^-] = C_{I^-} = \frac{\text{mmol } I^- \text{ - ilave edilen mmol } AgNO_3 \times \dfrac{1 \text{ mmol } I^-}{1 \text{ mmol } AgNO_3}}{\text{çözeltinin toplam hacmi}}$$

$$= \frac{(50{,}00 \times 0{,}040 - 10{,}00 \times 0{,}1000)}{50{,}00 + 10{,}00} = 0{,}0167 \text{ M}$$

AgI için $K_{çç} = 8{,}3 \times 10^{-17} = [Ag^+][I^-]$

$[Ag^+] = K_{çç} / [I^-] = 8{,}3 \times 10^{-17} / 0{,}0167 = 4{,}97 \times 10^{-15}$ M

$pAg = -\log [Ag^+] = -\log [4{,}97 \times 10^{-15}] = 14{,}30$

c. 20,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, 1. eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olunur, burada AgCl çökmeye başlar. Bu noktada I^- iyonlarının tamamı henüz çöktürülmemiştir, ancak miktarı çok çok azdır. Bu nedenle pAg, ortamdaki Cl^- iyonlarının derişimine göre hesaplanır. Bu noktada Cl^- iyon derişimi, seyrelme hesaba katılarak aşağıdaki gibi bulunur:

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{50,00 \times 0,060}{50,00 + 20,00} = 0,0428 \text{ M}$$

Bu değer AgCl' e ait çözünürlük denge sabitinde yerine konur ve Ag^+ derişimi bulunur.

$[Ag^+] = 1,82 \times 10^{-10} / 0,0428 = 4,25 \times 10^{-9}$ M

$pAg = -\log [4,25 \times 10^{-9}] = 8,37$

d. 25,00 mL $AgNO_3$ ilavesi, 1. ve 2. eşdeğerlik noktası arasında bir noktadır. Artık ortamda hiç I^- iyonu yoktur. Ortama ilave edilen 20 mL $AgNO_3$'ın tamamı I^-'ün çöktürülmesinde kullanılmıştır. 20,00 mL den sonra ilave edilen her damla Ag^+, Cl^-'ün çöktürülmesinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla ortamdaki Cl^- iyonu derişimi azalmaya başlar.

$$C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{(50,00 \times 0,060 + 50,00 \times 0,040) - 25,00 \times 0,100}{50,00 + 25,00}$$

$$= 0,0333 \text{ M}$$

$[Ag^+] = 1,82 \times 10^{-10} / 0,0333 = 5,46 \times 10^{-9}$ M

$pAg = -\log [5,46 \times 10^{-9}] = 8,26$

e. 50,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, 2. eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olunur.
Burada pAg aynı Örnek 9.1, 5. adımdaki gibi hesaplanır:

$[Ag^+] = [Cl^-]$ olur. $K_{çç}$ de yerine koyarsak;

$1,82 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2$

$$[Ag^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

$pAg = -\log (1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$

f. 55,00 mL $AgNO_3$ ilave edildiğinde, ortamdaki Cl^- iyonlarının da tamamı artık çökmüştür ve artık ilave edilen her Ag^+ ortamda aynen kalır. Oluşan seyrelme göz önüne alınarak ortamdaki Ag^+ derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] = \frac{55,00 \times 0,100 - (50,00 \times 0,060 + 50,00 \times 0,040)}{55 + 50}$$

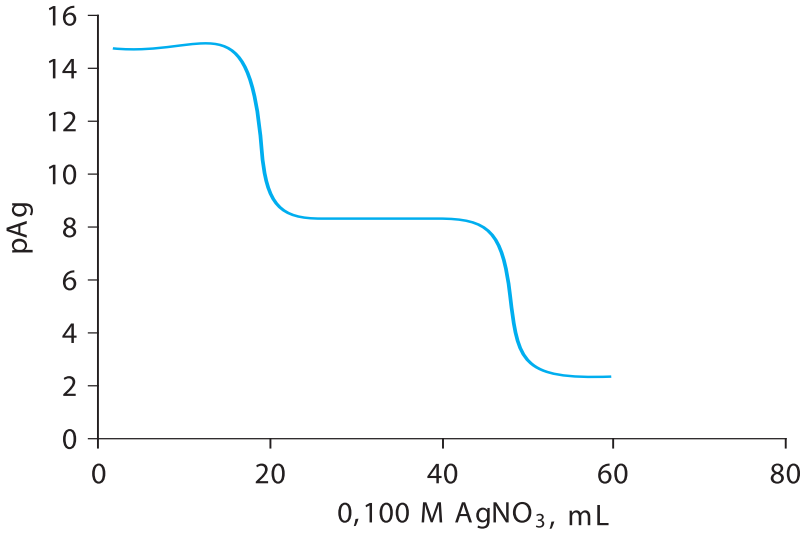
$$= 4,76 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$pAg = -\log [4,76 \times 10^{-3}] = 2,32$

4. adım: Titrasyon eğrisi, verilen hacimler ve bulunan pAg değerleri kullanılarak Şekil 9.3'deki gibi elde edilir.

Şekil 9.3

0,040 M I^- ve 0,060 M Cl^- içeren 50,00 mL'lik bir numunenin 0,100 M $AgNO_3$ ile titrasyonu sonucu elde edilen titrasyon eğrisi



SIRA SİZDE 2

Çözünürlük çarpımı $5,2 \times 10^{-13}$ olan Br^- iyonunun 0,100 M $AgNO_3$ ile titrasyonu için elde edilecek eğrinin keskinliğini Cl^- ve I^- iyonlarının titrasyon eğrileri ile karşılaştırınız.

Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler

Çöktürme titrasyonlarında dönüm noktası, uygun bir elektrotla birlikte bir potansiyometre ya da amperometre kullanılarak, pCl veya pAg'nin ölçülmesiyle hassas olarak belirlenebilir. Ancak kimyasal bir belirtecin ortama katılmasıyla dönüm noktasının belirlenmesi daha kolaydır ve daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir analitin (A) bir titrant (T) ile titrasyonu sırasında, kimyasal belirteç (In) varlığında gerçekleşen tepkimeler, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir:

Titrasyon tepkimesi: $A + T \rightarrow AT$ (k)

Belirteç tepkimesi: $In + T \rightarrow InT$

Çöktürme titrasyonlarında, dönüm noktasında titrantın fazlasıyla renkli bileşik oluşturan ya da oluşan çökeleğin yüzeyine adsorplanarak renk oluşturan belirteçler kullanılır. Çöktürme titrasyonlarında en yaygın kullanılan belirteçler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

KİTAP

Çöktürme titrasyonlarının daha geniş uygulamaları için Analitik Kimya Laboratuvarı kitabınıza göz atınız.

Demir (III) İyonu

Fe (III) iyonunun belirteç olarak kullanıldığı, dönüm noktasında renkli kompleks oluşumuna dayanan arjentometrik titrasyonlara **Volhard Yöntemi** denir.

Dönüm noktasının gözlenmesi için demir (III) iyonunun belirteç olarak kullanıldığı arjentometrik titrasyonlara **Volhard Yöntemi** adı verilir. Bu yöntemle genellikle, asidik ortamda Cl^-, Br^- gibi halojenürlerin ve SCN^- iyonunun analizi yapılabilir.

Bu yöntemde, analiz edilecek madde, örneğin klorür (Cl^-), üzerine aşırı gümüş nitrat ilave edilir ve gümüşün fazlası tiyosiyanat (SCN^-) çözeltisi ile geri titre edilir, dönüm noktasına ulaşıldığı anda tiyosiyanat, demir (III) iyonu (Fe^{3+}) ile kırmızı renkli kompleks oluşturur. Tepkimeler aşağıdaki şekildedir:

Titrasyondan önce:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \text{ (beyaz)} + Ag^+ \text{ (fazlası)} \quad K_{çç} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

Titrasyon Tepkimesi:

$$Ag^+ \text{ (fazlası)} + SCN^- \rightarrow AgSCN \text{ (beyaz)} \quad K_{çç} = 1{,}1 \times 10^{-12}$$

Dönüm noktasında:

$$SCN^- \text{ (fazlası)} + Fe^{3+} \rightarrow FeSCN^{2+} \text{ (kırmızı-kahverengi)}$$

Volhard işleminde ortamın asidik olması fosfat (PO_4^{3-}), kromat (CrO_4^{2-}) ve arsenat (AsO_4^{3-}) gibi ortamda bulunabilecek diğer iyonların da gümüş iyonuyla çökelek oluşturmasını ve analizi bozmasını engeller ve bu çok önemli bir avantajdır. Ayrıca istenirse, ortamın nötral yapılmasıyla fosfat, kromat, arsenat ve oksalat gibi anyonların analizi de mümkündür. Ancak tüm bu avantajlarına karşın geri titrasyon gerektiren bir işlem olması, hem kullanılacak kimyasal hem de zaman açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Volhard yöntemiyle klorür tayini yapılırken karşılaşılabilecek özel bir durum, gümüş bromür ve gümüş iyodürden farklı olarak gümüş klorürün çözünürlüğünün gümüş tiyosiyanattan fazla olmasıdır. Bu nedenle geri titrasyon sırasında aşağıdaki tepkime oluşabilir:

$$AgCl_{(k)} + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN_{(k)} + Cl^-$$

Bu tepkime geri titrasyonda gerektiğinden daha fazla tiyosiyanat (SCN^-) harcanmasına neden olur. Bu problemi çözmenin iki yolu vardır. Birincisi, klorür üzerine gümüşün fazlası eklendikten sonra, oluşan gümüş klorür çökeleği süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. İkinci yöntemde ise oluşan gümüş klorür çökeleğini kaplayarak, SCN^- ile temasını engellemek amacıyla ortama bir miktar susuz nitro benzen ilave edilir. Süzme uzun zaman alacağından genellikle ikinci yol tercih edilir. Ancak nitrobenzen son derece toksik bir madde olduğundan buharından sakınmanız gerekir.

Kromat İyonu

Dönüm noktasının gözlenmesi için kromat (CrO_4^{2-}) iyonunun belirteç olarak kullanıldığı arjentometrik titrasyonlara **Mohr Yöntemi** adı verilir. Klorür (Cl^-), bromür (Br^-) ve siyanür (CN^-) iyonlarının tayininde kullanılır. Bu yöntemde, analit iyonu doğrudan gümüş nitrat ile titre edilir, dönüm noktasına ulaşıldığı anda ortamda oluşan gümüşün fazlası kromat iyonu ile tuğla kırmızısı renginde çökelek oluşturur. Tepkimeler aşağıdaki şekildedir:

CrO_4^{2-} iyonunun belirteç olarak kullanıldığı, dönüm noktasında renkli çökelek oluşumuna dayanan arjentometrik titrasyonlara **Mohr Yöntemi** denir.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \text{ (k)}$$

Beyaz çökelek

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \text{ (k)}$$

Kırmızı çökelek

Volhard yöntemi asidik ortamda gerçekleştirilirken Mohr yönteminde ortam hafif bazik olmalıdır. Çünkü kuvvetli bazik ortamda gümüş oksit çökebilir, asidik ortamda ise gümüş kromatın çözünürlüğü artar. Bu nedenle en ideal çalışma aralığı pH 6,5-10'dur. Mohr yönteminde kullanılan kromat belirtecinin keskin sarı rengi, fazla kullanılması durumunda, dönüm noktasında gözlenmesi gereken gümüş kromatın kırmızı rengini maskeleyebilir. Ancak gerekli kromat miktarından daha az kromat kullanılması durumunda da, çökmenin başlayabilmesi için normalde gerekenden biraz daha fazla titrant harcanır ve bu da analiz sonucunda pozitif hataya yol açar. Bu hatanın giderilmesi için analit içermeyen bir çözelti ile boş titrasyon yapılması faydalı olabilir. Böylece belirteç için harcanan fazladan titrant miktarı rahatlıkla belirlenebilir.

Adsorpsiyon Belirteçleri

Adsorbsiyon: Bir maddenin, bir katının yüzeyinde tutulması olayıdır.

Fajans Yöntemi: Adsorpsiyon belirteçleri kullanılarak yapılan arjentometrik titrasyonlardır.

Dönüm noktasının gözlenmesi için **adsorpsiyon** belirteçlerinin kullanıldığı arjentometrik titrasyonlara **Fajans Yöntemi** adı verilir. Adsorpsiyon belirteçleri, dönüm noktasında oluşan çökeleğin yüzeyine tutunan (adsorplanan) ya da yüzeyden salınma (desorplanan) özelliği gösteren maddelerdir. Adsorpsiyon belirteçlerinin serbest ve katı yüzeyinde adsorplanmış hallerinin renkleri farklıdır ve bu özelliklerinden dolayı özellikle arjentometrik yöntemlerde dönüm noktasının gözlenebilmesinde oldukça faydalıdırlar. Floresein, gümüş nitratla klorür tayininde kullanılan tipik bir adsorpsiyon belirtecidir. Fajans yöntemiyle genellikle halojenürlerin tayini gerçekleştirilir. Sulu çözeltide sarı-yeşil renkte olan floresein dönüm noktasında oluşan AgCl çökeleği etrafında adsorplanarak pembe bir renk oluşturur. Belirteç olarak diklorofloresein çözeltisi kullanıldığında sulu çözeltide sarı-yeşil olan renk çökelek etrafında adsorplandığında kırmızıya, eosin çözeltisi kullanıldığında ise sulu çözeltide pembe-turuncu olan renk çökelek etrafında adsorplandığında kırmızıya döner. Diklorofloresein, Cl^-, Br^-, I^- ve SCN^- tayininde kullanılabilirken, eosin, Br^-, I^- ve SCN^- tayininde kullanılabilir. Ayrıca eosin daha asidik bir yapıya sahip olduğundan bu üç iyonun analizinde daha çok tercih edilir. Çünkü asidik ortam, birçok olası hata kaynağını (ortamda bulunabilecek diğer türlerin çözünmeyen gümüş tuzlarının veya metal hidroksitlerin oluşması) en aza indirger.

SIRA SİZDE 3

Bir halojenür tayinini Volhard ya da Mohr yöntemlerinden biriyle gerçekleştirmeniz gerekiyor. Kullanılacak arjentometrik yöntemi seçerken nelere dikkat edersiniz, bahsedilen yöntemlerin avantajları ve dezavantajları açısından da değerlendirerek tartışınız.

ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARININ UYGULAMA ALANLARI

Gümüş nitrat çözeltisinin kullanılmasıyla, çok çeşitli numunelerde, özellikle halojenür tayinleri sıklıkla yapılmaktadır. Hatta, Volhard yönteminin değişik uygulamalarıyla K^+ ve Zn^{2+} gibi iyonlarının tayini de mümkün olabilmektedir. Aşağıda çöktürme titrasyonlarının uygulamalarına yönelik birkaç örnek verilmiştir.

ÖRNEK 9.3

Bir yağ numunesindeki sodyum klorürün (NaCl) yüzdesini bulmak için Volhard yöntemiyle bir analiz yapılmıştır. Bu yöntemde, 250,0 mg yağ örneği ısıtılıp, 200 mL sıcak suda çözülmüştür. Çözünmeyen kısım süzülerek uzaklaştırılmıştır. Sulu kısım 1,0 M nitrik asit (HNO_3) ile asitlendirilmiştir. Daha sonra bu çözelti üzerine 10,00 mL 0,155 M $AgNO_3$ ilave edilerek yağdaki klorür çöktürülmüştür. Bir miktar nitrobenzen ilavesinden sonra, ortamdaki aşırı Ag^+'nın geri titrasyonu için 12,00 mL 0,0980 M KSCN harcanmıştır. Yağdaki NaCl yüzdesini hesaplayınız.

Çözüm:

Numuneye eklenen
toplam gümüş miktarı: 10,00 mL x 0,155 mmol mL^{-1} = 1,550 mmol
Cl^- ile tepkimeden sonra
kalan aşırı Ag^+ : 12,00 mL x 0,0980 mmol mL^{-1} = 1,176 mmol*

Cl^- ile tepkimeye giren Ag^+ miktarı: 0,374 mmol Ag^+

Ag^+ ile Cl^- arasındaki stokiyometri 1:1 olduğundan bulunan bu değer aynı zamanda numunedeki Cl^-'ün mol sayısına eşittir. Buradan numunedeki NaCl miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\%NaCl = \frac{0,374 \text{ mmol NaCl} \times 58,50 \text{ mg mmol}^{-1} \text{ NaCl}}{250,0 \text{ mg numune}} \times 100 = 8,75\%$$

* SCN^- ile Ag^+ arasındaki stokiyometri de 1:1 olduğundan, burada bulunan SCN^-'nin milimol sayısı Ag^+'nın milimol sayısı olarak yazılmıştır.

ÖRNEK 9.4

Bir deniz suyu numunesindeki klorür miktarı Volhard yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir. Numuneden alınan 10,00 mL lik kısım 12,00 mL 0,1075 M $AgNO_3$ çözeltisi ile muamele edilmiştir. Gümüşün fazlası ise 0,100 M KSCN ile geri titre edilmiş ve dönüm noktasına kadar 2,50 mL KSCN harcanmıştır. Bu verilere göre deniz suyundaki Cl^- miktarını g L^{-1} olarak hesaplayınız.

Çözüm:

Numuneye eklenen
toplam gümüş miktarı: 12,00 mL x 0,1075 mmol mL^{-1} = 1,290 mmol
Cl^- ile tepkimeden sonra
kalan aşırı Ag^+ : 2,50 mL x 0,100 mmol mL^{-1} = 0,25 mmol

Cl^- ile tepkimeye giren Ag^+ miktarı: 1,04 mmol Ag^+

Ag^+ ile Cl^- arasındaki stokiyometri 1:1 olduğundan bulunan bu değer aynı zamanda numunedeki Cl^-'ün mol sayısına eşittir. Buradan numunedeki Cl^- miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

1,04 mmol Cl^- x 35,453 mg $mmol^{-1}$ Cl^- = 36,871 mg = 0,03687 g Cl^-

0,03687 g Cl^- / 10 x 10^{-3} L numune = 3,687 g L^{-1}

ÖRNEK 9.5

4,00 g lık bir deterjan numunesindeki formaldehit (CH_2O) damıtılarak ayrı bir balonda toplanıyor. Balonda toplanan formaldehit üzerine, formaldehiti potasyum siyanohidrine çevirmek amacıyla 25,0 mL 0,135 M KCN ilave ediliyor.

$$K^+ + CH_2O + CN^- \rightarrow KOCH_2CN \qquad (1)$$

Tepkimeye girmeyen KCN'nin fazlası 35 mL 0,100 $AgNO_3$ ilavesi ile uzaklaştırılıyor.

$$2CN^- + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2(CN)_{2(k)} \qquad (2)$$

Bu tepkime sonrası ortamda kalan Ag^+'nın aşırısı ise 15 mL 0,140 M NH_4SCN ile titre ediliyor.

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN_{(k)} \qquad (3)$$

Numunedeki CH_2O (30,00 g mol^{-1}) yüzdesini hesaplayınız.

Çözüm:

Birden fazla geri titrasyon içeren bu tip problemlerin çözümünde sondan başa gitmek faydalı olabilir.

mmol SCN^- = 15 mL x 0,140 mmol mL^{-1} = 2,1 mmol SCN^-

SCN^- ve Ag^+ arasındaki (3) nolu tepkime sitokiyometrisi 1:1 olduğundan elde edilen bu değer aynı zamanda aşırı Ag^+'nın mmol sayısıdır (aşırı Ag^+ = 2,1 mmol).

KCN ile tepkimeye giren mmol Ag^+
= (35 mL x 0,100 mmol mL^{-1}) - 2,1 mmol = 1,4 mmol Ag^+

CN^- ve Ag^+ arasındaki (2) nolu tepkime sitokiyometrisi 1:1 olduğundan elde edilen bu değer aynı zamanda aşırı CN^-'nin mmol sayısıdır (aşırı CN^- = 1,4 mmol).

Başlangıçta CH_2O üzerine ilave edilen CN^-'nin mmol sayısı
= 25 mL x 0,135 mmol mL^{-1} = 3,375 mmol

CH_2O ile tepkimeye giren CN^-'nin mmol sayısı
= 3,375 mmol - 1,4 mmol = 1,975 mmol CN^-

CH_2O ve CN^- arasındaki (1) nolu tepkime sitokiyometrisi 1:1 olduğundan elde edilen bu değer aynı zamanda CH_2O'nun mmol sayısıdır (mmol CH_2O= 1,975).

$$\%CH_2O = \frac{1{,}975 \text{ mmol} \times 0{,}03 \text{ g mmol}^{-1}\ CH_2O}{4{,}000 \text{ g numune}} \times 100 = 1{,}48\%$$

SIRA SİZDE 4

ClO_4^- ve Cl^- içeren bir numuneden 1,885 g alınıyor ve 250,0 mL çözeltisi hazırlanıyor. Bu çözeltiden alınan 50,00 mL'lik kısım 11,85 mL 0,06750 M $AgNO_3$ ile titre ediliyor (Cl^- için). Daha sonra alınan diğer bir 50 mL'lik kısım ise ClO_4^- yi Cl^-'e indirgemek için $V_2(SO_4)_3$ ile muamele ediliyor. Elde edilen toplam Cl^-'ün titrasyonu için ise 36,00 mL 0,06750 M $AgNO_3$ harcanıyor. Numunedeki ClO_4^- (99,50 g mol^{-1}) ve Cl^- (35,5 g mol^{-1}) yüzdelerini hesaplayınız.

Özet

Çöktürme titrasyonlarının ne amaçla kullanıldığını tartışmak

Genellikle $AgNO_3$'ın çöktürücü olarak kullanıldığı çöktürme titrimetrisi ile çok çeşitli numunelerde; halojenürlerin (F^-, Cl^-, I^- ve Br^-), AsO_4^{3-}, SCN^-, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-} gibi anyonların ve yağ asitlerinin tayini gerçekleştirilebilir.

Bir çöktürme titrasyonuna ait aşamaları sıralamak ve eğriyi türetmek

Titrasyonlarda genellikle üç ana bölge vardır: Eşdeğerlik noktası öncesi, eşdeğerlik noktası ve eşdeğerlik noktası sonrası. Bu üç bölgede hesaplamaların hangi yolla yapılacağı aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Eşdeğerlik noktasından önce, aşağıdaki tepkimeye göre Ag^+'nın tamamı Cl^- ile tepkimeye girerek tükenir ve ortamda Cl^- iyonu ve AgCl çökeleğinin çözünürlüğünden gelen çok çok az miktarda Ag^+ iyonu vardır. Bu nedenle pAg, $K_{çç}$ kullanılarak hesaplanır. Ama öncelikle gümüş iyonuyla tepkimesi sonucu ortamda kalan fazla Cl^- derişimini bulmak gerekir.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\,(k) \downarrow$$

Eşdeğerlik noktasında $[Ag^+] = [Cl^-]$ dur. $K_{çç}$ de yerine koyularak $[Ag^+]$ ve pAg bulunur.

Eşdeğerlik noktası geçildiğinde, başlangıçta bulunan Cl^- iyonlarının tamamı AgCl olarak çöktürülmüştür ve artık ortamda Ag^+ fazlası olmaya başlamıştır. Bu nedenle pAg'yi bulmak için ortamdaki fazla Ag^+ miktarını bulmak yeterlidir.

Titrasyon eğrisi, verilen hacimler ve bulunan pAg değerleri kullanılarak elde edilir.

Çöktürme titrasyonlarıyla gerçekleştirilen nicel analiz problemlerini çözmek

Çeşitli numunelerde bir analitin $AgNO_3$ ile titrasyonunda, uygun bir belirtecin kullanılmasıyla dönüm noktasına gelindiği anlaşılır. Dönüm noktasına kadar harcanan titrantın hacmi ve derişimi kullanılarak analitin derişimi stokiyometrik olarak bulunur. Çeşitli arjentometrik yöntemlerle gerçekleştirilen tayinlere örnek problemler, **"Çöktürme Titrasyonlarının Uygulama Alanları"** başlığı altında verilmiştir.

Kendimizi Sınayalım

1. 25 mL 0,0197 M $AlCl_3$ numunesinin 0,090 M $AgNO_3$ ile titrasyonunda kaç mL $AgNO_3$ harcanır?

a. 16,42
b. 15,47
c. 6,47
d. 5,47
e. 1,82

2. Aşağıdaki tayinlerden hangisi çöktürme titrasyonuyla gerçekleştirilir?

a. EDTA ile Zn^{2+}
b. HCl ile NaOH
c. Glisin ile Cu
d. $AgNO_3$ ile Br^-
e. NaOH ile KHP

3. Aşağıdakilerden hangisi Volhard yönteminde kullanılan belirteçtir?

a. Eosin
b. Demir (III) amonyum sülfat
c. Diklorofloresein
d. Potasyum dikromat
e. Potasyum kromat

4. Bir süt numunesindeki Cl^- miktarının Fajans yöntemi ile tayininde 10,05 mL 0,0146 M $AgNO_3$ çözeltisi harcanıyor. Analiz için 50,00 mL süt kullanıldığına göre sütteki Cl^- miktarını ppm olarak bulunuz.

a. 1041,8
b. 104,18
c. 10,418
d. 1,0418
e. 0,1042

5. 30,00 mL 0,100 M Br^- içeren bir numuneye 10,00 mL 0,100 M $AgNO_3$ ilave edildiğinde pAg değeri ne olur? (AgBr için $K_{çç} = 5,2 \times 10^{-13}$)

a. 10,98
b. 10,91
c. 6,96
d. 6,14
e. 3,02

6. 30,00 mL 0,100 M Br^- içeren bir numuneye 30,00 mL 0,100 M $AgNO_3$ ilave edildiğinde pAg değeri ne olur? (AgBr için $K_{çç} = 5,2 \times 10^{-13}$)

a. 10,98
b. 10,91
c. 6,96
d. 6,14
e. 3,02

7. Mohr yönteminde ideal pH çalışma aralığı nedir?

a. 3-6,5
b. 3,5-6
c. 4-7,5
d. 5-8,5
e. 6,5-10

8. Aşağıdakilerden hangisi adsorpsiyon belirteçlerinin bir özelliği **değildir?**

a. Adsorpsiyon belirteçlerinin kullanıldığı arjentometrik titrasyonlara Fajans Yöntemi adı verilir.
b. Adsorpsiyon belirteçleri, dönüm noktasında oluşan çökeleğin yüzeyine tutunan (adsorplanan) ya da yüzeyden salınma (desorplanan) özelliği gösteren maddelerdir.
c. Eosin bazik bir yapıya sahip olduğundan halojenür analizlerinde daha çok tercih edilir.
d. Adsorpsiyon belirteçlerinin serbest ve katı yüzeyinde adsorplanmış hallerinin renkleri farklıdır
e. Floresein tipik bir adsorpsiyon belirtecidir.

9. Aşağıdaki tepkimelerden hangisi, Volhard yönteminde dönüm noktasında gerçekleşen tepkimedir?

a. $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$
b. $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$
c. $SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow FeSCN^{2+}$
d. $AgCl + SCN^- \rightarrow AgSCN + Cl^-$
e. $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$ (k)

10. Aşağıdaki maddelerden hangisi Fajans yöntemiyle **tayin edilemez?**

a. Hidroksit (OH^-)
b. Bromür (Br^-)
c. Tiyosiyanür (SCN^-)
d. İyodür (I^-)
e. Klorür (Cl^-)

Yaşamın İçinden

Travertenler

Traverten sözcüğü, İtalya'da geniş traverten çökeltilerinin bulunduğu Tivoli'nin, Roma zamanındaki adı olan "Tivertino"dan gelmektedir. Traverten çok yönlü, çeşitli nedenlere ve ortamlara bağlı, kimyasal tepkime sonucu çökelme ile oluşan bir kayadır.

Travertenler, kalsiyum bikarbonatlı suların bıraktıkları çökeleklerdir. Termal sulardaki kalsiyum bikarbonatın aşırı miktarda bulunması ve suyun yüzeye çıkışı sonucu karbondioksit açığa çıkmakta ve kalsiyum karbonat çökmektedir. Bu arada bir molekül su oluşmaktadır.

Tepkime şöyledir:

$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$

Bu tepkimenin oluşumunda, hava şartları, ısı kaybı, akışın yayılımı ve süresi etkilidir. Çökelme, termal sudaki karbondioksit, havadaki karbondioksit ile dengeye gelinceye kadar devam etmektedir.

Bu tip suların bulunduğu ortamdaki bitkilerin kalsiyum karbonatla örtülmesi sonucu oluşan taşların çok delikli hafif olanlarına ve fazla miktarda bitki sap yapraklarına kapsayanlarına da "Traverten" denir. İçerlerinde, fazla miktarda süspansiyon halinde kalsiyum bikarbonat bulunan bu sular, sert (kireçli) sulardır. Türkiye'de büyük saha kaplayan ve inşaatta kaplama taşı olarak çok kullanılan Neojen göl kalterlerinin çoğu tarvertenimsi bir yapı gösterir. Bunlar şüphesiz kalsiyum bikarbonatlı suların eski göllere akması ile meydana gelmiştir. Daha yeni zamanlarda oluşan travertenler de yurdumuzda pek çoktur. Bunlar çok genç tektonik hareketlerle ilgili olarak meydana gelen çatlak ve faylardan çıkan, bu çeşit suların bıraktıkları çökeltilerdir. Hatta bu çökeltiler bu gün de oluşmaktadır. Denizli'nin kuzeybatısındaki Pamukkale'de fazla miktarda kalsiyum bikarbonat ihtiva eden bu suların içinde herhangi bir cisim, 8-10 saat kalsa üzerlerinde beyaz bir örtünün oluştuğu ve zamanla bu tabakanın kalınlaştığı görülür. Eğer bu sular bir çağlayan halinde yamaçlardan vadiye doğru akacak olursa, kat kat taraçalar ve havuzcuklar meydana gelir. Geniş bir alan kaplayan ve gayet hoş bir manzara gösteren Pamukkale tüf ve travertenleri dünyada bu tür oluşumların en güzellerinden biridir. Travertenler, süs ve kaplama taşı olarak bütün dünyada olduğu gibi yurdumuzda da çok kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır. Çıkarma, işleme ve kesilmesinin kolay olması, yeterli miktarda bulunması, istenilen şeklin kolayca verilmesi, bazılarının demir oksidi kapsaması ve dolayısıyla sarı pas renkli olması bu taşları kaplama işlerinde kullanılmasını sağlamaktadır. Travertenlerin birçokları delikli olmalarına rağmen dayanıklı ve oldukça serttir. Avrupanın birçok şehrinde Romanya, Viyana, Napoli ve Kuzey İtalya'da ve Güney Fransa'da bir çok binalarda traverten kullanılmaktadır. Türkiye'de inşaat işlerinde faydalanılan başlıca traverten ocakları: Denizli (Pamukkale-Akköy),Çankırı (Çerkeş-Eskipazar),Ankara (Maliköy), Antalya (Koyaltı), Bursa (Muradiye), Konya (Gödene) mevkilerinde bulunmaktadır.

Kaynak: http://www.abdmert.esmartweb.com/denizli/pamukkale/ptra.htm ve http://www.frmtr.com/halkla-iliskiler-turizm-ve-insan-kaynaklari-ulastirma/1024641-travertenler.html sitelerinden derlenmiştir. Erişim tarihi: 10.05.2009

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. a	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarının Uygulama Alanları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
2. d	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
3. b	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
4. b	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarının Uygulama Alanları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
5. a	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
6. d	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyon Eğrileri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
7. e	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
8. c	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
9. c	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
10. a	Yanıtınız yanlış ise "Çöktürme Titrasyonları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Titrasyon eğrisi Örnek 9.1'de ki yol takip edilerek oluşturulur. Eşdeğerlik noktasına yine 20,00 mL $AgNO_3$ ilavesinde ulaşılır. Ancak ortaya çıkan eğri, Şekil 9.1deki ile kıyaslandığında keskinlik çok daha azdır ve dönüm noktasının tayini neredeyse imkansızdır. Çıkan sonuçtan anlaşılacağı üzere, titrasyon eğrilerinde dönüm noktasının keskinliğine tepkime tamamlanabilirliğinin yanı sıra, titrant derişiminin etkisi de oldukça büyüktür.

Sıra Sizde 2

Şekil 9.2' ye tekrar göz attığınızda Br^- iyonuna ait eğrinin Cl^- ve I^- arasında yer alması gerektiği açıktır.

Sıra Sizde 3

Mohr yöntemi, geri titrasyon gerektirmediğinden Volhard yöntemine göre daha basit ve az zaman alıcıdır. Ancak halojenür tayini yapılacak olan numunede fosfat (PO_4^{3-}), kromat (CrO_4^{2-}), arsenat (AsO_4^{3-}) gibi iyonlar da bulunuyorsa tayini Volhard yöntemiyle gerçekleştirmek gerekir.

Sıra Sizde 4

Sorunun birinci kısmında harcanan $AgNO_3$ miktarından numunedeki Cl^- için mmol sayısı, ikinci kısım için harcanan $AgNO_3$ miktarından ise numunede bulunan ve de ClO_4^-'ın indirgenmesiyle oluşan toplam Cl^- için mmol sayısı bulunur. Aradaki fark ClO_4^-'nin mmol sayısını verir. Bulunan mmol sayıları 50 mL'lik kısımlar için geçerlidir. Başlangıçtaki 250 mL'lik numuneye geçmek için seyrelme faktörü olan 5 (250/50) ile bu değerler çarpılır. Daha sonra g miktarlara geçilir ve toplam numune kütlesine bölünüp 100 ile çarpılır. Sonuçlar: % 43,02 ClO_4^- ve % 7,51 Cl^- olarak bulunur.

Yararlanılan Kaynaklar

Christian, G.D. (1994). **Analytical Chemistry,** New-York: John Wiley and Sons, Inc, Fifth Edition.

Schwarzenbach, G., **Complexometric Titrations** (1957). London: Chepman and Hall

Skoog, A.D., West, D.M., Holler, F.J. (1996). **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Florida: Saunders College Publishing, Seventh Edition

http://www.abdmert.esmartweb.com/denizli/pamukkale/ptra.htm

http://www.frmtr.com/halkla-iliskiler-turizm-ve-insan-kaynaklari-ulastirma/1024641-travertenler.html

10

Amaçlarımız

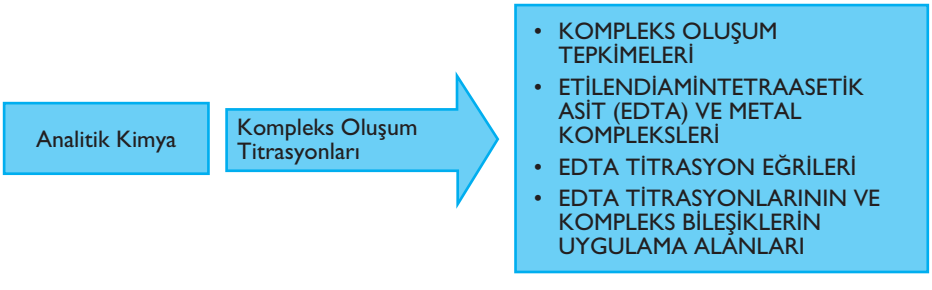
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Kompleks oluşum titrasyonlarının dayandığı temel kavramları açıklayabilecek,
- EDTA'nın kompleksometrik titrasyonlardaki önemini açıklayabilecek,
- Bir kompleksometrik titrasyona ait aşamaları sıralayabilecek ve eğriyi türetebilecek,
- Kompleks oluşum titrasyonlarıyla yapılan tayinleri yorumlayabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- Kompleksometri
- Metal Kompleksleri
- EDTA
- Doğrudan titrasyon
- Geri titrasyon
- Yerdeğiştirme titrasyonu
- Maskeleme

İçerik Haritası



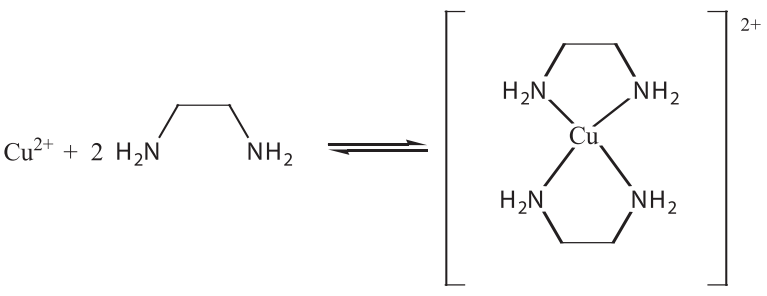
Kompleks Oluşum Titrasyonları

Metal iyonlarının çoğu, elektron sunabilen gruplarla kompleks bileşik oluştururlar. Metallerin bu kompleks oluşum tepkimelerinden yaralanılarak titrimetrik tayinleri gerçekleştirilebilir. Kompleksometrik metotlar olarak da bilinen bu metotlar, 1940 yıllarında analitik uygulamalarda yer almaya başlamıştır. Metallerin kompleks-oluşum titrasyonları ile nasıl tayin edildiklerini anlayabilmek için öncelikle kompleks bileşiklerin özellikleri ve kompleks-oluşum tepkimeleri hakkında fikir sahibi olmamız faydalı olacaktır.

KOMPLEKS OLUŞUM TEPKİMELERİ

Azot (N), oksijen (O), kükürt (S) gibi paylaşılmamış elektron çifti sağlayabilen atomları içeren moleküller, metal katyonları ile bu elektron çiftlerini paylaşarak **koordine kovalent bağ** oluştururlar. Bir katyonun, elektron sunabilen bu tür maddelerle tepkimeye girerek oluşturdukları bileşiklere **kompleks bileşik,** oluşan koordine kovalent bağların sayısına da **koordinasyon sayısı** adı verilir. Örneğin bakır (II) katyonunun kompleks bileşiklerinde koordinasyon sayısı dört, alüminyum (III) katyonunun ise altıdır. Bu tepkimelerde metale elektron sunan maddelere **ligand** denir. Ligandlar da sahip oldukları elektron çifti sayılarına göre gruplandırılırlar. Bir çift elektrona sahip ligandlara tek dişli (monodentat), iki çift elektrona sahip olanlara iki dişli (bidentat), üç dişli olan ligandlara ise üç dişli (tridentat) ligandlar denilir. Bir metal katyonunun, çok dişli bir ligandla tepkimeye girerek oluşturdukları halkalı kompleks bileşiklere **şelat** adı verilir. Şelatlara örnek olarak bakır(II)'nin etilendiamin ligandı ile oluşturduğu kompleks bileşik örnek verilebilir:

Bu örnekte görüldüğü gibi iki azot atomundan dolayı iki çift elektron sunabilen etilendiamin ligandı, koordinasyon sayısı dört olan bakır(II) iyonu ile dört koordine kovalent bağ yaparak şelat bir yapı oluşturmuştur.



Koordine kovalent bağ: Elektron çifti sağlayabilen atomları içeren moleküllerin, metal katyonları ile bu elektron çiftlerini paylaşarak oluşturdukları bağ türüdür.

Kompleks bileşik: Bir çift elektron sunabilen maddelerin, metal katyonlarıyla tepkimeye girerek oluşturdukları bileşiklere verilen addır.

Koordinasyon sayısı: Metal katyonunun yapabildiği bağ sayısıdır.

Ligand: Elektron çifti sağlayabilen atom, iyon veya moleküllere verilen addır.

Şelat: Bir metal katyonunun, birden fazla elektron çifti sağlayabilen bir ligandla tepkimeye girerek oluşturdukları halkalı kompleks bileşiklere verilen addır.

KİTAP **Kompleks bileşikler ve koordinasyon kimyası ile ilgili daha geniş bilgiyi Gary Miessler, Donald A. Tarr, çeviri editörleri: Nurcan Karacan ve Perihan Gürkan, İnorganik Kimya, Palme Yayıncılık: Ankara, 2002 kitabında bulabilirsiniz.**

DİKKAT **Kompleks bileşiklerde oluşan koordine kovalent bağın, kovalent bağdan farkı, bağ oluşumu için gerekli elektronların tamamının ligand tarafından sağlanmasıdır.**

DİKKAT **Kompleks oluşum tepkimelerinde bir çift elektron alan metal iyonu Lewis asidi, bir çift elektron veren molekül ise Lewis bazıdır.**

Kompleks oluşum titrasyonlarında metal katyonu analit, ligand ise titrant olarak yer alır. Bir ligandın titrant olarak kullanılabilmesi için *çok dişli* olması tercih edilir. Çünkü *tek dişli* ligandların tepkimeleri birden fazla basamaklı ve çok ara ürünlü olmaktadır, bu da titrasyon tepkimelerinde istenmeyen bir özelliktir. Çizelge 10.1'de titrant olarak kullanılabilen bazı ligandlar verilmiştir.

Kompleksometrik titrimetride, titrant olarak genelde bir metale birden fazla elektron çifti sunabilen aminokarboksilik asitler kullanılır. En çok tercih edilen aminokarboksilik asit, Etilendiamintetraasetikasit (EDTA) dir ve kitabın kapsamında da çoğunlukla EDTA ile yapılan titrasyonlardan bahsedilecektir.

Çizelge 10.1 *Titrant olarak kullanılabilen çok dişli ligandlar*

Tür	Ligand İsmi*
Çift dişli	Etilendiamin (en)
Dört dişli	Trietilentetraamin (trien) Nitrilotriasetikasit (NTA)
Altı dişli	Etilendiamintetraasetikasit (EDTA) Siklohekzandiamintetraasetikasit (CDTA)
Sekiz dişli	Dietilentriaminpentaasetikasit (DTPA)

* *İsimleri verilen bu ligandların açık yapılarını Larry G. Hargis, Analytical Chemistry Principles and Techniques, Prentice Hall: New Jersey, 1988, adlı kitap sayfa 208'de bulabilirsiniz.*

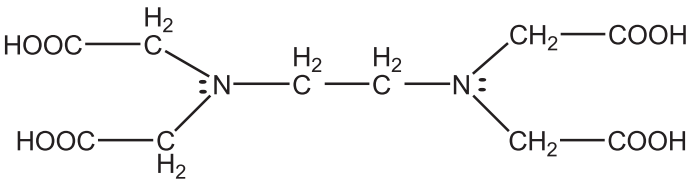
SIRA SİZDE 1 **NTA ile Cu^{2+} arasında oluşan kompleks bileşikte, oluşan bağ türü nedir, bu bağlanmada elektron çifti veren taraf hangisidir, oluşan kompleks bileşik nasıl bir yapıya sahiptir?**

ETİLENDİAMİNTETRAASETİK ASİT (EDTA) VE METAL KOMPLEKSLERİ

Şekil 10.1'de görüldüğü gibi EDTA dört karboksil ve iki amin grubuna sahiptir ve bir metal iyonuyla altı bağ yapabilir. EDTA katyonun yükü ne olursa olsun metal ile 1:1 oranında tepkimeye girer. Tipik bir metal-EDTA kompleksinin (şelatının) yapısı Şekil 10.2'de verilmiştir. Şekil 10.2'de görüldüğü gibi oluşan şelat kafes şeklinde bir yapıya sahiptir ve bu nedenle de oldukça kararlıdır. Tüm bu nedenlerden dolayı EDTA oldukça kullanışlı bir titranttır. Aşağıda metal-EDTA kompleks oluşum tepkimesi ve oluşum sabiti (K_{ol}) ifadeleri verilmiştir:

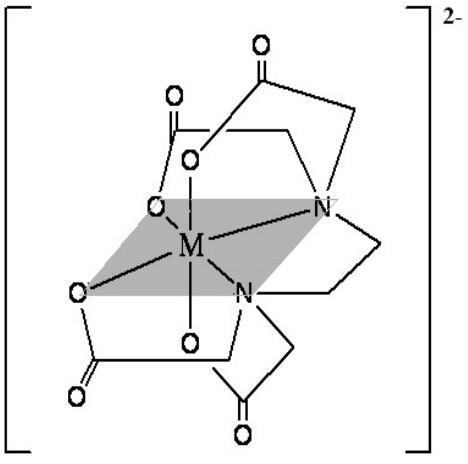
$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{ol} = \frac{\left[MY^{(n-4)+}\right]}{\left[M^{n+}\right]\left[Y^{4-}\right]} \tag{10.1}$$

Şekil 10.1



EDTA'nın molekül yapısı

Şekil 10.2



Metal-EDTA şelatının genel molekül yapısı

EDTA'nın çeşitli metaller ile oluşturduğu kompleks bileşiklere ait denge sabitleri (K_{ol}) Çizelge 10.2'de verilmiştir.

Katyon	K_{ol}	Katyon	K_{ol}
Ag^{+}	$2{,}1 \times 10^{7}$	Cu^{2+}	$6{,}3 \times 10^{18}$
Mg^{2+}	$4{,}9 \times 10^{8}$	Zn^{2+}	$3{,}2 \times 10^{16}$
Ca^{2+}	$5{,}0 \times 10^{10}$	Cd^{2+}	$2{,}9 \times 10^{16}$
Sr^{2+}	$4{,}3 \times 10^{8}$	Hg^{2+}	$6{,}3 \times 10^{21}$
Ba^{2+}	$5{,}8 \times 10^{7}$	Pb^{2+}	$1{,}1 \times 10^{18}$
Mn^{2+}	$6{,}2 \times 10^{13}$	Al^{3+}	$1{,}3 \times 10^{16}$
Fe^{2+}	$2{,}1 \times 10^{14}$	Fe^{3+}	$1{,}3 \times 10^{25}$
Co^{2+}	$2{,}0 \times 10^{16}$	V^{3+}	$7{,}9 \times 10^{25}$
Ni^{2+}	$4{,}2 \times 10^{18}$	Th^{4+}	$1{,}6 \times 10^{23}$

* *Bu çizelgede verilen veriler 0,1 iyonik şiddet ve 20°C için geçerlidir.*

Çizelge 10.2 *EDTA-Metal komplekslerine ait K_{ol} değerleri**

Kaynak: *Schwarzenbach, G., Complexometric Titrations (1957). London: Chepman and Hall*

EDTA, aynı zamanda dört protonlu bir asittir ve çeşitli protonlanmış formlarda bulunabilir, EDTA'nın bu formları H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} ve Y^{4-} olarak gösterilir. EDTA'daki bu protonların ayrışmasına ilişkin tepkimeler aşağıda verilmiştir:

$$H_4Y \rightleftharpoons H^+ + H_3Y^- \quad K_{a1} = 1{,}0\times10^{-2} = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} \qquad (10.2)$$

$$H_3Y^- \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{2-} \quad K_{a2} = 2{,}2\times10^{-3} = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \qquad (10.3)$$

$$HY^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \quad K_{a3} = 6{,}9\times10^{-7} = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad (10.4)$$

$$HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \quad K_{a4} = 5{,}5\times10^{-11} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} \qquad (10.5)$$

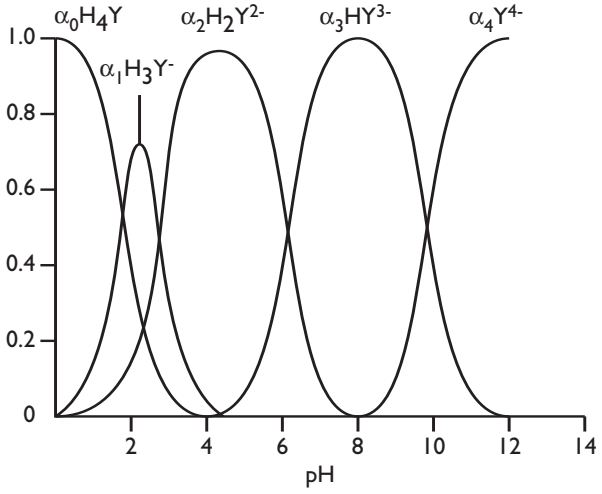
DİKKAT

Poliprotik asitlere ait bilgiler Ünite 8'de verilmiştir. Bu üniteye tekrar göz atılması EDTA ile ilgili dengeleri anlamada faydalı olabilir.

Bahsi geçen EDTA türlerinin hepsi pH'ın bir fonksiyonudur ve hangi pH'da hangi türlerin olabileceği Şekil 10.3'de gösterilmiştir. H_4Y'nin sudaki çözünürlüğü son derece azdır. Bu nedenle genellikle disodyum tuzu ($Na_2H_2Y_2.2H_2O$) kullanılarak EDTA çözeltileri hazırlanır.

Şekil 10.3

EDTA türlerinin pH'a göre dağılımları



Şekil 10.3'de görüldüğü gibi EDTA ortamın pH'ına göre farklı formlarda bulunabilir ve metal katyonlarının EDTA ile oluşturacağı kompleksler de ortam pH'ına göre değişir. Bu nedenle EDTA ile titrasyonlar daima bilinen pH'larda tampon çözelti kullanılarak gerçekleştirilir. Bu durum diğer katyonların bozucu etkilerini ön-

lemek açısından da faydalıdır. Şekil 10.3'de, α olarak verilen değerler Ünite 5'den de hatırlayacağınız üzere bir aside ait ayrışma dereceleridir. Bazı kitaplarda α, bağıl derişim olarak da geçmektedir. H_4Y için α_4 Eşitlik 10.6'da verilmiştir.

$$\alpha_4 = \frac{\left[Y^{4-}\right]}{c_t} \qquad (10.6)$$

$\mathbf{c}_T$, kompleksleşmemiş EDTA türlerinin toplam molar derişimidir:

$$\mathbf{c}_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \qquad (10.7)$$

Eşitlik 10.6 ve 10.7'den anlaşılacağı üzere α_4'ün hesaplanmasında kompleksleşmemiş bütün EDTA formlarının derişimi gerekmektedir, ancak Eşitlik 10.2'den 10.7'ye olan eşitliklerin birleştirilmesiyle bu formlardan bağımsız doğrudan pH'a bağımlı bir eşitlik elde edilir (Eşitlik 10.8):

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}\left[H^+\right] + K_{a1}K_{a2}\left[H^+\right]^2 + K_{a1}\left[H^+\right]^3 + \left[H^+\right]^4} \qquad (10.8)$$

Diğer EDTA türleri için α değerleri de benzer yolla elde edilir. Örneğin α_2 için basitleştirilmiş eşitlik aşağıdaki şekildedir (Eşitlik 10.9).

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}\left[H^+\right]^2}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}\left[H^+\right] + K_{a1}K_{a2}\left[H^+\right]^2 + K_{a1}\left[H^+\right]^3 + \left[H^+\right]^4} \qquad (10.9)$$

ÖRNEK 10.1

pH 10'a tamponlanmış bir EDTA çözeltisinde 4. ayrışma derecesini (α_4) hesaplayınız.

Çözüm:

pH'dan yararlanılarak $[H^+]$ değeri bulunur ve Eşitlik 10.8'de K_a değerleri ile birlikte yerine konulur.

pH = 10 $\rightarrow [H^+] = 1{,}0 \times 10^{-10}$

$K_{a1} = 1{,}02 \times 10^{-2}$

$K_{a1}K_{a2} = 2{,}18 \times 10^{-5}$

$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = 1{,}51 \times 10^{-11}$

$K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} = 8{,}31 \times 10^{-22}$

$$\alpha_4 = \frac{8{,}31\times10^{-22}}{8{,}31\times10^{-22} + 1{,}51\times10^{-11}(1{,}0\times10^{-10}) + 2{,}18\times10^{-5}(1{,}0\times10^{-10})^2 + 1{,}02\times10^{-2}(1{,}0\times10^{-10})^3 + (1{,}0\times10^{-10})^4}$$

$$\alpha_4 = 0{,}35$$

pH:2-11 aralığı için aynı hesaplamalar yapıldığında Çizelge 10.3'deki veriler elde edilir.

Çizelge 10.3 *EDTA için farklı pH'larda ki α_4 değerleri*

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	7,0	$4,8 \times 10^{-4}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$	9,0	$5,2 \times 10^{-2}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	10,0	$3,5 \times 10^{-1}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	11,0	$8,5 \times 10^{-1}$

Durum Oluşum Sabitleri

Durum oluşum sabitleri, pH'a bağlı oluşum denge sabitleridir. Eğer Eşitlik 10.6'dan $[Y^{-4}]$ çekilip, Eşitlik 10.1'de yerine koyulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$K_{ol} = \frac{\left[MY^{(n-4)+}\right]}{\left[M^{n+}\right]\alpha_4 c_T} \qquad (10.10)$$

K_{ol} sabitinin α_4 ile birleştirilmesiyle K_{ol}' şeklinde gösterilen durum oluşum sabiti elde edilmiş olunur (Eşitlik 10.11).

$$K_{ol}\alpha_4 = K_{ol}' = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \qquad (10.11)$$

Bu eşitlik verilen bir pH'da faklı türlerin denge derişimlerini hesaplamada kullanılır.

ÖRNEK 10.2 *pH 5'de analitik derişimi 0,0120 M olan CuY^{2-} kompleks çözeltisindeki Cu^{2+}'nin denge derişimini ve pCu değerini bulunuz.*

Çözüm:

Çözüm için Eşitlik 10.11 kullanılacaktır.

1. adım: pH = 5 ise 5 = -log$[H^+]$ denkliğinden $[H^+] = 1 \times 10^{-5}$ M olarak bulunur.

2. adım: Çizelge 10.2'den CuY^{2-} kompleksi için oluşum sabiti, K_{ol}, $6,3 \times 10^{18}$ olarak bulunur.

$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2-}$$

3. adım: Denge tepkimesine göre dengedeki CuY^{2-} derişimi aşağıdaki gibi yazılır:

$[CuY^{2-}] = 0,0120 - [Cu^{2+}]$

K_{ol} değerinin oldukça büyük olması bu dengenin yönünün daha çok kompleks oluşumuna yönelik olduğunu gösterir, dolayısıyla Cu^{2+} derişimi CuY^{2-} derişiminin yanında çok küçüktür ve ihmal edilebilir, böylece aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$[CuY^{2-}] = 0,0120$ M

4. adım: Çizelge 10.3'den ise pH 5 deki α_4 değeri $3,5 \times 10^{-7}$ olarak bulunur.
5. adım:

$$K_{ol}\alpha_4 = K'_{ol} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]c_T}$$

Eşitlik 10.11'e ve buraya kadar eldeki verilere baktığımızda eşitlikte iki bilinmeyen kalmıştır, bunlardan biri zaten soruda istenen $[Cu^{2+}]$ diğeri ise c_t değeridir. Ortamda bulunabilecek EDTA türlerinin ve Cu^{2+}'nın tek kaynağı CuY^{2-} kompleks bileşiği olduğundan ve EDTA ile metal arasındaki tepkime birebir olduğundan dolayı aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$[Cu^{2+}] = c_t$

6. adım: Artık tüm bu verileri Eşitlik 10.11'de yerine koyup sonuca ulaşabiliriz:

$6,3 \times 10^{18} \times 3,5 \times 10^{-7} = 0,120 / [Cu^{2+}]^2$
$[Cu^{2+}] = 2,33 \times 10^{-7}$ M
$pCu = -\log 2,33 \times 10^{-7} \rightarrow pCu = 6,63$ olarak bulunur.

Görüldüğü gibi $[Cu^{2+}] = 2,33 \times 10^{-7}$ değeri gerçekten 0,0120' nin yanında ihmal edilebilir düzeydedir ve 3. adımda yapılan ihmal doğrudur.

pH 6'da pCu değeri 8,20 olarak ölçülen CuY^{2-} kompleks çözeltisinin derişimini bulunuz.

SIRA SİZDE 2

EDTA TİTRASYON EĞRİLERİ

EDTA ile kompleksometrik titrasyon eğrileri, eklenen EDTA hacmine karşı titre edilen metalin p fonksiyonu kullanılarak çizilir. pM değerlerinin hesaplanması için gerekli metal derişimleri yine Eşitlik 10.11 kullanılarak bulunur. Eşdeğerlik noktası öncesi ve sonrası pM değerlerinin nasıl hesaplanacağını gösteren bir örnek aşağıda verilmiştir.

ÖRNEK 10.3

0,04 M $Ca(NO_3)_2$ içeren 25,0 mL'lik bir numune pH=10'a tamponlanmış ve 0,02 M EDTA ile titre edilmiştir. Bu titrasyona ait bir eğri türetiniz (CaY^{2-} için $K_{ol}=5,0\times 10^{10}$, pH 10'da $\alpha_4=0,35$'tir).

Çözüm:

1. adım: Eşitlik 10.11'i kullanabilmek için öncelikle durum oluşum sabiti hesaplanmalıdır.

$K_{ol}' = 5,0 \times 10^{10} \times 0,35 = 1,75 \times 10^{10}$

2. adım: Titrasyonun eşdeğerlik noktasına kaç mL'de ulaşıldığı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$M_{Ca} \times V_{Ca} = M_{EDTA} \times V_{EDTA}$$
$$0,04 \text{ mmol mL}^{-1} \times 25,0 \text{ mL} = 0,0200 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{EDTA}$$
$$V_{EDTA} = 50,0 \text{ mL}$$

3. adım: Eşdeğerlik noktası öncesi için, numuneye 20,0 mL EDTA ilavesindeki sonuca bakalım:

Ortamda bulunan türler Ca^{2+} ve EDTA türleridir (c_T). Ancak eşdeğerlik noktası öncesi ortamda bulunan Ca^{2+} derişimi henüz oldukça fazladır ve bu nedenle c_T ihmal edilebilir.

$$[Ca^{2+}] = c_{Ca} + \cancel{c_T}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{25,0 \times 0,040 - 20,0 \times 0,02}{25,0 + 20,0} = 0,0133\ M$$

$$pCa = -\log [Ca^{2+}] = -\log 0,0133 = 1,88$$

50,0 mL EDTA ilavesine kadar, pCa değerleri bu şekilde hesaplanabilir.

4. adım: Eşdeğerlik noktasında, ortamda bulunan başlıca tür CaY^{2-}'dir ve bu adımdaki çözüm için Örnek 10.2'deki yol izlenir.

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{25,0 \times 0,040}{50,0 + 25,0} = 0,0133\ M \approx [CaY^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] = c_T$$

$$K'_{ol} = 1,75 \times 10^{10} = \frac{0,0133}{[Ca^{2+}]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = 8,72 \times 10^{-7}$$

$$pCa = 6,06$$

5. adım: Eşdeğerlik noktası sonrası için, numuneye 60,0 mL EDTA ilavesindeki sonuca bakalım:

$$c_{CaY^{2-}} = [CaY^{2-}] + [Ca^{2+}]$$

$$c_T = c_{EDTA} + [Ca^{2+}]$$

Bu denkliklerde, ortamda bulunan Ca^{2+} derişimi artık iyice azaldığından, $[Ca^{2+}]$ ihmal edilebilir ve aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{25,0 \times 0,040}{60,0 + 25,0} = 0,0118\ M \approx [CaY^{2-}]$$

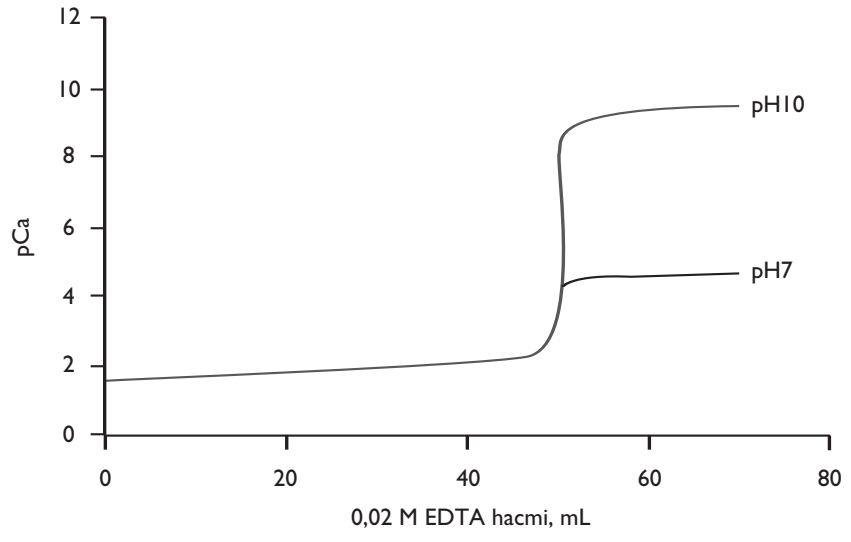
$$c_{EDTA} = \frac{60,0 \times 0,020 - 25,0 \times 0,040}{60,0 + 25,0} = 2,35 \times 10^{-3}\ M \approx c_T$$

$$K'_{ol} = 1,75 \times 10^{10} = \frac{0,0118}{[Ca^{2+}]2,35 \times 10^{-3}}$$

$$[Ca^{2+}] = 2,87 \times 10^{-10}\ M$$

$$pCa = 9,54$$

Görüldüğü gibi $[Ca^{2+}]$ gerçekten oldukça küçük bir değerdir ve yapılan ihmalde geçerlidir. Titrasyon eğrisi, ilave edilen EDTA hacimleri ve bulunan pCa değerleri kullanılarak Şekil 10.4'deki gibi elde edilir.



Şekil 10.4

0,040 M 25,0 mL Ca^{2+}'nin 0,020 M Na_2EDTA ile pH 10 ve pH 7'de ki titrasyon eğrileri

26,0 mL 0,060 M $Mg(NO_3)_2$ çözeltisinin 0,02 M EDTA ile titrasyonunda dönüm noktasına ulaşılması için kaç mL EDTA harcarsınız?

SIRA SİZDE 3

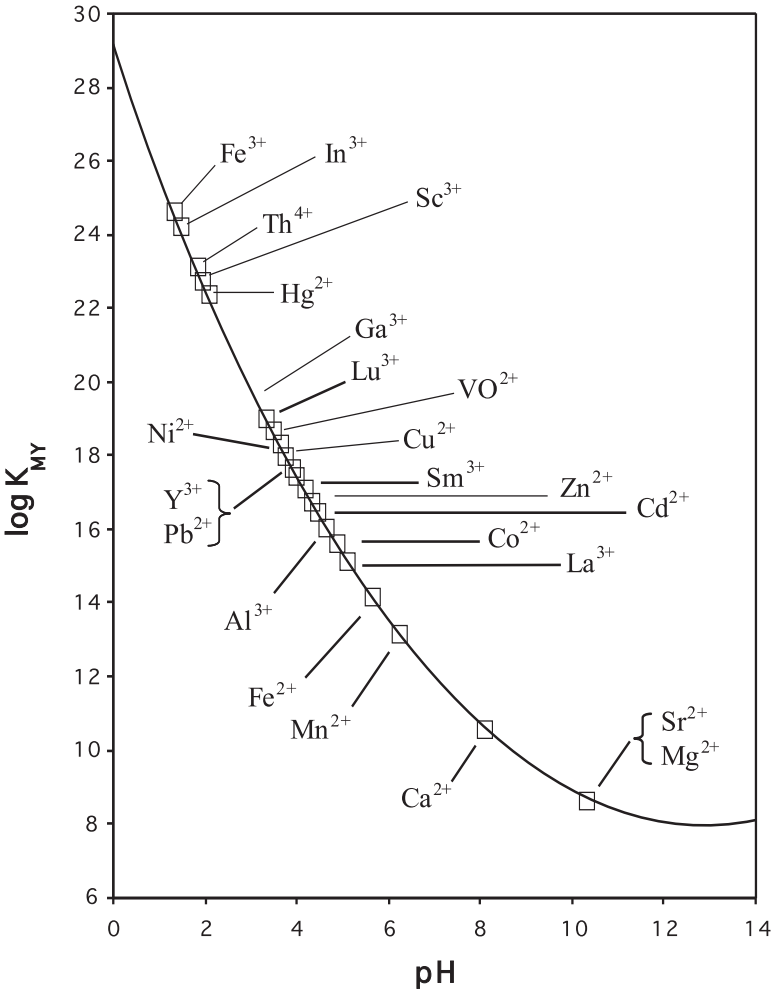
Kompleksometrik Titrasyon Eğrilerine Etki Eden Etmenler

Şekil 10.4'de aynı zamanda Ca^{2+} 'nın EDTA ile titrasyonuna pH'ın etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi aynı titrasyon pH 10 'da değil de pH 7 'de gerçekleştirilirse yeterince keskin bir dönüm noktası elde edilemez. Bu eğrilerden, Ca^{2+} 'nin EDTA ile titrasyonu için gerekli minumum pH değerinin 7 olduğu ve daha asidik çözeltilerde bu titrasyonun mümkün olmadığı anlaşılır. Ancak bu durum Ca^{2+} için geçerlidir, her bir metal iyonunun EDTA ile titrasyonu için gerekli minumum pH değeri farklıdır. Bazı metal iyonları asidik ortamda bazıları ise bazik ortamda EDTA ile kararlı kompleks oluşturur. Bu oldukça önemli bir özelliktir. Böylece ortam pH'ı ayarlanarak, birden fazla metal varlığında tek bir metal iyonunun titrasyonu gerçekleştirilebilir. Şekil 10.5'de çeşitli metal iyonlarının EDTA ile titrasyonu için gerekli minumum pH değerleri verimiştir. Görüldüğü gibi kuvvetli asidik ortamda sadece Fe^{2+}, In^{3+}, Th^{4+} ve Sc^{3+} iyonları titre edilebilmektedir. Örneğin hem Zn^{2+} hem de Mg^{2+} içeren bir numuneyi pH 7'de EDTA ile titre edersek yalnızca Zn^{2+} için tayin edilebilir bir dönüm noktası gözlenir.

Şekil 10.5

Çeşitli metal iyonlarının EDTA ile titrasyonu için gerekli minumum pH değerleri

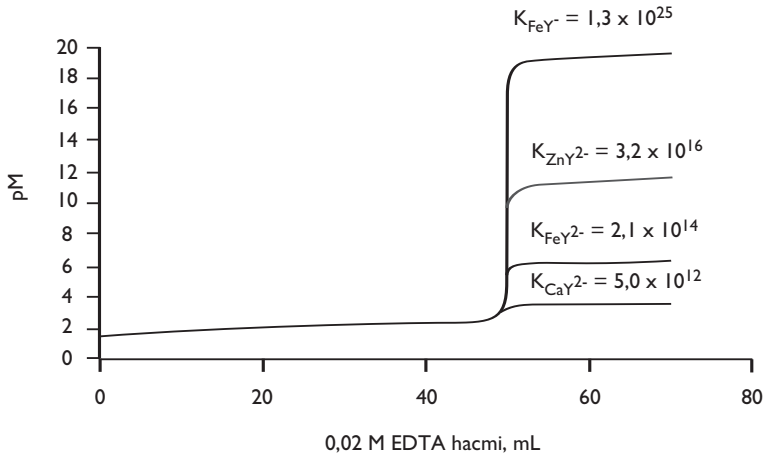
Kaynak: *Reilley, C.N. ve Schmid R.W. (1958). Analytical Chemistry, cilt 39 sayfa 947.*



Tıpkı çöktürme titrasyonlarında olduğu gibi kompleksometrik titrasyonlarda da, Ca^{2+} yerine başka bir metal katyonunu kullanıldığında, oluşacak kompleks bileşiğin K_{ol} değerine bağlı olarak, daha farklı eğriler elde edilecektir. Şekil 10.6'da tepkime tamamlanabilirliğinin EDTA titrasyon eğrilerine etkisi görülmektedir. Başarılı bir titrasyon için genel kural, K_{ol} değerinin 10^6 'ya eşit veya daha büyük olmasıdır. Şekil 10.6'dan görüldüğü gibi K_{ol} değeri yeterince büyük metallerin titrasyonlarında, pH 6 'da bile oldukça keskin bir dönüm noktası elde edilmektedir.

SIRA SİZDE 4

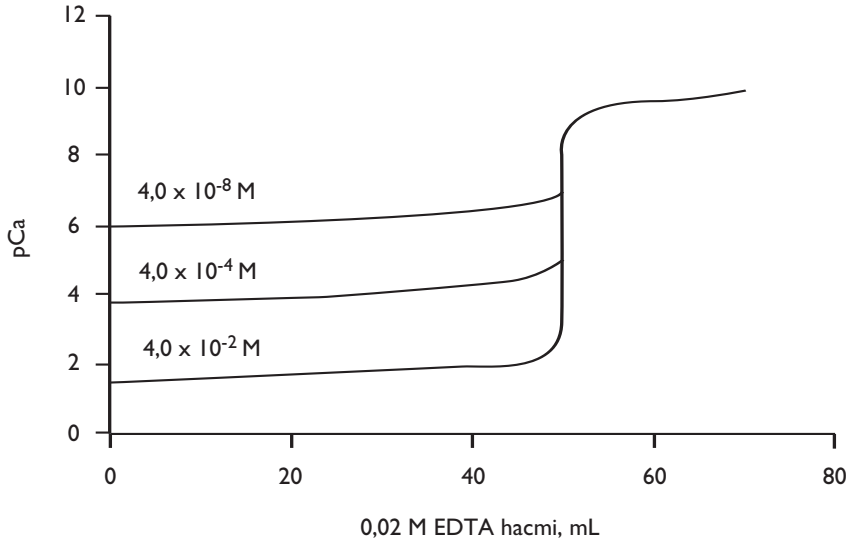
Fe^{3+}, Cu^{2+} ve Ca^{2+} içerdiği bilinen bir numunede, her bir bileşenin tayini için kompleksometrik bir yöntem öneriniz.



Şekil 10.6

Tepkime tamamlanabilirliğinin titrasyon eğrilerine etkisi (pH=6)

pH ve tepkime tamamlanabilirliğinden (oluşum sabiti) başka, titrasyon eğrilerinin keskinliğine etki eden diğer bir etken analit derişimidir. Şekil 10.7'de da bu etki görülmektedir.



Şekil 10.7

25,0 mL farklı derişimlerdeki Ca^{2+} iyonunun EDTA ile titrasyon eğrileri

EDTA Titrasyonlarında Dönüm Noktasının Belirlenmesi: Belirteçler

Kompleks oluşum titrasyonlarında genellikle dönüm noktasında renk değiştiren kimyasal belirteçler ya da ortamda bulunan metal iyon derişimini ölçebilen iyon seçici elektrotlar kullanılır. Kompleks oluşum belirteçleri zayıf kompleks oluşturucu reaktiflerdir ve kompleksleşmiş ve kompleksleşmemiş hallerinin renkleri farklıdır. Belirteç (In), titre edilecek çözeltiye eklendiğinde aşağıdaki tepkime oluşur:

$$\underset{\text{renk b}}{M + In} \rightleftharpoons \underset{\text{renk a}}{MIn}$$

Titrant ilavesiyle ise aşağıdaki tepkime oluşur:

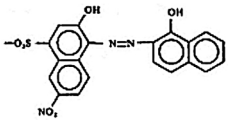
$$\underset{\text{renk a}}{MIn} + Y \rightleftharpoons MY + \underset{\text{renk b}}{In}$$

Bu ikinci tepkimenin oluşabilmesi için metal-titrant kompleksinin (MY), metal-belirteç kompleksinden (MIn) daha kararlı olması gerektiği açıktır. Belirteçlerin çoğu EDTA'da olduğu gibi pH'dan etkilenir. Bu durum sahip oldukları protonlardan kaynaklanmaktadır. Örneğin EDTA titrasyonlarında sıklıkla kullanılan **Eriokrom siyahı T**, üç protonlu bir asittir ve H_3In olarak gösterilebilir. Eriokrom siyahının sulu çözeltideki baskın asit baz dengeleri aşağıdaki gibidir:

$$\underset{\text{kırmızı}}{H_2In^-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{mavi}}{HIn^{2-}} \qquad pK_{a2} = 6,3$$

$$\underset{\text{mavi}}{HIn^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{turuncu}}{In^{3-}} \qquad pK_{a3} = 11,55$$

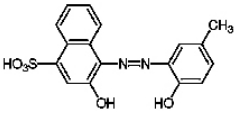
Eriokrom siyahı T:



Eriokrom siyahının metal kompleksleri genellikle kırmızı renklidir ve dönüm noktasında kırmızıdan maviye bir renk değişimi gözlenir. Ancak bu değişimin gözlenebilmesi pH:7-11 aralığında mümkün olmaktadır.

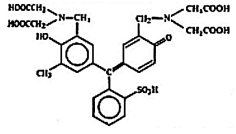
$$\underset{\text{kırmızı}}{MIn^-} + Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons MY^{2-} + \underset{\text{mavi}}{HIn^{2-}}$$

Kalmagit:



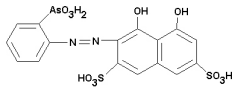
Erikrom siyahı T, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Zn^{2+} 'nun doğrudan titrasyonunda belirteç olarak kullanılabilir. Ancak Al^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} ve Cu^{2+} ile kararlı kompleksler oluşturduğundan az önce bahsedilen sebepten dolayı belirteç olarak kullanılamaz. Erikrom siyahı T 'nin diğer bir sınırlaması, sulu çözeltilerinin zamanla yükseltgenerek bozunmasıdır. Bu tepkimeyi yavaşlatmak için çözeltisine indirgeyici ajan olarak az miktarda askorbik asit eklenebilir, ya da titrasyona başlamadan hemen önce doğrudan katısı ilave edilebilir.

Ksilenol turuncusu:



Eriokrom siyahı T 'den başka belirteç olarak kullanılabilen bileşikler, yapısı Eriokrom siyahı T 'ye oldukça benzeyen fakat sulu çözeltisi biraz daha kararlı olan **kalmagit**, bakır ve demir için de kullanılabilen bir azo bileşiği olan **arsenazo I**, bizmut, kadmiyum ve toryum titrasyonlarında kullanılabilen **ksilenol turuncusu**dur.

Arsenazo I:



Verilen bilgilerden anlaşılacağı üzere EDTA titrasyonlarında belirteç seçiminde, analitin türünün yanı sıra, analizin gerçekleştirileceği pH aralığı da oldukça önemlidir. Örnek 10.4'de belirteçlerin geçiş aralığının nasıl bulunacağına dair bir örnek verilmiştir.

ÖRNEK 10.4 *pH 10'da Ca^{2+} 'nın EDTA ile titrasyonunda eriokrom siyahı T için geçiş aralığı nedir?*

Çözüm:

HIn^{2-} için pK_{a3} = 11,55 olarak verilmişti. Buradan $K_{a3} = 2,8 \times 10^{-12}$ olarak bulunur.

$CaIn^-$ için ise $K_{ol} = 2,5 \times 10^5$ 'dir.

Bir dönüm noktasında fark edilebilir bir renk değişiminin olabilmesi için renkli türlerden birinin diğerinden on kat fazla olması gerektiği varsayılır. Bu durumda $[CaIn^-] / [HIn^{2-}]$ 10 dan 0,1 e değiştiğinde renk gözlenir. K_{a3} ile K_{ol} 'nin çarpılması, bu problemin çözümünde yararlı bir eşitlik verebilir:

$$\frac{[CaIn^-]}{[Ca^{2+}][In^{3-}]} \times \frac{[H_3O^+][In^{3-}]}{[HIn^{2-}]} = \frac{[CaIn^-][H_3O^+]}{[Ca^{2+}][HIn^{2-}]} = 2,5\times10^5 \times 2,8\times10^{-12} = 7\times10^{-7}$$

Bu eşitlikten $[Ca^{2+}]$ çekilip yeniden düzenlendiğinde az önce sözü edilen oran elde edilir:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaIn^-]}{[HIn^{2-}]} \times \frac{[H_3O^+]}{7\times10^{-7}}$$

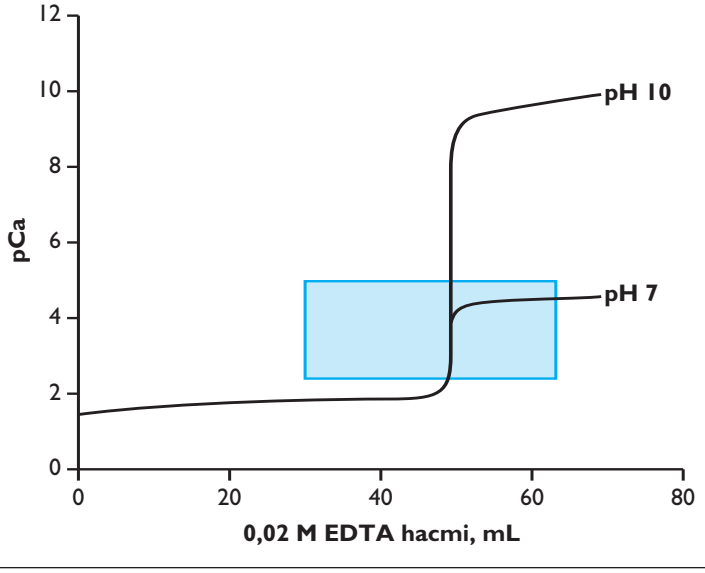
pH= 10 olduğuna göre $[H_3O^+]=1 \times 10^{-10}$ dur. $[CaIn^-]/[HIn^{2-}]$ oranı için de sırasıyla 0,1 ve 10 değerleri yerine konulursa aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

$$[Ca^{2+}] = 0,1\times\frac{1\times10^{-10}}{7\times10^{-7}} = 1,43\times10^{-5} \quad pCa = -\log\ (1,43\ \times\ 10^{-5}) = 4,84$$

$$[Ca^{2+}] = 10\times\frac{1\times10^{-10}}{7\times10^{-7}} = 1,43\times10^{-3} \quad pCa = -\log\ (1,43\ \times\ 10^{-3}) = 2,84$$

Geçiş aralığı: 2,84-4,84 olarak bulunur.

Bu geçiş bölgesi, Ca^{2+} 'nın Şekil 10.4' deki titrasyon eğrisinde işaretlendiğinde aşağıdaki Şekil 10.8 elde edilir. Eğrinin çok altlarına denk gelen bu bölge, eriokrom siyahı T'nin Ca^{2+} titrasyonu için pek uygun olmadığını göstermektedir. Oysa aynı hesaplamalar, Mg^{2+} için yapılırsa, doğrudan dönüm noktasını kapsayan bir renk geçiş aralığı bulunacaktır.



Şekil 10.8

0,040 M 25,0 mL Ca^{2+}'nin 0,020 M Na_2EDTA ile pH 10 ve pH 7'deki titrasyon eğrilerinde eriokrom siyahı T'nin geçiş aralığı

pH 10'da Mg^{2+} 'nın EDTA ile titrasyonunda eriokrom siyahı T için geçiş aralığını bulunuz ($MgIn^-$ için $K_{ol} = 1,0 \times 10^7$ dir).

SIRA SİZDE 5

EDTA TİTRASYONLARININ VE KOMPLEKSLERİN UYGULAMA ALANLARI

Maskeleme: Bir analizde tayin edilmesi istenmeyen bir bileşenin, o bileşenle seçimli olarak kararlı kompleks oluşturabilen bir kompleksleştiricinin ilavesiyle, analizi bozmasının engellenmesidir.

EDTA, bir çok metal katyonu ile kararlı kompleks oluşturabildiğinden, tayinlerde kullanılmasında, seçiciliği açısından soru işareti oluşturabilir. Ancak ünite içinde de bahsedildiği gibi, pH'ın ayarlanmasıyla EDTA'nın reaktivitesi kontrol altında tutulabilir. Böylece ortamda bulunan türlerin birbirini etkilemesi engellenmiş olur. Diğer bir yol ise ortama başka bir kompleksleştirici bileşiğin katılmasıdır. Bu bileşikler, ortamda bulunan istenmeyen bileşenlerle seçimli olarak tepkimeye girerek EDTA'dan daha kararlı kompleksler oluşturlar ve analizi yapılmayacak olan bu bileşenlerin EDTA ile tepkimeye girmelerini engellerler. Bu olaya **maskeleme** adı verilir.

Örneğin, içerisinde Zn^{2+}, Cd^{2+} ve Hg^{2+} gibi geçiş metalleri de bulunduran bir numunede Ca^{2+} tayini yapılmak isteniyorsa, EDTA ile titrasyon öncesi ortama maskeleyici olarak siyanür ilave edilir. Siyanür, geçiş metalleri ile EDTA'ya göre daha kararlı kompleksler oluşturur. Böylece EDTA sadece Ca^{2+} ile tepkimeye girer. Örnek 10.5'de maskeleme yöntemiyle gerçekleştirilen bir EDTA titrasyon uygulaması verilmiştir.

ÖRNEK 10.5

$MgCl_2$, $HgCl_2$ ve $ZnCl_2$ içerdiği bilinen bir numuneden 1,3078 g alınıyor ve 250,00 mL suda çözülüyor. 50,00 mL bir kısım alınarak pH 10 'a ayarlanıyor ve 30,00 mL 0,0520 M EDTA ilave ediliyor. Birkaç dakika karıştırıldıktan sonra EDTA'nın fazlası 15,00 mL 0,0160 M Mg^{2+} ile geri titre ediliyor. İkinci bir 50,00 mL'lik kısım bazik yapılarak NaCN'ün aşırısı ile muamele ediliyor ve böylece Hg^{2+} ve Zn^{2+} maskeleniyor. Bu kısmın titrasyonu için 17,10 mL 0,0520 M EDTA harcanıyor. Daha sonra bu çözelti formaldehit ile muamele edilerek Zn^{2+} serbest hale getiriliyor ve açığa çıkan Zn^{2+} 'nın titrasyonu için 7,46 mL 0,0520 M EDTA harcanıyor. Numunedeki her bir metal tuzunun yüzdesini hesaplayınız.

Çözüm:

1. adım: Yapılan ilk işlem, numuneden alınan 50 mL'lik kısımdaki metal iyonlarının toplam mmol sayısını verir.

$$Hg^{2+} + Zn^{2+} + Mg^{2+} = (30{,}00\ mL \times 0{,}0520\ mmol\ mL^{-1}) - (15{,}00mL \times 0{,}0160\ mmol\ mL^{-1})$$
$$= 1{,}32\ mmol$$

Ana numunedeki (250,0 mL) mmol sayısına geçmek için bulunan miktar 5 (250,0/50,00) ile çarpılmalıdır.

$$Hg^{2+} + Zn^{2+} + Mg^{2+} = 1{,}32 \times 250{,}0/50{,}00 = 6{,}60\ mmol$$

2. adım: Yapılan ikinci işlemde, Hg^{2+} ve Zn^{2+} maskelendiğine göre harcanan EDTA Mg^{2+} 'nın mmol sayısını verir (Yapılan işlem yine 50,00 mL içindir bu nedenle her adımda seyrelme faktörü olan 5 ile çarpmayı unutmamak gerekir).

$$Mg^{2+} = 15{,}10\ mL \times 0{,}0520\ mmol\ mL^{-1} = 0{,}785\ mmol \times 250{,}0/50{,}0 = 3{,}93\ mmol$$

3. adım: Son aşamada Zn^{2+} tayini gerçekleştirilmiştir.

$$Zn^{2+} = 7{,}46\ mL \times 0{,}0520\ mmol\ mL^{-1} = 0{,}388\ mmol \times 250{,}0/50{,}00 = 1{,}94\ mmol$$

4. adım: Bu verilerden Hg^{2+}'nın mmol sayısına rahatlıkla geçilebilir.

Hg^{2+}= 6,60 - (3,93 + 1,94) = 0,73 mmol

5. adım: Metallerin mmol sayıları tuzlarınınkine eşittir, bulunan mmol sayıları, molekül kütleleri ile çarpılarak numunedeki miktarları ve toplam numune miktarına oranları da yüzdelerini verecektir.

$$\%\ MgCl_2 = \frac{3{,}93\ \text{mmol}\ MgCl_2 \times 0{,}095\ \text{g mmol}^{-1}\ MgCl_2}{1{,}3078\ \text{g numune}} \times 100 = 28{,}51$$

Diğer metal tuzları da aynı yolla aşağıdaki miktarlarda bulunur:

% 20,25 $ZnCl_2$ ve % 15,25 $HgCl_2$

EDTA ile Titrasyon Yöntemleri

EDTA ile titrasyonlar beş farklı yöntemle yapılabilir, bu yöntemler: doğrudan titrasyon, geri titrasyon, yer değiştirme titrasyonu, dolaylı titrasyon ve alkalimetrik titrasyonlardır. Bu yöntemlerden en çok kullanılan ilk üç tanesi aşağıda açıklanmıştır.

Doğrudan Titrasyon

EDTA ile en az üç düzine metal, *doğrudan titrasyon* yöntemiyle tayin edilebilir. Ancak EDTA ile tepkimeleri yavaş olan bazı katyonların doğrudan titrasyonları mümkün olmamaktadır. Başlıca, Ca^{2+} ve Mg^{2+} tuzlarından kaynaklanan **su sertliğinin** tayini de genellikle EDTA ile doğrudan titrasyonla yapılır. EDTA ile toplam su sertliği tayini, su numunesinin pH 10'a tamponlanması ve eriokrom siyahı T ya da kalmagit belirteçleri kullanılması ile gerçekleştirilir. Tek bir titrasyonla her iki katyonun toplam derişimi bulunur ve sonuçlar $CaCO_3$ eşdeğeri olarak ifade edilir. Su sertliği tayini özellikle endüstride önemlidir. Çünkü sert su ısıtıldığında boru ve kazanlarda kireç ($CaCO_3$ ve/veya $MgCO_3$) oluşumuna neden olarak, enerji kaybına neden olabilir.

Su sertliği: Su sertliği, suda bulunan mineral maddelerin miktarının bir ölçüsüdür. Mineral tuzlar içeren su, sert su olarak tanımlanır. Suyun içerisinde ne kadar çok mineral tuz bulunursa o denli sert olacaktır. Su sertliği, numunedeki bütün çok yüklü katyonların toplam derişimine eşdeğer $CaCO_3$ derişimi olarak ifade edilir.

ÖRNEK10.6

100,0 mL şehir şebeke suyu, amonyak/amonyumklorür tampon çözeltisi ile pH 10 'a tamponlanarak, eriokrom siyahı T belirteci varlığında EDTA ile doğrudan titre edilmiştir. Titrasyon sonucu 0,01 M EDTA disodyum çözeltisinden 15,11 mL harcanmıştır. Suyun sertliğini ppm $CaCO_3$ (molekül kütlesi = 100,1 g mol^{-1}) olarak bulunuz.

Çözüm:

EDTA, metal katyonları ile bire bir tepkimeye girdiğinden EDTA'nın milimol sayısından Ca^{2+} miktarına geçilebilir.

mmol Ca^{2+} = (0,01 M × 15,11 mL) Y^{4-} × 1 mmol Ca^{2+}/1 mmol Y^{4-}
= 0,151 mmol

mmol $CaCO_3$ = 0,151 mmol Ca^{2+} × 1 mmol $CaCO_3$/1 mmol Ca^{2+}
= 0,151 mmol

$CaCO_3$ miktarı = 0,151 mmol × 100,1 mg $mmol^{-1}$ = 15,13 mg

ppm $CaCO_3$ = 15,13 mg / 0,100 L su = 151,3

Geri Titrasyon

Doğrudan titrasyon ile tayin edilemeyecek kadar yavaş tepkime oluşturan, ya da uygun belirteç bulunamayan türlerin tayini *geri titrasyon* ile gerçekleştirilir. Geri titrasyonda analit üzerine aşırı miktarda EDTA çözeltisi ilave edilir ve EDTA'nın fazlası erikrom siyahı ya da kalmagit belirteci varlığında standart Mg^{2+} veya Ca^{2+} çözeltisi ile titre edilir. Bu yöntemde EDTA'nın analit ile oluşturacağı kompleksin (MY^{2-}), kullanılan standart çözelti ile oluşturacağı kompleksten (MgY^{2-} veya CaY^{2-}) daha kararlı olması gerekmektedir.

ÖRNEK 10.7 *Hg^{2+} içeren bir numuneden 25,00 mL alınıyor ve amonyak tamponuyla pH 10,0'a ayarlanıyor. Üzerine 2 damla eriokrom siyahı ve 15,00 mL 0,03920 M EDTA ilave ediliyor. EDTA'nın fazlası ise 0,01520 M Mg^{2+} ile geri titre ediliyor. Bu titrasyon sonucu 22,50 mL Mg^{2+} harcandığına göre numunedeki Hg^{2+} derişimi nedir?*

Çözüm:

Numuneye eklenen toplam EDTA miktarı : 15,00 mL × 0,03920 M = 0,588 mmol

Hg^{2+} ile tepkimeden sonra kalan aşırı EDTA : 22,50 mL × 0,01520 M = 0,342 mmol*

Hg^{2+} ile tepkimeye giren EDTA miktarı : 0,246 mmol

* EDTA ile Mg^{2+} arasındaki stokiyometri 1 : 1 olduğundan Mg^{2+}'nın mmol sayısı doğrudan EDTA'nın mmol sayısı olarak alınmıştır.

$$\text{mmol } Hg^{2+} = 0{,}246 \text{ mmol EDTA} \times \frac{1 \text{ mmol } Hg^{2+}}{1 \text{ mmol EDTA}} = 0{,}246 \text{ mmol } Hg^{2+}$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{0{,}246 \text{ mmol}}{25{,}00 \text{ mL}} = 9{,}84 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Yerdeğiştirme Titrasyonu

Yerdeğiştirme titrasyonları da, tayin için uygun bir belirtecin bulunmadığı durumlarda başvurulan bir yoldur. Bu yöntemde analit üzerine MgY^{2-} veya ZnY^{2-} kompleksi ilave edilir. Analit, EDTA ile daha kararlı bir kompleks oluşturuyorsa aşağıda verilen yer değiştirme tepkimesi meydana gelir. Daha sonra burada açığa çıkan Mg^{2+} veya Zn^{2+} iyonu EDTA ile titre edilir.

$MgY^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$	Titrasyon öncesi tepkime
$Mg^{2+} + Y^{4-} \rightarrow MgY^{2-}$	Titrasyon tepkimesi

ÖRNEK 10.8 *2,50 g Tl^{3+} içerdiği bilinen bir numune MgY^{2-}'nin fazlası ile muamele ediliyor ve aşağıdaki tepkime sonucu açığa çıkan Mg^{2+} ise 5,20 mL 0,040 M EDTA ile titre ediliyor. Numunedeki $Tl_2(SO_4)_3$ (504,8 g mol^{-1}) yüzdesini bulunuz.*

$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons TlY^{-} + Mg^{2+}$$

Çözüm:

$$\text{mmol EDTA} = 5{,}20 \times 0{,}040 = 0{,}208 = \text{mmol } Mg^{2+} = \text{mmol } Tl^{3+}$$

$$\text{mmol } Tl_2(SO_4)_3 = 0{,}208 \text{ mmol } Tl^{3+} \times \frac{1 \text{ mmol } Tl_2(SO_4)_3}{2 \text{ mmol } Tl^{3+}} = 0{,}104$$

$$\%\ Tl_2(SO_4)_3 = \frac{0{,}104 \text{ mmol} \times 0{,}5048 \text{ g mmol}^{-1}}{2{,}50 \text{ g numune}} \times 100 = 2{,}10$$

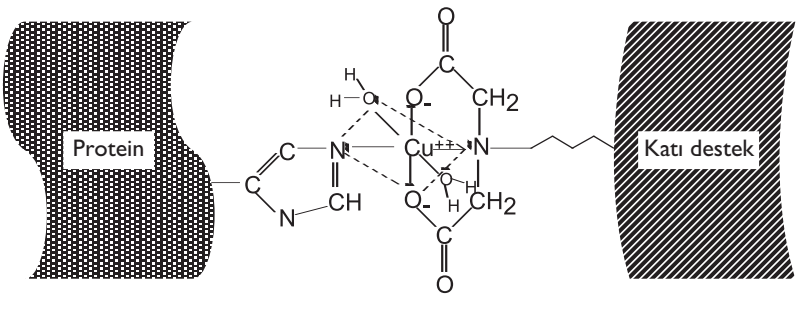
0,2021 g içeren bir numunedeki SO_4^{2-}, 0,03785 M $BaCl_2$ 'ün fazlası eklenerek (30,00 mL) çöktürülüyor. Çökelek süzülerek uzaklaştırılıyor ve kalan $BaCl_2$ 30,25 mL 0,02512 M EDTA ile titre ediliyor. Numunedeki SO_4^{2-} (96,0 g mol^{-1}) yüzdesini bulunuz.

SIRA SİZDE 6

Komplekslerin Farklı Uygulama Alanları

Kompleks oluşumlarının, titrasyonların yanı sıra analitik kimyada birçok kullanım alanı vardır. Bu kullanım alanları gravimetri, spektrofotometri, florimetri, çözücü ekstraksiyonu ve kromatografidir. Metal iyonlarının ditizon ile oluşturdukları kompleksler özellikle ekstraksiyonlarda kullanışlıdır. Şelatlar genellikle oldukça renkli bileşiklerdir. Bu özellikten faydalanılarak, metal iyonlarının spektrofotometrik tayinleri gerçekleştirilebilir. Yine nadir toprak elementlerinin florimetrik tayinleri de oluşan komplekslerin floresans özellikleri sayesinde gerçekleştirilebilir. Şelatların gravimetrik analizde en bilinen uygulaması, nikelin dimetilglioksim ile çöktürülerek tayinidir. Burada oluşan nikel dimetilglioksimato bileşiği kompleks bir bileşiktir. Kompleks oluşturabilen bileşiklerin maskeleme ajanı olarak kullanımının özellikle karmaşık numune analizlerinde oldukça önemli olduğu da bir önceki konu başlığında ifade edilmiştir. Metal şelatlarının diğer bir önemli uygulama alanı ise **afinite kromatografisidir.** Afinite kromatografisi, biyoteknolojide yaşanan gelişmelere paralel olarak önemi hızla artan ve biyomakromoleküllerin ayırma-saflaştırma işlemlerinde kullanılan bir tekniktir. Burada, biyomakromolekülleri tanıyan ve ligand adı verilen moleküller katı bir destek üzerine tutturulur ve biyomoleküller ile etkileştirilmeleri sağlanır. Afinite kromatografisinin önemli bir kolu İmmobilize Metal İyon Afinite Kromatografisi (İMAK)' dır. Birçok protein ve peptidin ağır metal iyonlarına afinitesi olduğu uzun zamandır bilinmektedir. (İMAK)' nın başlangıcı, Helfferich' in küçük moleküllerin "ligand değişim kromatografisi" ni öne sürdüğü 1961'e kadar uzanabilmektedir. Daha sonra ise Porath isimli bilimadamı, bir protein molekülünün, metal iyon afinite etkileşimleri ile metal iyonlarına bağlanarak, saflaştırılabildiğini gözlemlemiştir. Bu yöntemde katı bir destek üzerine metal iyonunu tutturabilmek için şelat oluşturabilecek bir ligand kullanılır, metalin diğer ucuna da ayırımı istenen biyomolekül bağlanır. İMAK, proteinlerin zengin saflaştırılması ve ayrılmasına olanak sağladığı gibi, denaturasyonu azaltabilir ve protein aktivitesini devam ettirebilir. Şekil 10.9'da katı desteğe bağlanmış bir Cu(II)-İminodiasetikasit (İDA) şelatının bir proteinin histidin ucuna bağlanarak oluşturduğu şelat yapı görülmektedir. Proteinin şelata spesifik bağlanmasıyla bulunduğu ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Protein daha sonra bir takım çözücülerin kullanımıyla bağlanmış olduğu şelattan da ayrılarak saf halde elde edilir.

Afinite Kromatografisi: Afinite, en basit şekliyle moleküllerin birbirine duyduğu ilgiyi ifade eder. Afinite kromatografisi, ise moleküllerin bu özelliklerinden faydalanılarak yapılan ayırma ve saflaştırma işlemlerine verilen genel addır.



Şekil 10.9

Cu(II)-İDA şelatıyla gerçekleştirilen bir İMAK uygulaması

Özet

Kompleks oluşum titrasyonlarının dayandığı temel kavramları açıklamak

Metallerin kompleks-oluşum titrasyonları ile nasıl tayin edildiklerini anlayabilmek için öncelikle kompleks bileşiklerin özellikleri ve kompleks-oluşum tepkimeleri hakkında fikir sahibi olmak gerekir. Kompleks bileşiklerle ilgili önemli temel kavramlar: ligand, koordine kovalent bağ, koordinasyon sayısı, şelat, tek dişli ligand, çok dişli ligand ve durum oluşum sabitidir.

EDTA'nın kompleksometrik titrasyonlardaki önemini açıklamak

Kompleksometrik titrasyonlarda bir basamakta tepkimeye girmeleri, fazla ara ürün oluşturmamaları ve kararlı şelat yapılar oluşturmaları nedeniyle genellikle iki ya da daha fazla dişli ligandlar tercih edilir. Bunların başında ise altı dişli bir ligand olan etilen daimin tetraasetik asit (EDTA) gelmektedir. Hemen hemen bütün metal katyonları ile 1:1 tepkimeye girmesi ve pH'ın ayarlanmasıyla bu işlemi seçimli olarak gerçekleştirmesi ve oluşturduğu kararlı kafes yapı nedeniyle EDTA kompleksometrik titrasyonlarda oldukça önemlidir.

Bir kompleksometrik titrasyona ait aşamaları sıralamak ve eğriyi türetmek

EDTA ile kompleksometrik titrasyon eğrileri, eklenen EDTA hacmine karşı titre edilen metalin p fonksiyonu kullanılarak çizilir. pM değerlerinin hesaplanması için gerekli metal derişimleri Eşitlik 10.11 kullanılarak bulunur.

Eşdeğerlik noktası öncesinde ortamda bulunan türler Ca^{2+} ve EDTA türleridir (c_T). Ancak eşdeğerlik noktası öncesi ortamda bulunan Ca^{2+} derişimi henüz oldukça fazladır ve bu nedenle c_T ihmal edilebilir.

Eşdeğerlik noktasında, ortamda bulunan başlıca tür CaY^{2-}'dir ve bu adımdaki çözüm için Örnek 10.2'deki yol izlenir.

Eşdeğerlik noktası sonrasında ortamda bulunan Ca^{2+} derişimi artık iyice azaldığından, $[Ca^{2+}]$ ihmal edilerek hesaplama yapılır.

Titrasyon eğrisi, ilave edilen EDTA hacimleri ve bulunan pCa değerleri kullanılarak çizilir.

Kompleks oluşum titrasyonlarıyla yapılan tayinleri yorumlamak

pH ayarlanarak ya da çeşitli maskeleme yöntemleri kullanılarak çok bileşenli numunelerde metal iyonlarının birbirlerine girişim yapmadan EDTA ile tayinleri başarıyla gerçekleştirilmektedir. "EDTA Titrasyonlarının ve Komplekslerin Uygulama Alanları" başlığı altında analiz problemlerine örnekler ve çözümleri verilmiştir.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdakilerden hangisi kompleks bileşiğin doğru tanımlamasıdır?

a. Karmaşık yapıya sahip organik moleküllerdir.
b. Bir çift elektronun iki madde arasında ortaklaşa paylaşıldığı bileşiklerdir.
c. Bir çift elektron sunabilen maddelerin metallerle oluşturduğu bileşiklerdir.
d. Bir çift elektron sunabilen maddelerin anyonlar ile oluşturduğu bileşiklerdir.
e. Metaller ve ametaller arasında oluşan bileşiklerdir.

2. Aşağıdakilerden hangisi dört dişli bir ligandır?

a. EDTA
b. Nitrilotriasetikasit (NTA)
c. Etilendiamin
d. Dietilentriaminpentaasetikasit (DTPA)
e. Etilenamin

3. EDTA kaç protonlu bir asittir?

a. 1
b. 2
c. 3
d. 4
e. 5

4. Aşağıdaki ligandlardan hangisi kompleksometrik titrasyonlarda **kullanılmaz?**

a. EDTA
b. Etilendiamin (en)
c. Trietilentetraamin (trien)
d. Nitrilotriasetikasit (NTA)
e. Etilenamin (ea)

5. Aşağıdakilerden hangisi kompleks bileşiklerle ilgili bir terim **değildir?**

a. ligand
b. şelat
c. hidrat
d. koordinasyon sayısı
e. koordine kovalent bağ

6. Kompleksometrik titrasyon eğrilerine aşağıdakilerden hangisi etki **etmez?**

a. Belirteç
b. pH
c. Analit derişimi
d. Analit türü
e. Durum oluşum sabiti

7. Su sertliği aşağıdaki yöntemlerden hangisi ile tayin edilebilir?

a. Nötralleşme titrasyonu
b. Doğrudan EDTA ile titrasyon
c. Arjentometrik titrasyon
d. EDTA ile geri titrasyon
e. Gravimetrik titrasyon

8. 0,4510 g lık bir metal numunesi nitrik asit'de çözülüyor ve bizmut (Bi^{3+} = 209 g mol^{-1}) haricindeki tüm metaller maskeleniyor. Çözelti pH 10'a ayarlanarak 0,0510 M 21,15 mL EDTAile titre ediliyor. Numunedeki bizmut yüzdesi nedir?

a. 0,50
b. 2,39
c. 5,0
d. 23,39
e. 50,00

9. Kadmiyum (Cd^{2+}) ve kurşun (Pb^{2+}) iyonlarını içeren 25,00 mL'lik bir numunenin 0,0040 M EDTA ile titrasyonunda 39,10 mL EDTA harcanıyor. Daha sonra numunedeki kadmiyum, KCN'ün fazlası ile $Cd(CN)_4^{2-}$ oluşturularak maskeleniyor. Bu sefer titrasyon için 28,00 mL EDTA harcanıyor. Numunedeki Cd^{2+} (112,4 g mol^{-1}) ve Pb^{2+} (207,2 g mol^{-1}) derişimleri aşağıda verilenlerden hangisidir?

Pb^{2+} (M) / Cd^{2+} (M)

a. 0,112 /0,044
b. $1,1 \times 10^{-2}$ / $4,4 \times 10^{-3}$
c. $4,48 \times 10^{-2}$ / $8,8 \times 10^{-3}$
d. $4,48 \times 10^{-3}$ / $8,8 \times 10^{-4}$
e. $8,8 \times 10^{-3}$ / $4,48 \times 10^{-3}$

10. pH 7 'ye tamponlanmış bir EDTA çözeltisi için α_4 değeri nedir?

Çözümünüzde aşağıdaki verileri kullanınız.

$K_{a1} = 1,02 \times 10^{-2}$

$K_{a1}K_{a2} = 2,18 \times 10^{-5}$

$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = 1,51 \times 10^{-11}$

$K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} = 8,31 \times 10^{-22}$

a. $3,5 \times 10^{-7}$
b. $2,2 \times 10^{-5}$
c. $4,8 \times 10^{-4}$
d. $5,4 \times 10^{-3}$
e. $5,2 \times 10^{-2}$

Yaşamın İçinden

Yaşamın İçinden- Talesemi Major Hastalığı ve Şelatasyon Terapisi

Talesemi major, Akdeniz kansızlığının en ağır belirtiler veren tipidir. Bu hastalığı talasemi major olarak ilk kez tanımlayan Dr. Thomas Cooley anısına 'Cooley Anemisi' de denilmektedir. Hastalık hemen her zaman çocukluk evresinde görülür. Yaşamın ikinci altı ayında tanı konabilmekle birlikte hastalık, ilk iki ya da üç yaş içinde açık belirtiler vermeden yavaş yavaş gelişir. Kendini kötü hissetme durumu, hafif üşütme ve diş çıkarma gibi olaylarla ilgili ya da nedensiz ortaya çıkan hafif ateş yükselmeleri biçiminde belirtiler baş gösterir. Anne ve baba, oldukça erken evrede bebeğin gittikçe solduğunu ve deri renginin sarılıkta olduğu gibi sarımtırak bir renk aldığını fark ederler. Bebekte iştahsızlık başlar ve büyüme yavaşlar. Bu noktada hekim hastayı gözleyerek sarımtırak deri rengine ek olarak tanıya yardımcı başka önemli ve tipik belirtileri saptar. Bu belirtilerden biri dalak büyümesidir. Hastalıklı alyuvarların yıkıma uğradığı yer olan dalak, aşırı çalışarak iyice genişler. Karaciğer de büyümüştür ve karın, büyüyen bu iki organ nedeniyle şişerek, dışarı fırlamıştır. Bu durum ince bacaklarla belirgin bir zıtlık yaratır. İskelet yapısında ortaya çıkan değişiklikler ve kemik lezyonlarının da etkisiyle Akdeniz kansızlığına yakalanan çocukların görünümü ayırt edici bir biçim kazanır. Hastalığın kesin teşhisi kan tahliliyle konulur. Ancak normal Akdeniz anemisi ile bu hastalığın karıştırılması ciddi tehlikelere yol açar. Örneğin, bu hastalıkta kan ile birlikte demir takviyesi faydalı değil tam tersi zararlıdır. Çünkü, talesemi major hastalığında kan hücrelerinin yapılma yeri olan kemik iliği, yıkıma uğrayan alyuvarların eksikliğini karşılayabilmek için aşırı miktarda çalışarak alyuvar üretir. Aşırı alyuvar parçalanması sonucunda plazmada ayrışan demir ve bilirubin gibi hemoglobin ürünlerinin düzeyi yükselir. Vücutta bilirubin birikmesi, hafif sarılığa yol açar. Demir birikmesi ise organların (pankreas, böbrek, kalp vb) fonksiyonunu bozar. Tedavi için sürekli gereken kan transferleri ise bu demir birikimini iyice arttırır. Normal bir insanda 5g olması gereken demir miktarı, talesemi major hastalarında 60-70 g'a kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle bu hastalığın tedavisinde düzenli kan takviyesinin yanı sıra demirin fazlasını vücuttan atmaya yarayan bir ilaç kullanılır. Deferoksamin adı verilen bu ilaç, demir ile şelat oluşturarak demiri çözünür bir formuna dönüştürür ve idrar yoluyla vücuttan atılmasını sağlar. Yapılan bu tedavi yöntemine şelatasyon terapisi adı verilir. Ancak deferoksaminin ağızdan alınması yeterli olmadığından, haftada 5-7 defa deri altına enjeksiyon yoluyla verilir. Ömür boyu sürecek olan bu tedaviler, hasta için oldukça zahmetli olmaktadır. Düzenli yapılan tedavi ile hastaların 25 yaşına kadar %90 yaşama şansı vardır.

Kaynak: http://www.hekimce.com/index.php?kiid=635, http://www.sciencecases.org/cooley/cooley.asp sitelerinden derlenmiştir. Erişim tarihi: 30.04.2009.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. c	Yanıtınız yanlış ise "Kompleks oluşum tepkimeleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
2. b	Yanıtınız yanlış ise "Kompleks oluşum tepkimeleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
3. d	Yanıtınız yanlış ise "Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve Metal Kompleksleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
4. e	Yanıtınız yanlış ise "Kompleks oluşum tepkimeleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
5. c	Yanıtınız yanlış ise "Kompleks oluşum tepkimeleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
6. a	Yanıtınız yanlış ise "Kompleksometrik titrasyon eğrilerine etki eden etmenler" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
7. b	Yanıtınız yanlış ise "EDTA Titrasyonlarının ve Komplekslerin Uygulama Alanları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
8. e	Yanıtınız yanlış ise "EDTA Titrasyonlarının ve Komplekslerin Uygulama Alanları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise "EDTA Titrasyonlarının ve Komplekslerin Uygulama Alanları" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.
10. c	Yanıtınız yanlış ise "Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve Metal Kompleksleri" bölümünü tekrar gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

Oluşan NTA-Cu(II) kompleks bileşiğinde elektron sağlayan taraf yani ligand NTA'dır. Bağ türü, koordine kovalent bağdır. NTA dört dişli bir ligand olduğundan dolayı (Çizelge 10.1) oluşan yapı bir şelatdır.

Sıra Sizde 2

Örnek 10.2' de verilen yola tekrar göz attığınızda bu sorunun orada verilen örneğin tersinden gidilerek çözülebileceğini görebilirsiniz. Çözüm sırasında pH 6'da ki α_4 değeri Çizelge 10.3'den bulunur. Sonuç $5{,}52 \times 10^{-3}$ M'dır.

Sıra Sizde 3

EDTA bütün metal iyonlarıyla 1 : 1 tepkimeye girdiğinden harcanacak miktar aşağıdaki gibi bulunabilir:

$26{,}0 \text{ mL} \times 0{,}060 \text{ mmol mL}^{-1} = 1{,}56 \text{ mmol } Mg^{2+}$

$$1{,}56 \text{ mmol } Mg^{2+} \times \frac{1 \text{ mmol EDTA}}{1 \text{ mmol } Mg^{2+}} = 1{,}56 \text{ mmol EDTA}$$

$$1{,}56 \text{ mmol EDTA} \times \frac{1 \text{ mL}}{0{,}02 \text{ mmol}} \text{EDTA} = 78{,}00 \text{ mL}$$

EDTA harcanır.

Sıra Sizde 4

Numuneden belli bir miktar alınır, pH 'ı 8'e ayarlanır ve üç iyonda EDTA ile titre edilir. İkinci bir kısım alınır ve pH 'ı 3'e ayarlanır, bu sefer EDTA ile bakır(II) ve demir (III) iyonları titre edilir. Son olarak pH 1,5 'a ayarlanır ve böylece sadece Fe(III)'ün kompleksleşmesi sağlanır. Harcanan EDTA miktarlarından her bir adım için mmol değerleri bulunur, aradaki farklar alınarak her bir iyonun ayrı ayrı mmol değerleri ve miktarları hesaplanabilir.

Sıra Sizde 5

Örnek 10.4'deki yol izlenerek, pMg = 4,4-6,4 olarak bulunur.

Sıra Sizde 6

Numuneye eklenen toplam mmol Ba^{2+} = 30,00 mL × 0,03785 M = 1,1355 mmol

EDTA ile tepkimeye giren mmol Ba^{2+} = 30,25 mL × 0,02512 M = 0,7598 mmol

SO_4^{2-} ile tepkimeye giren mmol Ba^{2+} = 1,1355-0,7598 = 0,3757 mmol

mmol SO_4^{2-} = 0,3757 mmol Ba^{2+} × 1 mmol SO_4^{2-} / 1 mmol Ba^{2+} = 0,3757 mmol

$$\% \, SO_4^{2-} = \frac{0{,}3757 \text{ mmol} \times 0{,}096 \text{ g mmol}^{-1}}{0{,}2021 \text{ g numune}} \times 100 = \%17{,}85$$

Yararlanılan Kaynaklar

Christian, G.D. (1994). **Analytical Chemistry,** New-York: John Wiley and Sons, Inc, Fifth Edition.

Hargis, G.L. (1988). **Analytical Chemistry Principles and Techniques,** New Jersey: Prentice-Hall

Schwarzenbach, G., **Complexometric Titrations (1957).** London: Chepman and Hall

Skoog, A.D., West, D.M., Holler, F.J. (1996). **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Florida: Saunders College Publishing, Seventh Edition.

http://www.hekimce.com/index.php?kiid=635

http://www.sciencecases.org/cooley/cooley.asp

11

Amaçlarımız

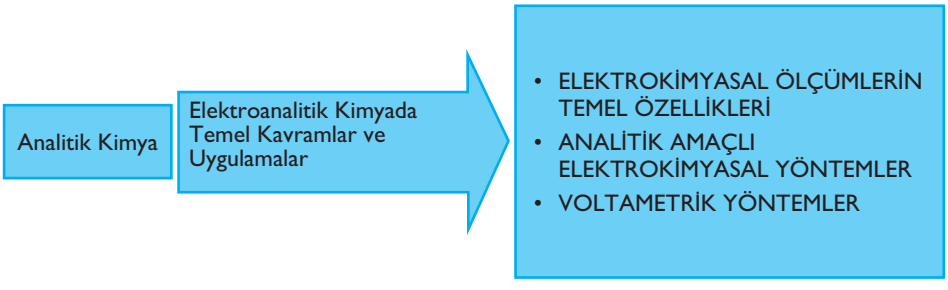
Bu üniteyi tamamladıktan sonra;

- Elektrokimyasal ölçümlerin temel özelliklerini ve indirgenme-yükseltgenme tepkimelerini açıklayabilecek,
- Elektroliz ve galvani hücreleri ile bunların uygulamalarını açıklayabilecek,
- Yarı hücre gerilimlerini Nernst eşitliği ile hesaplayabilecek ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonlarını yorumlayabilecek,
- Potansiyometrik yöntemleri açıklayabilecek,
- Voltametrik yöntemlerin özelliklerini sıralayabilecek ve bunların uygulama alanlarını tartışabileceksiniz.

Anahtar Kavramlar

- İndirgenme-yükseltgenme
- Elektroliz hücresi
- Galvani hücresi
- Yarı hücre gerilimi
- Potansiyometri
- Voltametri

İçerik Haritası



Elektroanalitik Kimyada Temel Kavramlar ve Uygulamalar

ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

Elektrokimya; akım, gerilim veya yük gibi elektriksel nicelikler ile kimyasal tepkimeler arasındaki karşılıklı etkileşimleri inceleyen disiplinler arası bir bilim dalıdır. Analitik kimya amaçlı elektrokimyasal ölçümler geniş deneysel tasarımlar yapılarak çevresel örneklerin analizinde, endüstriyel kalite kontrolünde ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal analizlerde çözeltinin genel özellikleri belirlenebildiği gibi sadece elektrot ile çözelti arayüzeyinde gerçekleşen olaylar da incelenebilir. Eser miktarda maddeler ile çalışmak gerektiğinde daha çok elektrot çözelti arayüzey çalışmaları tercih edilir.

Elektrokimyasal ölçümler; elektrolit, elektriksel iletkenliğe sahip **elektrot**lar ve dış bağlantı devresini içeren bir elektrokimyasal hücrede yürütülür. İyi bir elektrolitin çözelti ortamında %100 iyonlarına ayrışması istenir. %100 iyonlarına ayrışan elektrolitlere kuvvetli, kısmen iyonlarına ayrışanlara ise zayıf elektrolitler (asetik asit, amonyak, vb.) denir.

Elektrot, elektrokimyasal tepkimelerde (indirgenme-yükseltgenme) kullanılan elektriksel iletkenliğe sahip malzemelere verilen genel bir isimdir.

En çok kullanılan elektrolitler:

Sulu ortamda	**Susuz ortamda**
HCl, H_2SO_4	tersiyer amonyum tuzları
NH_4Cl, KCl, NaCl	(tetrabütil amonyum perklorat,
NaOH, KOH	tetra metil amonyum klorür vb.)

Elektrolit çözeltinin hazırlanmasında kullanılan çözücünün protik özelliği, anodik ve katodik gerilim değeri, dielektrik sabiti, polaritesi, viskozitesi, fiyatı ve çevreye verdiği zarar gibi özellikleri de önemlidir. En çok kullanılan çözücüler; su, alkol, asetonitril, benzonitril, tetrahidrofuran, propilenkarbonat, dimetilformamit, dimetilsülfoksit vb'dir.

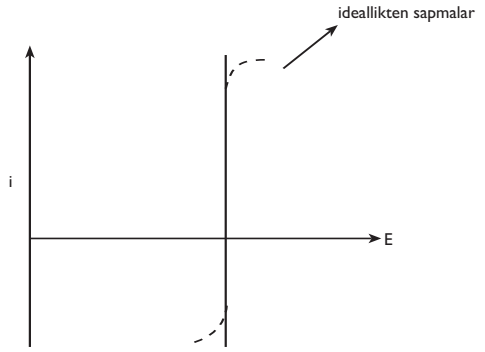
Elektrokimyasal ölçümleri yaptığımız cihazlara *dış devre* veya *ölçüm devresi* denir ve kullanılacak elektrokimyasal yönteme göre değişiklikler gösterir. Akım veya gerilim uygulanması gereken analizlerde akım/gerilim kaynağı (potansiyostat/galvanostat) kullanılırken sadece çözeltinin iletkenliği ölçülecek ise bir kondüktometre veya pH'sı ölçülecek ise bir pH metre kullanılır. Bu cihazlar bağlantı kabloları yardımıyla elektrokimyasal hücreye bağlanır.

Elektrotlar kullanım amaçlarına göre; (1) *karşılaştırma* (referans), (2) *ölçüm* (çalışma, indikatör) ve (3) *karşıt* (sayıcı) elektrotlar olmak üzere üçe ayrılır.

1) Karşılaştırma (referans) elektrotlar: Akım veya gerilim ölçümlerinde referans olarak kullanılır. Bu elektrotların yarı hücre gerilimi çözelti derişiminden bağımsız olup üzerinden küçük akımlar geçmesi durumunda bile gerilimleri değişmez. Bu elektrotlara *ideal olarak polarize edilemeyen* elektrotlar denir.

Şekil 11.1

Karşılaştırma elektrotları için akım-gerilim grafiği.



Akım değiştirildiğinde gerilim değeri değişmiyor. Fakat yüksek akım değerleri uygulandığında belirli bir akımdan sonra ideallikten sapmalar gözlenir. En çok kullanılan karşılaştırma elektrotları; doygun kalomel (DKE) ve Ag/AgCl elektrotlarıdır.

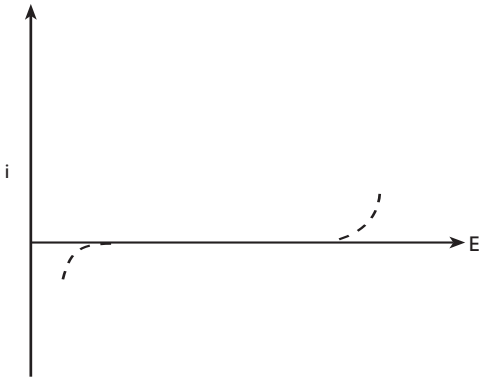
Kalomel $Hg_2Cl_2(k) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(k) + 2Cl^- \quad E^\circ = 0,268V$

Ag / AgCl $AgCl(k) + e \rightleftharpoons Ag(k) + Cl^- \quad E^\circ = 0,222V$

2) Çalışma (indikatör) elektrodu:

Şekil 11.2

Çalışma elektrotları için akım-gerilim grafiği.



Bu tür elektrotların yarı hücre gerilimi değeri çözeltideki iyonların derişimine bağlıdır. Dışarıdan uygulanan gerilimi aynen kabul ederek gerilimleri kolaylıkla değişen elektrotlara *ideal olarak polarize edilebilen* elektrotlar denir.

3) Karşıt (Sayıcı) Elektrotlar: Üç elektrotlu sistemlerde karşılaştırma ve çalışma elektrotları yanında bir de karşıt elektrot kullanılır. Bu tür elektrotlar, sistemin sigortası olup akımı kendi üzerinden geçirerek karşılaştırma elektrodundan akım geçmemesini sağlarlar.

İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri

İndirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde rol alan temel nicelik elektronlardır. Genel olarak elektron, "e" veya "e^-" şeklinde gösterilir. Metallerin elektriksel iletkenliğinden kimyasal bağlanmanın tüm türlerinde elektronlar, değişik şekillerde kendilerini gösterirler. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri, türler arasında gerçekleşen elektron transferini içerir. Tepkimeye giren türlerin elektron ilgileri (**elektronegativiteleri**) birbirlerinden farklıdır. Genel kimya bilgilerinden de hatırlanacağı gibi elektronegativite, genel olarak periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe artarken yukarıdan aşağıya inildikçe azalma eğilimindedir. Tepkimeye giren türlerden hangisinin elektronegativitesi yüksek ise diğerinden elektron alır. Böylece bir atom, iyon veya molekül elektron verirken diğer atom, iyon veya molekül elektron alır. Bu tür tepkimelere indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri denir. **İndirgenme,** elektron vererek **yükseltgenme,** ise elektron alarak gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerdir. Elektrokimyasal hücre içerisinde indirgenme ve yükseltgenmenin eş zamanlı olarak gerçekleştiği tepkimeler, *redoks* tepkimeleri olarak adlandırılır. Bu tepkimelerde elektronlar bir reaktiften diğerine aktarılır. Kuvvetli elektron ilgisine sahip maddeler tüm elektronları kendi üzerlerine çekme eğilimindedirler. Bu tür maddelere **"yükseltgen"** veya *"yükseltgeyici reaktif"* denir. Bunun tersi olarak, kendi elektronlarını diğer türlere verme eğiliminde olan maddelere de **"indirgen"** veya *"indirgeyici reaktif"* denir. Bir başka deyişle bir yükseltgen, elektron alarak kendi indirgenirken karşıdakini yükseltger, indirgen bir madde ise, elektron vererek kendi yükseltgenirken karşıdaki maddeyi indirger. Yükseltgen ve indirgen türler arasındaki elektron alış verişi genel olarak şu şekilde gösterilir;

Elektronegativite, atomların elektron çekme eğilimlerinin ölçüsüdür.

Elektron vererek gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye **indirgenme** denir.

Elektron alarak gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye **yükseltgenme** denir.

Yükseltgen, kuvvetli elektron alma özelliğine sahip maddelere denir.

İndirgen, kuvvetli elektron verme eğilimine sahip maddelere denir.

$$Yükseltgen + ne^- \rightleftharpoons İndirgen$$

n: İndirgen türden yükseltgen türe aktarılan elektron sayısı.

Çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelere göre elektrotlar **katot** ve **anot** olmak üzere ikiye ayrılır. İndirgenmenin olduğu elektroda katot, yükseltgenmenin olduğu elektroda da anot adı verilir. Katot ve anot elektrotlar ile çözelti ara-yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi Şekil 11.3 ve Şekil 11.4'de molekül orbital diyagramları üzerinde gösterilmektedir.

Katot, indirgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroda verilen isim.

Anot, yükseltgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroda verilen isim.

SIRA SİZDE 1

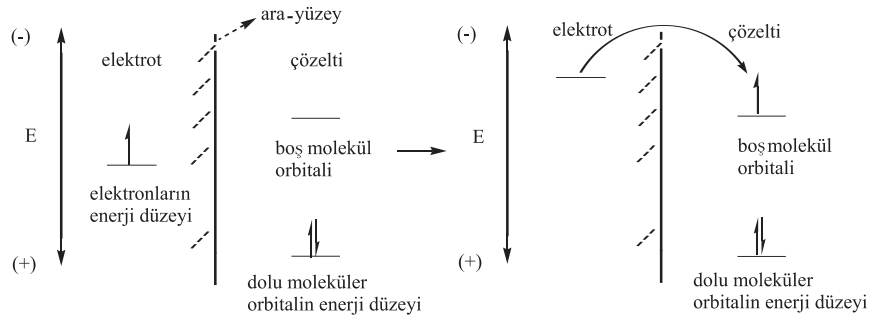
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ $E° = +2{,}870$ V
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ $E° = -3{,}050$ V
Yukarıda verilen yarı hücrelerden yararlanarak indirgen ve yükseltgen türleri belirleyiniz.

Katot Davranışı

Çalışma elektroduna negatif yönde gerilim uygulandığında elektrot malzemesine ait elektronların enerji düzeyleri artar. Elektronların enerji düzeyi çözelti ortamında bulunan A maddesine ait boş molekül orbitalin enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar. Yüksek enerji seviyesine çıkan elektron tekrar temel haline dönmek yerine en kolay geçiş yapabileceği çözeltideki A maddesinin boş molekül orbitaline geçer. Böylece elektrot malzemesi elektron vererek yükseltgenirken çözeltide bulunan A maddesi elektronu alarak indirgenir.

Şekil 11.3

Katot elektrot ile çözelti ara-yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi



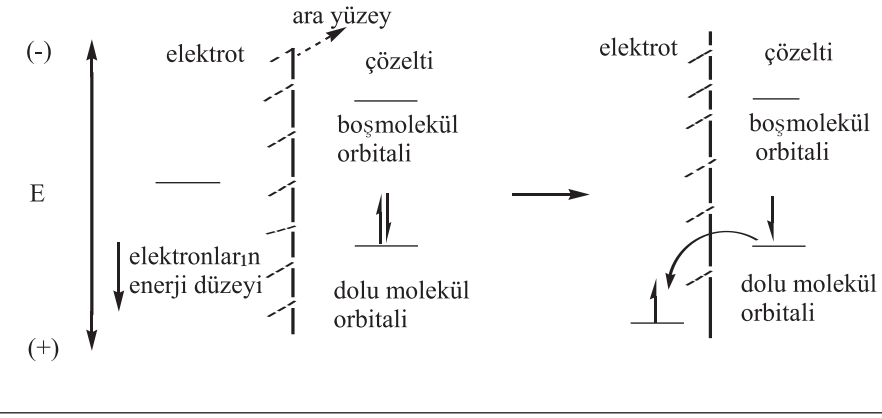
$$A + e^- \longrightarrow A^-$$

Anot Davranışı

Çalışma elektroduna bu kez pozitif gerilim uygulanır. Çalışma elektroduna ait boş molekül orbitalin enerji seviyesi çözeltide bulunan A maddesinin dolu molekül orbital seviyesinin altına iner. Böylece A maddesinden elektrot malzemesine doğru elektron aktarılır. Elektron veren A maddesi yükseltgenirken, elektrot elektron alarak indirgenir.

Şekil 11.4

Anot elektrot ile çözelti ara-yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi



$$A \longrightarrow A^+ + e^-$$

İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri kendiliğinden gerçekleşebildiği gibi (**galvani hücresi**) bazı durumlarda dışarıdan bir gerilim veya akım uygulanarak (**elektroliz hücresi**) tepkimeler gerçekleşir.

Galvani hücresinde, indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri kendiliğinden gerçekleşir.

Elektroliz hücresinde, indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri kendiliğinden gerçekleşmeyip dışarıdan akım veya gerilim uygulanması gerekir.

Elektroliz Hücresi

Kendiliğinden gerçekleşmeyen kimyasal tepkimelerin dışarıdan verilen bir elektrik enerjisi yardımı ile gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücerelere *elektroliz hücresi* adı verilir. Bir elektroliz hücresinde, iki iletken elektrot bir elektrolit çözeltisine daldırılır ve bunların çözelti dışında kalan uçlarına bir akım/gerilim kaynağı bağlanır. Akım/gerilim kaynağının pozitif ucuna bağlanan elektrot anot, negatif ucuna bağlanan elektrot ise katot olarak görev yapar. Elektrolizin meydana gelebilmesi için,

elektrotlara uygun bir gerilim farkı (anot ve katot denge gerilimleri toplamından daha büyük bir gerilim) uygulanır. Hücre içindeki iyonların yönleri taşıdıkları yükün işaretine bağlıdır. Pozitif yüklü iyonlar, negatif elektroda (katot) doğru hareket ederken, negatif yüklü iyonlar ise pozitif elektroda (anot) doğru yönelirler. İndirgenme tepkimeleri için gerekli olan elektronlar akım/gerilim kaynağından sağlanır.

Elektroliz hücrelerinin bazı kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir; metallerin saflaştırılması (bakır, gümüş, alüminyum vb.), çeşitli metal yüzeylerin altın, gümüş, krom veya nikelle kaplanması, metallerin parlatılması, metallerin katot veya anot olarak yağlardan arındırılması, Cl_2 gazının sentezi, suyun ayrıştırılarak H_2 ve O_2 eldesi, kurşun sülfat içeren akülerin doldurulması, tıbbi amaçlı organik dokuların ayrıştırılması vb.

Kimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisi arasındaki ilişki 19. yüzyılın başlarında Michael Faraday tarafından açıklanmıştır. Faraday, elektroliz sırasında tepkimeye giren madde miktarının sistemden geçen akım ve elektronların miktarları ile doğru orantılı olduğunu gözlemiştir. 1 mol (Avogadro sayısı kadar, $6{,}02 \times 10^{23}$) elektronun taşıdığı elektrik yüküne 1 Faraday (F) denir.

1 Faraday = 96500 kulon (C) = 1 eşdeğer gram
1 elektronun yükü= $1{,}60 \times 10^{-19}$ C

Elektrotlardan akım geçişi *Faradayik olay* ve *Faradayik olmayan olay* ile iki farklı şekilde gerçekleşebilir.

Faradayik olay: Faraday yasalarının geçerli olduğu olaylardır. Elektrot yüzeyinde bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi söz konusudur. Bu tür olaylara örnek olarak katodik ve anodik davranışlar verilebilir. Bu tip olay sonunda oluşan akım faradayik akımdır.

Faradayik olmayan olay: Bir elektrot, termodinamik veya kinetik açıdan elektron aktarımının oluşamayacağı bir gerilimde bulunmasına rağmen akımın meydana gelen olaydır. Bu olayda indirgenme-yükseltgenme tepkimesi gerçekleşmemekle birlikte polarografik yöntemde karşılaşacağımız gibi yük akımı veya kapasitif akım gibi faradayik olmayan bir olay sonucunda meydana gelen akımdır. Faradayik olmayan olayların gerçekleşmesi istenmez ve bu nedenle ölçüm sırasında bunların etkilerinin kaldırılmasına çalışılır.

Bir elektroliz hücresinde elektrot tepkimesine giren maddenin mol sayısı N aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır.

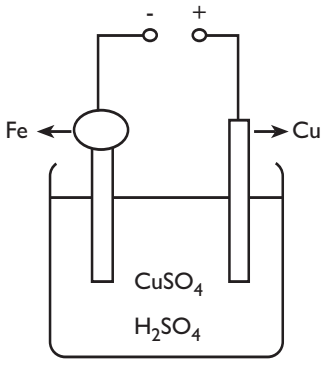
$$N = \frac{Q}{nF} \rightarrow \left[\left(\frac{m}{MA}\right) = \frac{Q}{nF}\right] \rightarrow \left[\left(\frac{m}{MA}\right) = \frac{(It)}{nF}\right] \qquad \text{(Eşitlik 11.1)}$$

m: elektrolizde toplanan madde miktarı,
MA: elektrolizde toplanan maddenin mol kütlesi,
I: akım (amper),
t: süre (saniye),
n: mol başına aktarılan elektron sayısıdır.

Elektroliz ile bakır kaplama deneyi ile ilgili olarak tasarlanan deney düzeneği Şekil 11.5'de gösterilmektedir.

Şekil 11.5

Elektroliz ile bakır kaplama deneyinin düzeneği



$$Cu(k) \rightleftharpoons Cu^{2+}(sulu) + 2e^- \quad \text{Anodik tepkime (yükseltgenme)}$$

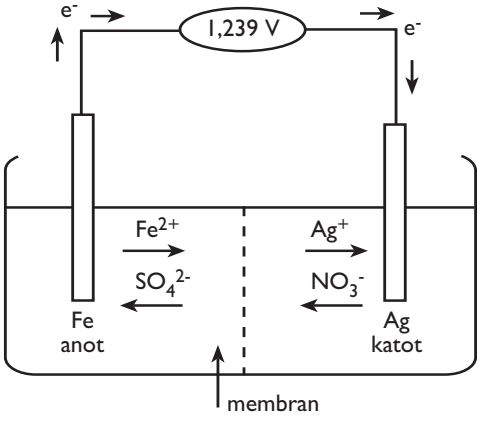
$$Cu^{2+}(sulu) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(k) \quad \text{Katodik tepkime (indirgenme)}$$

Galvani Hücresi (Pili)

Aleksandra Volta (1800) ve Luigi Galvani (1780) ilk kez kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürecek bir hücre yapmışlardır. Bu yüzden kendiliğinden yürüyen indirgenme- yükseltgenme tepkimeleri sonucunda kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren hücrelere *volta pili* veya *galvani pili* denir. Kimyasal enerjinin depolanabilmesi ve elektriksel bir forma dönüştürülebilmesi için kullanılan aygıta genel olarak *pil* adı verilir. Bir galvani pili, bir membran ile birbirinden ayrılan iki yarı tepkimeden oluşur. Bu membran, iki çözeltinin birbiri ile karışmasını önlemekle birlikte çözelti içinde elektriksel iletkenliği sağlayan iyonların geçişine izin vermektedir. Bir galvani pil tepkimesinin kendiliğinden yürüyebilmesi için $\Delta G = -nF\Delta E$ eşitliği gereğince; Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması ($\Delta G<0$) iki yarı hücre gerilim değerleri arasındaki farkın ise pozitif ($\Delta E>0$) olması gerekmektedir. Örneğin, $FeSO_4$ çözeltisine daldırılmış bir Fe elektrot ile bir başka hücrede bulunan $AgNO_3$ çözeltisine daldırılmış Ag elektrot birleştirildiğinde, indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin kendiliğinden yürüdüğü gözlenir. Aşağıda indirgenme şeklinde verilen iki yarı hücre incelendiğinde, Ag^+/Ag tepkimesine ait standart indirgenme gerilim değerinin Fe^{2+}/Fe standart indirgenme geriliminden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumda, indirgenme gerilimi dolayısıyla indirgenme eğilimi daha büyük olan yarı hücre indirgenecek diğer yarı hücre ise yükseltgenecektir. Ag^+ iyonları katot yüzeyinde indirgenerek Ag metaline dönüşürken, Fe metali ise anotta Fe^{2+} iyonuna yükseltgenir. Tepkime sonucunda açığa çıkan elektronlar da dış devreye doğru akarak bir elektrik akımının geçmesine neden olurlar. Böylece kendiliğinden oluşan bir tepkime sonucunda kimyasal enerji, yaklaşık 1,239 V'luk bir elektrik enerjisi üretmiştir.

Şekil 11.6

Galvani pili



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag \qquad E^\circ = +0,799\ V \quad \text{(Katot tepkimesi)}$$

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = +0,440\ V \quad \text{(Anot tepkimesi)}$$

$$2Ag^+ + Fe \rightleftharpoons 2Ag + Fe^{2+} \qquad E^\circ = +1,239\ V \quad \text{(Toplam tepkime)}$$

Şekil 11.6'daki pilin çalışmaya başlamasıyla anot bölmesindeki Fe yükseltgenerek sürekli elektron verir. Bu elektronlar dış devreden geçerek katot bölmesindeki Ag elektroda gelir ve Ag^+ iyonları indirgenir. Bu olay sonucunda elektronun negatif yüklü olmasından dolayı katot bölmesindeki negatif yük artarken pozitif yük azalır. Bunun tam tersi durum anot için geçerlidir. Sürekli elektron kaybeden anot bölmesindeki negatif yük azalırken pozitif yük artmaya başlar. İki bölmedeki yük dengesini sağlamak için çözeltideki iyonlar membrandan karşılıklı olarak geçmeye başlarlar. Negatif yüklü iyonlar pozitif yükün fazla olduğu anot bölmesine geçerken, pozitif yüklü iyonlar da negatif yükün fazla olduğu katot bölmesine geçerler. Böylece hem dış devrede hem de çözelti içinde elektronötralite sağlanmış olur.

Kendiliğinden gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimesi sonucunda elektrik enerjisi üreten bu piller hücre şekli çizmeden de gösterilebilir. Bu gösterimde önce anot malzemesi (Fe), daha sonra anot malzemesinin daldırıldığı çözelti ve derişimi (Fe^{2+}, 1 M $FeSO_4$) yazılır. Anot bölmesi bittikten sonra katot bölmesini yazmadan önce iki bölme arasındaki membran " | " tek çizgi ile gösterilir. Bölmeler arasındaki ara fazdan sonra katot bölmesinde elektrodun daldırıldığı çözelti ve derişimi (Ag^+, 1 M $AgNO_3$) ve son olarak da katot malzemesi (Ag) yazılır. Galvani hücrelerde çözelti derişimi değiştikçe gerilim değerleri de değişir. Bu nedenle pil gösterimlerinde derişimlerin yazılması önem arz etmektedir. Şekil 11.6'da verilen galvani hücresi aşağıdaki şekilde de gösterilebilir:

Fe (k) | Fe^{2+} (1 M $FeSO_4$) | Ag^+ (1 M $AgNO_3$) | Ag (k)

Aynı pil için anot ve katot bölmesi arasına çift dik çizgi yazıldığında hücre yapısı tamamen değişmiş olur.

Fe (k) | Fe^{2+} (1 M $FeSO_4$) || Ag^+ (1 M $AgNO_3$) || Ag (k)

Tuz köprüsü, birbirinden bağımsız iki yarı hücrede iyonik iletkenliği sağlamak için kullanılır.

"||" işareti iki bölme arasında bir **tuz köprüsü**nün olduğunu işaret eder. Bu durumda birbirinden bağımsız anot ve katot bölmesinin kullanıldığı anlamına gelir. Tuz köprüsünde genel olarak KCl, KNO_3, NH_4NO_3 gibi çözeltiler kullanılır. Bunların sulu çözeltilerinde oluşan anyon ve katyonlarının hareket hızları birbirlerine yakındır.

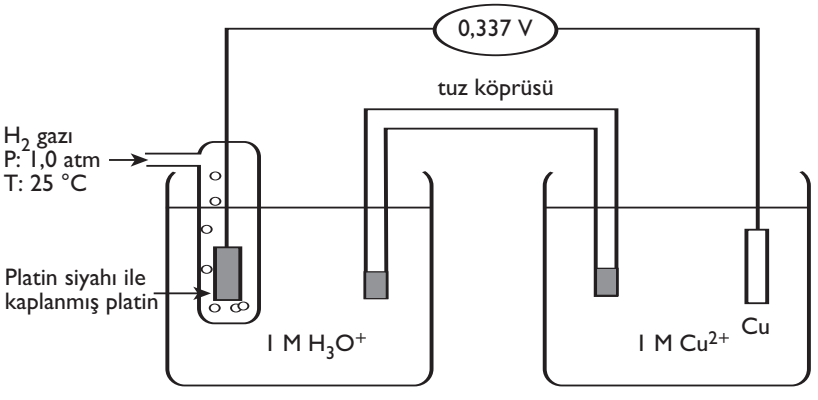
İndirgenme veya yükseltgenmenin ayrı ayrı gösterildiği tepkimelere **yarı tepkime** denir.

İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri genel olarak iki **yarı tepkime** ile ifade edilir. Bunlardan bir tanesi yükseltgenme diğeri ise indirgenme tepkimesini gösterir. Yarı tepkimeleri birbirleri ile anlamlı bir şekilde karşılaştırabilmek için uluslar arası ilkeye göre bunların indirgenme tepkimelerinin verilmesi benimsenmiştir. Herhangi bir yarı hücrenin gerilimini mutlak olarak ölçmek mümkün değildir. Her bir yarı tepkimenin **standart elektrot gerilimi (E°)** standart hidrojen elektroduna (SHE) göre 25°C'de ölçülür. SHE, 1 atm basınç altında hidrojen gazının platin siyahı kaplanmış platin (Pt) elektrot yüzeyinden geçirilmesiyle elde edilir (Şekil 11.7). Platin siyahı, hegzakloroplatinik asidin (H_2PtCl_6) platin elektrot yüzeyinde eletrolitik olarak biriktirilmesiyle oluşturulur. Burada amaç, platin elektrodun yüzey alanını genişletmektir. SHE'nin indirgenme ve yükseltgenme gerilim değeri 0,0 V olduğu için ölçülen gerilim değeri direkt olarak karşısına bağlanan yarı tepkimeye ait olmaktadır. Böylece, E° değerleri ölçülen bir yarı tepkimenin indirgenme veya yükseltgenme eğiliminde olduğu kolayca anlaşılabilir.

Standart elektrot gerilimi, 25°C'de standart hidrojen elektroduna (SHE) göre ölçülen gerilimdir ve E° ile gösterilir.

Şekil 11.7

$Cu^{2+}(suda)+2e \rightleftharpoons Cu(k)$ tepkimesi için standart elektrot geriliminin ölçümü
$2H^+(suda)+2e \rightleftharpoons H_2(g)$
E° = +0,000 V



$$Pt(k) \mid H_2\ (P: 1{,}00\ atm) \mid (H^+: 1{,}00\ M) \;||\; Cu^{2+}\ (1\ M\ Cu^{2+}) \mid Cu(k)$$

SHE

$$||\ M^{n+}\ (1\ M\ M^{n+}) \mid M(k)$$

$$Cu^{2+}\ (suda) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(k) \qquad E° = +0{,}337\ V$$

Şekil 11.7'de kurulan düzeneğe göre, SHE ve diğer hücre arasında okunan gerilim farkı Cu^{2+}/Cu yarı tepkimesinin standart elektrot gerilimine aittir. Çizelge 11.1'de bazı yarı tepkimelerin 25° C'de ölçülen indirgenme standart yarı hücre gerilimleri verilmiştir.

Yarı tepkime (indirgenme)	Standart elektrot gerilimi (V)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	$E^o = -3,050$
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	$E^o = -0,763$
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	$E^o = -0,403$
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	$E^o = -0,250$
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H2$	$E^o = -0,000$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	$E^o = +0,337$
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	$E^o = +2,870$

Çizelge 11.1 *Bazı indirgenme standart yarı hücre gerilimleri*

Yarı Hücre Gerilimi

Bir pil tepkimesinde yer alan bileşenlerin derişimleri standart koşullardaki derişim değerlerinden farklı ise, pilin çalışması esnasında elde edilecek olan pil gerilimi *Nernst eşitliği* ile hesaplanır. Nernst eşitliği özetle:

$$\text{yük} + ne^- \rightleftharpoons \text{Ind}$$

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{ind.}}{a_{yük.}}\right) \quad \text{veya} \quad E = E^o + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{yük.}}{a_{ind.}}\right)$$

(Eşitlik 11.2)

E^o: standart yarı hücre gerilimi,
$a_{yük.}$: yükseltgenmiş türün aktivitesi,
$a_{ind.}$: indirgenmiş türün aktivitesi [a=f.C (f≅1)]
R: Evrensel gaz sabiti (8,314 volt-coul/molK),
F: **Faraday sabiti** (96500 coul.),
T: Mutlak sıcaklık (K),
n: aktarılan elektron sayısıdır.

1 mol elektronun taşıdığı elektrik yüküne **Faraday sabiti** denir.

Çözeltinin derişimi arttıkça f≠1 olur. Bu durumda. a=f.C ise Eşitlik 11.2 biraz değişerek Eşitlik 11.3 şeklinde ifade edilir.

$$E = \underbrace{E^\circ + \frac{RT}{nF}\frac{f_{yük}}{f_{ind}}} + \frac{RT}{nF}ln\frac{[yük.]}{[ind.]}$$

(Eşitlik 11.3)

Sabit değerlerden oluşan bu kısım $E^{o\prime}$ (standart formal gerilim) ile gösterilir.

$$E = E^{o\prime} + \frac{RT}{nF}In\frac{[yük.]}{[ind.]}$$

(f'nin 1'den farklı olduğu durumlarda geçerlidir.)

f (aktivite katsayısı) iyon kuvvetine bağlı olduğu için $E^{o\prime}$, ortamdaki iyon kuvveti ile değişir.

Kendiliğinden yürüyen bir tepkimede;

$\Delta G = -nF\Delta E$ (Eşitlik 11.4)

$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ (standart koşullar) (Eşitlik 11.5)

$\Delta G(\text{joule}) = -n96500\Delta E$ (volt)

$\Delta G<0 \Rightarrow$ tepkime soldan sağa doğru yürür ($\Delta G<0$ ise $\Delta E>0$)

$\Delta G>0 \Rightarrow$ tepkime sağdan sola doğru yürür ($\Delta G>0$ ise $\Delta E<0$)

Hücre Gerilimlerinin Hesaplanması

Aşağıda verildiği gibi bir galvani hücresinin hücre gerilimi *iki farklı yolla* hesaplanabilir.

$$\underbrace{\text{Pt (k), } H_2 \text{ (0,80 atm) | HCl (0,20 M)}}_{\text{Anot tepkimesi}} \;\|\; \underbrace{\text{AgCl (doy) (0,20 M } Cl^-\text{) | Ag (k)}}_{\text{Katot tepkimesi}}$$

I.YOL: $\Delta E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot}$ formülü kullanılır. İlk olarak Nernst eşitliğinden anot ve katot için gerilim değerleri hesaplanır. Aradaki fark hücrenin gerilimini verir.

$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag (k) + Cl^-$ $E^o = 0,222$ V (katot tepkimesi)

$E_{katot} = 0,222 - (0,059/2) \log (0,20)$

$E_{katot} = 0,263$ V

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ $E^o = 0,000$ V (anot tepkimesi)

$E_{anot} = 0,000 - (0,059/2) \log (0,80/0,20)$

$E_{anot} = -0,038$ V

$\Delta E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} = (0,263\text{ V}) - (-0,038\text{ V})$

$\Delta E_{hücre} = +0,301$ V

$\Delta E_{hücre} > 0$ olduğu için tepkime soldan sağa doğru yani kendiliğnden yürür.

II.YOL: Galvani hücresinde yer alan iki yarı tepkimenin E^o değerleri karşılaştırılarak hangisinin indirgenme, hangisinin yükseltgenme yönünde kendiliğinden yürüyeceğine karar verilir. E° değeri daha büyük olanı indirgenme yönünde, daha küçük olanı ise yükseltgenme yönünde, yani çizelgede yazılanın tersi yönünde kendiliğinden yürür.

$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag (k) + Cl^-$ $E^\circ = 0,222$ V (A)

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ $E^\circ = 0,000$ V (B)

AgCl/Ag çiftinin standart indirgenme gerilimi H^+/H_2 çiftinin standart indirgenme geriliminden daha büyük olduğu için A tepkimesi aynen yazılırken B tepkimesi anot tepkimesi olacağı için ters çevrilir ve her iki yarı hücre tepkimeleri toplanır. Bu işlem sırasında dikkat edilmesi gereken iki önemli husus bulunmaktadır. *Birincisi,* tepkime ters çevrildiğinde standart yarı hücre gerilim değeri işaret değiştirir (pozitif ise negatif veya negatif ise pozitif olur). *İkincisi,* tepkimedeki elektron sayılarının eşitlenmesi amacı ile herhangi bir değer ile çarpılır veya bölünürse standart yarı hücre gerilim değerine hiç bir işlem uygulanmadan (çarpılmaz veya bölünmez) aynen kalır.

$2/AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag\,(k) + Cl^-$ $\quad E^\circ = 0{,}222$ V (A)

$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0{,}000$ V (B)

$2AgCl + H_2 \rightleftharpoons Ag\,(k) + 2H^+$ $\quad \Delta E^\circ_{hücre} = 0{,}222$ V

$\Delta E_{hücre} = \Delta E^\circ_{hücre} - (0{,}059/2)\log\{([Cl^-]^2[H^+]^2)/P_{H2}\}$

$\Delta E_{hücre} = 0{,}222 - (0{,}059/2)\log\{((0{,}20)^2(0{,}20)^2)/0{,}80\}$

$\Delta E_{hücre} = +0{,}301$ V

Yarı hücre tepkimesi ters çevrildiğinde standart yarı hücre gerilimi işaret değiştirir. Tepkime bir katsayı ile çarpıldığında veya bölündüğünde standart yarı hücre gerilimi değişmeden aynen kalır (çarpılmaz veya bölünmez).

DİKKAT

Aşağıda verilen iki yarı hücre birleştirildiğinde standart hücre gerilim değerini hesaplayınız.

SIRA SİZDE 2

$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^\circ = 0{,}77$ V

$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ $\quad E^\circ = 0{,}14$ V

Aşağıdaki tepkimeler sonucunda E_3° değerini hesaplayarak tepkimenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşemeyeceğini açıklayınız.

SIRA SİZDE 3

I. $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E_1^\circ = 0{,}77$ V

II. $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ $\quad E_2^\circ = -0{,}44$ V

III. $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$ $\quad E_3^\circ = ?$

Derişim Hücreleri

Pillerden elde edilen gerilim değerleri elektrolit derişiminden etkilenir. Elektrot malzemelerinin ve elektrolit çözeltilerinin aynı fakat derişimlerinin farklı olduğu galvanik hücreye *derişim pilleri* adı verilir. Bu derişim farkından dolayı yarı hücreler arasında bir gerilim farkı oluşur.

$Ni\,(k) \mid Ni^{2+}\ (0{,}001\ M\ NiSO_4) \parallel Ni^{2+}\ (0{,}01\ M\ NiSO_4) \mid Ni\,(k)$

Elektronlar seyreltik ortamdan dış devre yardımıyla derişik ortama hareket ederler. Bu pillerde doğal eğilim, indirgenme ve yükseltgenme elektrot tepkimeleri yardımıyla iki ortamdaki derişimlerin eşitlenmesidir. Elektrolit çözelti derişimi eşit olduğunda gerilim değeri sıfır olur.

İndirgenme-Yükseltgenme Titrasyonları

İndirgenme-yükseltgenme titrasyonlarının prensibi, asit-baz, çöktürme, kompleks oluşturma gibi titrasyon yöntemlerine benzemektedir. Bu tür titrasyonların uygulanabilmesi için öncelikle analitin ve titrantın indirgenme veya yükseltgenme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, yükseltgen ve indirgen maddelerin gerilimleri arasında yaklaşık 0,35 V kadar fark olması gerekmektedir. Çözeltide bulunan metal iyonlarının çökmesi veya kompleks oluşturması derişimlerini düşüreceğinden dolayı gerilim değeri de genel olarak negatif yönde değişir. Gerilimdeki bu azalma çökeleğin veya kompleksin kararlılığına bağlıdır. Bir yarı hücre tepkimesinde hidrojen iyonları bulunuyorsa gerilim değeri pH değişiminden etkilenebilir. Örneğin, $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ yarı tepkimesi pH'dan etkilenmezken $Fe(OH)_3$

oluşumu söz konusu ise pH değişiminden etkilenir. İndirgenme-yükseltgenme titrasyonlarının dönüm noktası birkaç yöntem ile belirlenebilir. İlk akla gelen yöntem, dönüm noktasında renk değişiminin olmasıdır. Dönüm noktasında titrantın kendi tek başına renk değişimine neden olamıyorsa bu amaçla çeşitli indikatörler kullanılabilir. İndikatörün dışında dönüm noktasının belirlenmesinde, eklenen titrant hacmi ile gerilim arasındaki değişimin incelendiği potansiyometrik yöntem kullanılabilir. İndirgenme-yükseltgenme titrasyonları ile bazı anorganik iyonların ve bileşiklerin, organik fonksiyonel grubu içeren moleküllerin nicel analizleri yapılabilmektedir.

Titrasyon eğrisi

İndirgenme yükseltgenme titrasyon eğrisi eklenen titrant hacmine karşı ölçülen gerilim değeri grafiğe geçirilerek çizilir. Teorik titrasyon eğrisi temel olarak Nernst eşitliği kullanılarak oluşturulabilir.

ÖRNEK 11.1 50 mL 1,0 M $HClO_4$ içinde bulunan 0,025 M U^{4+} iyonunun 0,05 M Ce^{4+} ile yapılan titrasyon eğrisini çiziniz.

$$UO_2^{2+} + 4\,H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E_1^\circ = 0{,}334\ V$$

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{\left[U^{4+}\right]}{\left[UO_2^{2+}\right]\left[H^+\right]^4}$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E_2^\circ = 1{,}44\ V$$

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0{,}059}{1}\log\frac{\left[Ce^{3+}\right]}{\left[Ce^{4+}\right]}$$

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Titrasyon dört basamakta incelenecektir:

1. Titrasyon başlangıcında, titrant henüz eklenmediği için sistemin gerilimi anlam taşımamaktadır.
2. Titrat eklenmeye başlandığında: 10 mL Ce^{4+} eklendiğinde, U^{4+} iyonu kısmen UO_2^{2+} iyonuna dönüşmeye başlar.

Eklenen Ce^{4+} = 10 × 0,05 = 0,5 mmol
Başlangıç U^{4+} = 50 × 0,025 = 1,25 mmol
Oluşan UO_2^{2+}= tepkimeye giren Ce^{4+} x (1/2) = 0,5 × (1/2) = 0,25 mmol
Kalan U^{4+} = 1,25 – 0,25 = 1,0 mmol
U^{4+}'nın yarı-tepkimesinde hidronyum iyonları yer aldığı için hesaplamalarda hidronyum derişimi de dikkate alınmalıdır.
Başlangıç H^+ = 50 × 1,0 = 50,0 mmol
Oluşan H^+= oluşan UO_2^{2+} × 4 = 0,25 × 4 = 1,0 mmol
Toplam H^+ = 50,0 + 1,0 = 51,0 mmol

$$E = 0{,}334 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{(1/60)}{(0{,}25/60)x(51/60)^4}$$

E =0,308V

Eşdeğerlik noktasına kadar bu yöntemle hesaplama yapılır.
3. Eşdeğerlilik noktasında, 50 mL Ce^{4+} eklendiğinde

$$\left[Ce^{4+}\right] = 2\left[U^{4+}\right] \; ve \; \left[Ce^{3+}\right] = 2\left[UO_2^{2+}\right]$$

$E = E_1 = E_2$ olur.
Buna göre E_1 eşitliği 2 ile çarpılarak E_2 eşitliği ile toplandığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$3E = 2E_1^{\circ} + E_2^{\circ} - \frac{0,059}{1}\log\frac{\left[U^{4+}\right]\left[Ce^{3+}\right]}{\left[UO_2^{2+}\right]\left[Ce^{4+}\right]\left[H^{+}\right]^4}$$

$\left[Ce^{4+}\right] = 2\left[U^{4+}\right] \; ve \; \left[Ce^{3+}\right] = 2\left[UO_2^{2+}\right]$ eşitlikleri yerine yazılırsa

$$3E = 2E_1^{\circ} + E_2^{\circ} - \frac{0,059}{1}\log\frac{\left[Ce^{4+}\right]/2\left[Ce^{3+}\right]}{\left(\left[Ce^{3+}\right]/2\right)\left[Ce^{4+}\right]\left[H^{+}\right]^4}$$ elde edilir.

Sadeleştirmeler yapıldığında eşitliğin son şekli aşağıdaki gibi olur.

$$3E = 2E_1^{\circ} + E_2^{\circ} - \frac{0,059}{1}\log\frac{1}{\left[H^{+}\right]^4}$$

Başlangıç H^+= 50 × 1,0 = 50,0 mmol
Oluşan H^+ = oluşan UO_2^{2+} × 4 = 1,25mmol × 4 = 5,0 mmol
Toplam H^+ = 50,0 + 5,0 = 55,0 mmol

$[H^+]$ = (55/100) M değeri eşitlikte yerine yazılır.

$$3E = 2x0,334 + 1,44 - \frac{0,059}{1}\log\frac{1}{(55/100)^4}$$

E = 0,682 V olarak bulunur.

4. Eşdeğerlik noktasından sonra, 60 mL Ce^{4+} eklendiğinde

Eklenen Ce^{4+} = 60 × 0,05 = 3,0 mmol
Fazla Ce^{4+} = 3,0 – (1,25 x 2) = 0,5 mmol
Oluşan Ce^{3+} = tepkimeye giren U^{4+} × 2 = 1,25 × 2 = 2,5 mmol

$$E = 1,44 - \frac{0,059}{1}\log\frac{2,5/110}{0,5/110}$$

E = 1,399 V

Eşdeğerlik noktasından sonraki diğer noktalar için de hesaplamalar aynı şekilde yapılır.

Karışımların Titrasyonu

Yükseltgen özelliğine sahip bir titrant (MnO_4^-, Ce^{4+} vb.) ile birden fazla iyonik türü içeren bir çözeltinin (örn. TiO^{2+}ve Fe^{3+}) titrasyonu yapılmak istendiğinde akla gelen ilk soru titrant öncelikle hangi iyon ile tepkimeye gireceği olmaktadır. Bu durumda çözelti karışımındaki iyonların standart yarı hücre indirgenme gerilimleri karşılaştırılır. Hangi iyonun E° değeri daha büyük ise titrant ile ilk olarak o iyon tepkimeye girer. Bu iyon tükendiğinde ortamda bulunan ve E^o değeri diğer iyonlara göre daha büyük olan ikinci iyon titrant ile tepkimeye girer. Karışımların titrasyon eğrilerinin çizimi iyonlar ayrı ayrı düşünüldüğü için yukarıdaki örnek ile aynıdır. Eşdeğerlik noktasında aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$E_{eş} = (n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2)/(n_1 + n_2)$

n: elektron sayısı

ANALİTİK AMAÇLI ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

Elektrot çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal yöntemler genel olarak *potansiyometrik yöntemler* ve *diğer tüm yöntemler* olmak üzere ikiye ayrılır:

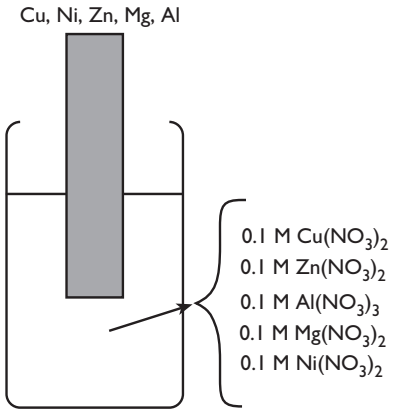
Potansiyometrik Yöntemler

Potansiyometrik yöntemlerde, dışarıdan herhangi bir akım veya gerilim uygulanmaz. Ölçülen nicelik, sistemin denge gerilimidir. Bu denge gerilimi ile analit derişimi arasındaki ilişki Nernst eşitliği ile belirlenir ve nicel analiz amaçlı kullanılabilir. Potansiyometrik yöntemler iki elektrotlu sistemlerdir. Elektrotlardan bir tanesi karşılaştırma elektrodu (DKE veya Ag/AgCl) iken diğeri amaca göre değişebilen çalışma (indikatör) elektrotlarıdır. Sıklıkla kullanılan çalışma elektrotları: *Metalik elektrotlar* (I. derece elektrotlar); *II. derece elektrotlar; inert elektrotlar* ve *iyon seçici elektrotlar*dır.

Metalik elektrotlar: İyonlarıyla dengede olan metaller bu tür elektrotlardandır (Şekil 11.8)

Şekil 11.8

İyonlarıyla dengede olan metaller



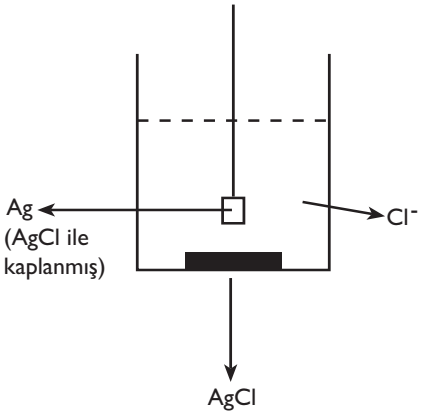
$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

II. Derece elektrotlar: Az çözünen bir tuzun doygun çözeltisi ile dengede olan metalik elektrotlardır (şekil 11.9). AgCl ile kaplanmış Ag elektrot Cl^- iyonu için kullanıldığında, AgCl ile doygun çözelti hazırlanır. Bu tür elektrotlar karşılaştırma elektrodu olarak kullanılır.

Şekil 11.9

Az çözünen bir tuzun doygun çözeltisi ile dengede olan metal



$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{1}\log\left[Cl^-\right]$$

II. derece elektrotlar kompleks oluşumunda da kullanılabilir.

Civa elektrodunun EDTA (Y^{4-}) tayininde kullanılması:

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$$

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + Y^{4-}$$

$$E_{Hg} = E^\circ - \frac{0,059}{2}\log\frac{\left[Y^{4-}\right]}{\left[HgY^{2-}\right]}$$

$$\left[Hg^{2+}\right] = sabit$$

$$\left[Hg^{2+}\right] << \left[Y^{4-}\right]$$

Kompleks oluşum tepkimesine göre kompleks oluşumuda sabit olur.

$$\left[HgY^{2-}\right] : sabit$$

$$E_{Hg} = sabit - \frac{0,059}{2}\log\left[Y^{4-}\right]$$

Bu yöntem EDTA ile Hg'den daha az kararlı kompleks oluşumunda katyon analizinde kullanılabilir.

Kalsiyum ve EDTA içeren çözeltiye az miktarda Hg eklenir.

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CaY^{2-}$$

$$K_f = \frac{\left[CaY^{2-}\right]}{\left[Y^{4-}\right]\left[Ca^{2+}\right]}$$

$$\left[Y^{4-}\right] = \frac{\left[CaY^{4-}\right]}{K_f\left[Ca^{2+}\right]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2}\log\frac{\dfrac{\left[CaY^{2-}\right]}{K_f\left[Ca^{2+}\right]}}{\left[HgY^{2-}\right]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2}\log\frac{\left[CaY^{2-}\right]}{K_f\left[Ca^{2+}\right]\left[HgY^{2-}\right]}$$

K_f büyük ise komplekslerin derişimleride sabit olacaktır. Bu durumda Nernst eşitliği

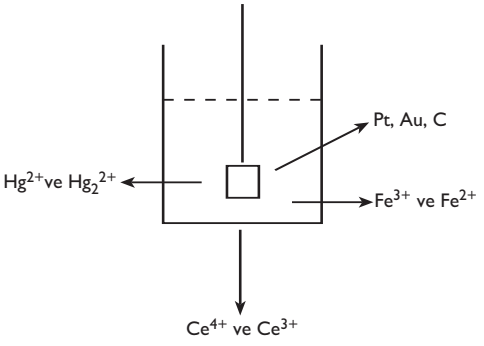
$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{\left[Ca^{2+}\right]}$$

E ölçülerek Ca^{2+} iyon tayini yapılabilir.

Inert elektrotlar: Soy bir metal kendisi tepkimeye girmeyip (Hg, Pt, C) çözeltideki türler arasındaki elektron aktarımını sağlar.

Şekil 11.10

İnert elektrotlar



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

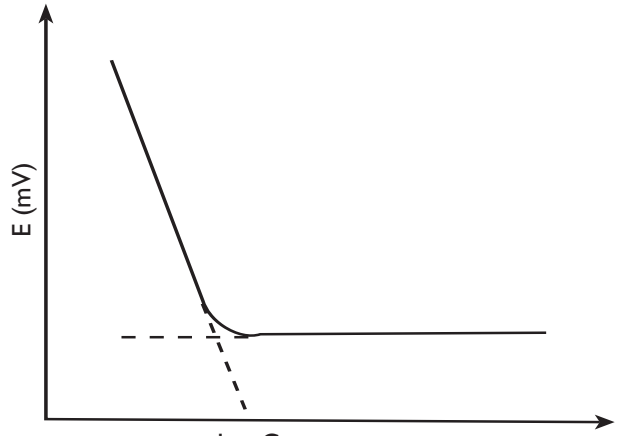
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

Demir için; $E = E^\circ - \dfrac{0,059}{1}\log\dfrac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]}$

İyon seçici elektrotlar: Belirli iyonlara karşı seçimlilik gösteren elektrotlardır. Elektrodun iç kısmında birbiri ile karışmayan analit iyonunun belirli derişimi ve iç karşılaştırma elektrodu bulunmaktadır. Bu tür elektrotlar ile çalışmanın bazı güçlükleri (taşıma, saklama, iç çözelti derişimlerinin değişimi, elektrot boyutu vb.) olduğundan son yıllarda *katı hal iyon seçici elektrotlar* geliştirilmiştir. Taşıması kolay, istenildiği gibi şekillendirilebilen, seçimliliği, kararlılığı ve tekrarlanabilirliği daha yüksek olan yeni nesil iyon seçici elektrotlarda iç karşılaştırma elektrodu ve analit çözeltisi bulunmamaktadır. Bu elektrotlarda, seçimliliği yüksek olan bir madde katı elektrot yüzeyine tutturulmuştur. Çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasında oluşacak gerilim değeri ile iyonun derişimi arasında Nernst eşitliğine göre logaritmik bir ilişki vardır (Şekil 11.11). İyon seçici elektrotları nicel analiz amaçlı kullanabilmek için bir dış karşılaştırma elektroduna ihtiyaç vardır.

Şekil 11.11

İyon seçici elektrotlar için gerilim-derişim grafiği

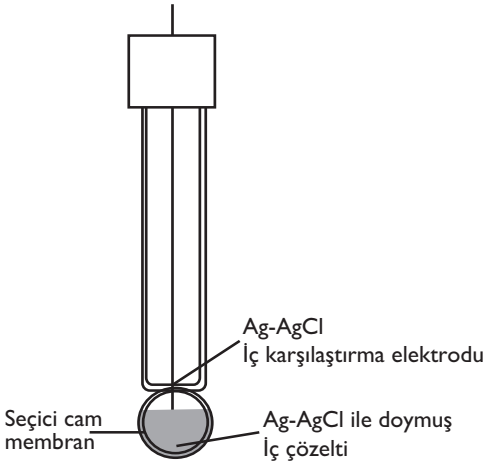


İyon seçici elektrotlar; cam, sıvı membran ve katı membran elektrot olarak 3 grupta incelenebilir:

1. Cam elektrot: Derişimleri farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış cam levha ile ayrıldığında camın iki yüzü arasında gerilim farkı meydana gelir (Şekil 11.12).

Şekil 11.12

Cam elektrot



Bir pH metrede kullanılan cam elektrot ile pH ölçümü için hücre dizaynı aşağıdaki gibidir.

Ag/AgCl/iç çözelti/cam membran//pH'ı ölçülecek çözelti (dış çözelti)/D.K.E

Cam elektrot

$E_{hücre}=E_{cam}-0,059pH$

İç ve diş çözeltilerin pH'ı 7 ise $E_{hücre}=0$ olur.

$0=E_{cam}-0,059pH$

$0=E_{cam}-0,059\ (7)$

$E_{cam}=0,4137$ V

E_{cam}, iç ve dış karşılaştırma elektrot gerilimi ve camdaki gerilimi içerir.

Dış çözeltide pH'ı bilmiyorsak;

$$E_{hücre}=E_{cam}-0,059pH$$

$$pH = -\frac{E_{hücre}}{0,059} + \underbrace{\frac{E_{cam}}{0,059}}$$

iç çözelti 7 ise $\qquad pH = 7 - \frac{E_{hücre}}{0,059}$

İç çözelti 7 değil ise; $\qquad pH = pH_{iç} - \frac{E_{hücre}}{0,059}$

Cam elektrot ile pH ölçümü yapmadan önce, ölçülecek pH değerinden bir birim daha büyük ve küçük pH değerlere sahip tampon çözeltilerle kalibre edilir. Bu elektrotlar aşırı asidik ve bazik çözeltilerde kullanılmaz. Aşırı asidik çözeltilerde negatif yönde oluşan bir asit hatası oluşur. Bunun nedeni; aşırı asidik çözelti camın yapısında bulunan ve bazik özellik taşıyan bazı oksitleri (Na_2O, CaO, Al_2O_3 vb.) çözebilir ve ortamdaki H^+ iyonlarını nötralize ederek miktarının azalmasına neden olabilir. Aşırı bazik çözeltilerde ise, çözeltide bulunan H^+ iyonları camın yapısında bulunan Na^+, K^+ ve Li^+ gibi iyonları ile yer değişitirerek gerilim farkının artmasına neden olabilirler.

DİKKAT

Cam elektrotlar, aşırı asidik ve bazik çözeltilerde kullanılmamalıdır.

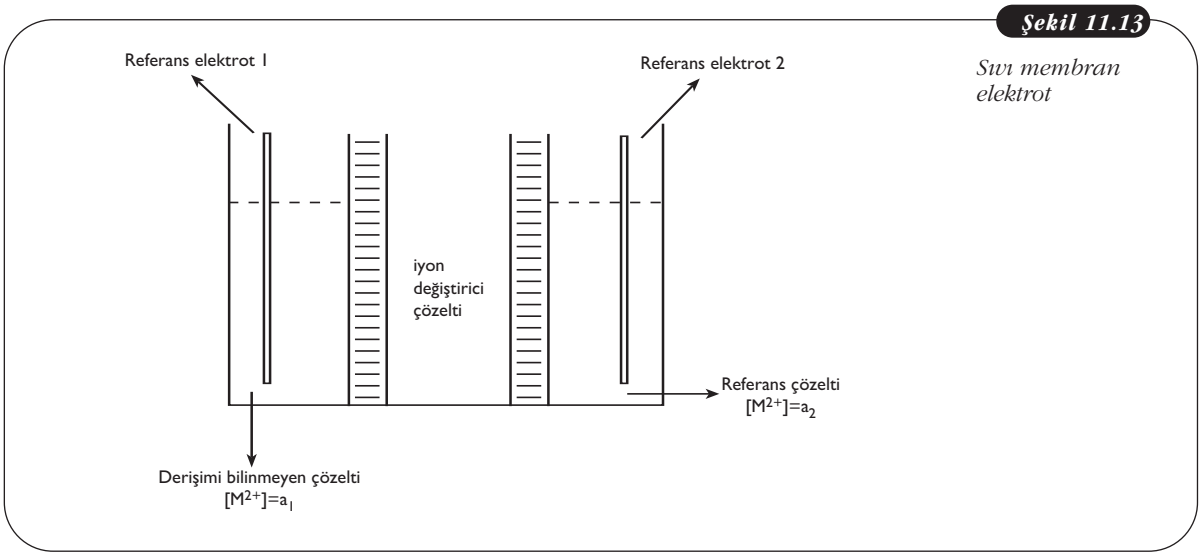
Bir iyon seçici elektrodun analite karşı cevabını etkileyen en önemli faktör, ortamda bulunan ve girişim yapan iyonlardır. Girişim yapan iyonların etkisi Nernst eşitliği ile belirlenebilir:

$$E = sabit - \frac{0,059}{n}\log(Cx + \sum kxyCy) \qquad \text{(Eşitlik 11.6)}$$

2. ünitede de görüldüğü gibi, k_{xy} iyon seçici elektrodun, analit iyonunu (x) diğer iyonlardan (y) ne derece seçicilikle ölçtüğünü gösteren *seçimlilik katsayısı*dır.

2. Sıvı membran elektrot: Sıvı değiştirici elektrot yapısında yer alır. Sıvı iyon değiştirici belirli aktivitede hazırlanır. Bu iyon değiştirici sistem plastik veya camdan yapılmış geçirgen bir levha ile dış çözeltiden ayrılır.

İyon değiştirici; zor buharlaşan ve sıvı ile karışmayan asidik, bazik ve şelat grupları içeren organik bileşiklerden oluşur.



Şekil 11.13

Sıvı membran elektrot

$$\underset{\text{organik faz}}{RH_2} + \underset{\text{sulu faz}}{M^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{organik faz}}{RM} + \underset{\text{sulu faz}}{2H^+}$$

Bu işlem tekrarlanarak iyon değiştirici çözelti tamamen katyonik faza dönüşür.

3. Katı membran elektrot: Daha çok halojenler için geliştirilmiştir. Gümüş halojenür elektrodu kullanılır. F^-, Cl^- Br^-, I^-, SO_4^{2-} genel ilke bu iyonların az çözünen tuzlarını içermesidir.

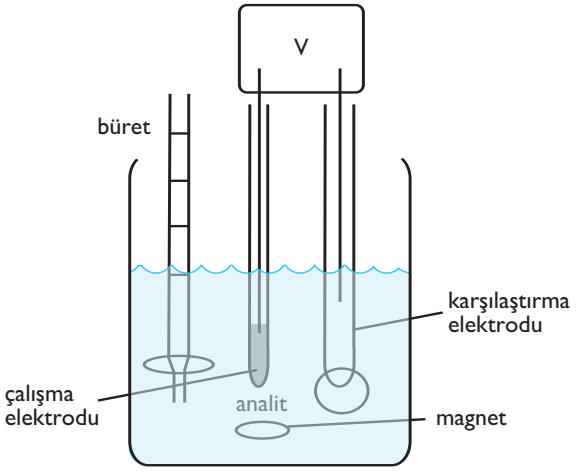
Potansiyometrik Titrasyon

Potansiyometrik titrasyon yönteminde bir çalışma ve bir karşılaştırma elektrodu ile titrant ve analit kullanılır. Dışarıdan herhangi bir akım veya gerilim uygulanmaksızın sistemin denge gerilim değeri ölçülür. Potansiyometrik titrasyon yapabilmek için tepkimede oluşan türlerden birini ölçebilecek bir elektrodun bulunması gerekir. Özellikle nötralleşme (asit-baz tepkimeleri), çökelme ve kompleks oluşumuna dayalı potansiyometrik titrasyonlarda iyon seçici elektrotların kullanımı daha uygun olmaktadır. Potansiyometri konusunda geçen en temel iyon seçici elektrot pH metrelerde kullanılan cam elektrottur. Cam elektrot H^+ iyonuna karşı seçicilik gösterir. İç çözelti içeren klasik elektrotların dışında yeni nesil katı hal iyon seçici elektrotlar da kullanılabilir. Çalışma elektrotlarının deneylere başlanmadan önce kalibrasyonlarının yapılması, analizin doğru ve hassas yapılması için önemlidir. Bu tür elektrotlar kullanılmadıkları zaman da uygun koşullarda (seçicilik gösterdiği seyreltik iyon çözeltisinde) saklanmalıdır. Potansiyometrik titrasyonlarda kullanılan ikinci elektrot karşılaştırma elektrodudur. Bu amaçla genel olarak Ag/AgCl veya kalomel elektrotlar kullanılır. Bu elektrotlar ideal olarak polarize edilemeyen elektrotlar olduğundan gerilim değerinin değişmemesi gerekir. Her iki elektrot analit çözeltisine daldırıldıktan sonra belirli hacimlerde, çözelti karıştırılarak, titrant eklenmeye başlanır. Ekleme bittikten sonra karıştırma işlemi durdurulur ve çözeltinin dengeye gelmesi için birkaç dakika beklenir. pH metrede (veya voltmetrede) okunan değerler değişmeyip sabit kalıyorsa çözelti dengeye gelmiş demektir. Çözeltinin denge gerilim değeri ölçülerek kaydedilir. Bu işlemler teorik eşdeğerlik noktasına yaklaşıldıkça daha sık tekrarlanır. Eklenen titrant hacmine (mL) karşı öl-

çülen denge gerilimi grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi çizilir. Dönüm noktasında titrasyon eğrisinin eğimi maksimumdur. Dönüm noktasının kesin belli olmadığı durumlarda eğrinin birinci türevi veya ikinci türevi alınır. Potansiyometrik titrasyon yöntemi; asit ve baz denge sabitlerinin, çöktürme tepkimelerinde çözünürlük çarpımlarının, kompleks oluşum sabitlerinin bulunmasında ve yükseltgenme indirgenme tepkimelerinin izlenmesinde kullanılabilir.

Şekil 11.14

Potansiyometrik titrasyon düzeneği

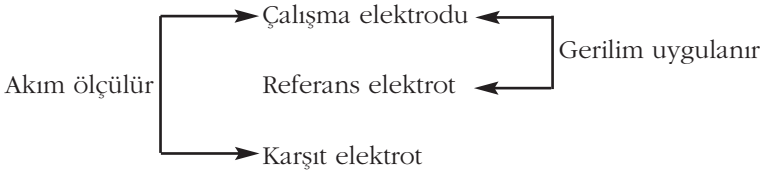


SIRA SİZDE 4

Zayıf bir asitin iyonlaşma sabitini bulmak için elektroanalitiksel bir yöntem önerip kısaca açıklayınız.

VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

Dengede bulunan elektrot/çözelti sistemi akım veya gerilim uygulanarak bozulduğunda sistemin yeniden dengeye ulaşabilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği yöntemlere *voltametrik yöntemler* denir. Voltametride, uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı elde edilen cevap eğrilerine *voltamogram* denir. Voltametrik yöntemlerde genel olarak çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu sistemler kullanılır. Üç elektrotlu sistemlerin çalışma prensibi; çalışma ve referans elektrotlara *gerilim uygulanır,* çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasından *akım ölçülür.*



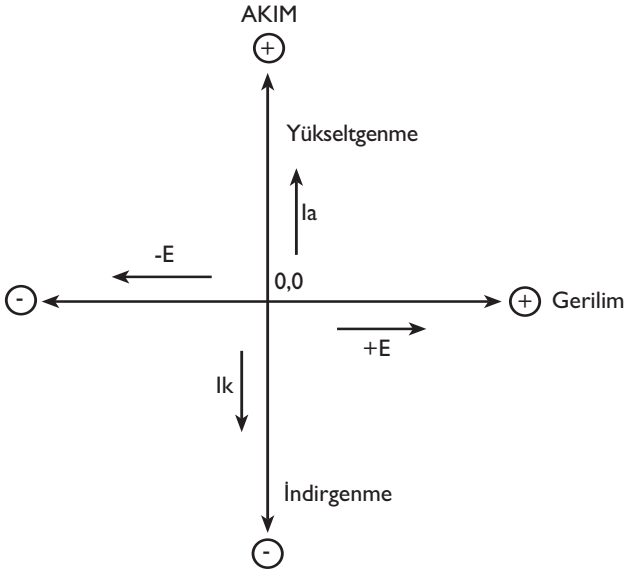
İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere **elektroaktif** madde denir.

İndirgenme veya yükseltgenme tepkimesine giremeyen maddelere **elektroinaktif** madde denir.

Voltametrik yöntemlerde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek için o maddenin **elektroaktif** olması gerekmektedir. **Elektroinaktif** maddelerin elektrokimyasal özellikleri incelenemez. Elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır. Daha çok maddenin voltametrik analizlerinin yapılabilmesi için bu gerilim aralığının mümkün olduğunca geniş olması istenir.

Şekil 11.15'de voltametrik yöntemlerde akım ve gerilim için kullanılan koordinat

sistemi görülmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim anodik veya katodik olayın gerçekleşmesine yani bir yükseltgenme veya indirgenme tepkimesinin oluşmasına neden olur. X ekseninin sağ kısmı pozitif gerilimi başka bir deyişle *anodik gerilimi,* sol kısmı ise negaitif gerilimi yani *katodik gerilimi* ifade eder. Y ekseni akım (I) değerlerini gösterir. Y ekseninin üst kısmı yükseltgenme bölgesini yani *anodik akımı* (Ia), alt kısmı ise indirgenme bölgesini yani *katodik akımı* (Ik) ifade eder. Voltamogramda gözlenen herbir indirgenme veya yükseltgenme eğrisi de *pik* (indirgenme piki ve yükseltgenme piki) olarak adlandırılır. Sahip oldukları akım değerleri indirgenme pik akımı veya yükseltgenme pik akımı şeklinde, gerilim değerleri ise indirgenme pik gerilimi veya yükseltgenme pik gerilimi şeklinde ifade edilir. Bu bilgiler doğrultusunda elde edilen bir voltamogram değerlendirilerek incelenen maddenin elektrokimyasal davranışı hakkında yorumlar yapılabilir.



Şekil 11.15

Voltametrik yöntemlerde akım ve gerilim için kullanılan koordinat sistemi

Voltametrik yöntemler; Kullanılan elektrodun cinsine göre, uygulanan akım veya gerilimin şiddetine göre, uygulanan akım veya gerilimin sabit veya değişken olmasına göre sınıflandırılabilir.

Doğrusal (Lineer) Voltametri

Bu yöntemde, üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim taraması uygulanarak çözeltide bulunan maddenin (veya maddelerin) sadece yükseltgenme veya indirgenme davranışları gözlenebilir. Elde edilen cevap eğrisine *doğrusal voltamogram* denir. Şekil 11.16'da elektroda anodik yönde uygulanan doğrusal gerilim programı ve elde edilen voltamogram verilmiştir. Bu voltamogramda +0,90 V civarında bir yükseltgenme piki görülmektedir. Doğrusal voltametride elde edilen pikin maksimum değeri i_p, Randles-Sevcik eşitliği ile verilir. Tersinir bir elektrokimyasal tepkime için bu eşitlik;

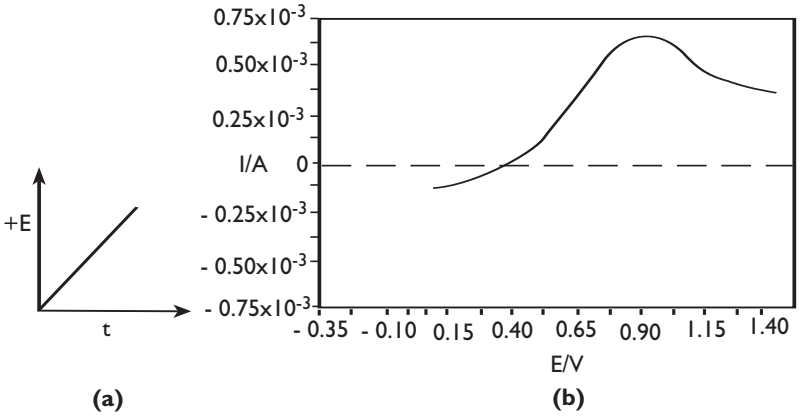
$$İ_p = 2{,}69\ 10^5\ n^{3/2}\ A\ D^{1/2}\ C\ \nu^{1/2}$$

(Eşitlik 11.7)

şeklindedir. Burada $İ_p$ pik akımı (amper), C derişim (mol/cm^3), A elektrot alanı (cm^2), D difüzyon sabiti (cm^2/s) ve ν gerilim tarama hızı (V/s)'dır. Doğrusal voltametrinin nicel analizlerde kullanılabilirliği bu eşitlikte açıkça verilmektedir. Pik akımı ip, madde derişimi ile doğru orantılıdır ($İ_p$ α C). Derişim arttıkça elde edilecek olan pik akımı da artacaktır. Bu yöntemde nitel analiz, pik gerilim değerlerinden faydalanılarak yapılır.

Şekil 11.16

Doğrusal voltametride (a) çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim programı ve (b) elde edilen yükseltgenmeye ait voltamogram.

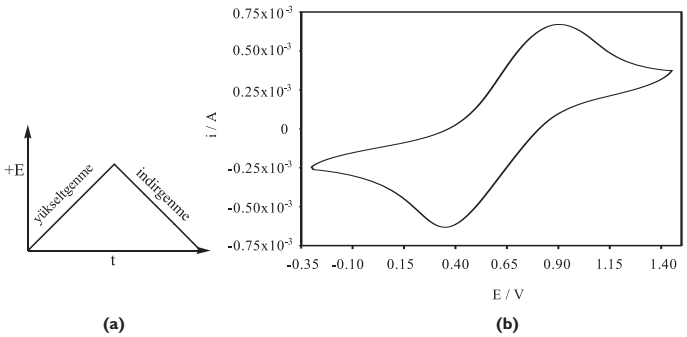


Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi doğrusal voltametrinin tamamlayıcısı gibidir. Üç elektrotlu bir sistemdir. Zamanla doğrusal olarak değişen ileri yönde bir gerilim taraması yapıldıktan sonra gerilim tersine çevrilerek (doğrusal olarak azaltılarak) tekrar başlangıç noktasına dönülür (Şekil 11.17). İleri ve geri yönde gerilim taraması yapıldığı için bu yönteme *dönüşümlü voltametri* denir. Elde edilen cevap eğrisine de *dönüşümlü voltamogram* adı verilir. Doğrusal voltametride sadece yükseltgenme veya indirgenme incelenebilirken, dönüşümlü voltametri yönteminde iki olay da beraber incelenebilir. İleri yöndeki taramada yükseltgenme olmuş ise geriye doğru yapılan taramada indirgenme davranışı gözlenir. Böylece bir tepkimenin tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir. Ayrıca, tepkimenin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrot tepkimesinin bir kimyasal tepkime ile beraber yürüyüp yürümediğini, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin karalı olup olmadığını, elektrot yüzeyinde madde birikip birikmediğini anlamak mümkündür.

Şekil 11.17

Dönüşümlü voltametride (a) çalışma elektroduna uygulanan doğrusal gerilim programı ve (b) elde edilen dönüşümlü voltamogram.



Dönüşümlü voltametrik yöntem ile hem nicel hem de nitel analiz yapılabilir. Nicel analiz pik akım değerleri ile derişim arasındaki ilişkiden, nitel analiz ise pik gerilimlerinden faydalanılarak yapılır.

Polarografik Yöntemler

Çalışma elektrodu olarak civanın kullanıldığı voltametrik yönteme *polarografi,* elde edilen cevap eğrisine de *polarogram* denir. Üç elektrotlu bir sistemdir. Bu yöntemde de çalışma elektroduna (civa) zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim taraması uygulanır ve analitin verdiği akım cevabı incelenir. Civanın kimyasal açıdan inert olması ve civa üzerinde hidrojen gazının aşırı geriliminin büyük olması nedeniyle, bu elektrotla birçok indirgenme tepkimesi incelenebilir. Öte yandan civanın yükseltgenmesinin kolay oluşu nedeniyle bu elektrot ile +0,40 V'dan (DKE) daha pozitif gerilimlerde çalışılamaz. Nitel ve nicel analizler için oldukça uygun bir yöntemdir. Metallerin analizinde atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) bir alternatifidir. Özellikle sıyırma analizi yöntemleriyle (anodik, katodik ve potansiyometrik sıyırma) metallerin eser miktarları tayin edilebilir. Puls polarografik yöntemlerin geliştirilmesiyle yöntemin duyarlığı, tayin limiti ve doğruluğu gibi önemli nicelikler iyileştirilmiştir.

Amperometrik Yöntem

Çalışma elektroduna sabit bir gerilim uygulanarak zamanla akım değişiminin ölçüldüğü yönteme *amperometrik* yöntem denir. Yöntemin en önemli hassasiyetlerinden biri, sisteme uygulanacak olan gerilim değerinin seçimidir. Bu gerilim değerini bulabilmek için maddenin elektrokimyasal davranışının bilinmesi yani maddeye ait voltamogramın veya polarogramın alınması gerekmektedir. Voltamogramın veya polarogramın plato bölgesinden bir gerilim seçmek uygun olmaktadır. Amperometrik yöntemler özellikle sensör ve kromatografik cihazlarda dedektör olarak kullanılmaktadır. Analiz edilecek maddeye özgü bir gerilim uygulandığı için oldukça düşük tayin limitlerine inilebilir. Bu yöntem titrasyolarda da kullanılabilir. Uygulanabilmesi için titrant, reaktant veya üründen en az birinin elektroaktif olması gerekmektedir. Bu tür titrasyon yöntemine *amperometrik titrasyon* denir.

Voltametrik yöntemde nitel ve nicel analiz yapabilmek için hangi parametreler kullanılır.

SIRA SİZDE 5

Özet

Elektrokimyasal ölçümlerin temel özelliklerini ve indirgenme- yükseltgenme tepkimelerini açıklamak,

Elektrokimya; akım, gerilim veya yük gibi elektriksel nicelikler ile kimyasal tepkimeler arasındaki karşılıklı etkileşimleri inceleyen disiplinler arası bir bilim dalıdır. Analitik amaçlı elektrokimyasal ölçümler; çevresel örneklerin analizinde, endüstriyel kalite kontrolünde ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda kullanılmaktadır. Elektrokimyasal analizlerde çözeltinin genel özellikleri belirlenebildiği gibi sadece elektrot ile çözelti arayüzeyinde gerçekleşen olaylar da incelenebilir. Elektrokimyasal ölçümler; elektrolit, elektriksel iletkenliğe sahip elektrotlar ve dış bağlantı devresini içeren bir elektrokimyasal hücrede yürütülür. Elektrokimyasal ölçümleri yaptığımız cihazlara dış devre veya ölçüm devresi denir. Elektrotlar kullanım amaçlarına göre karşılaştırma, çalışma ve karşıt elektrotlar olmak üzere üçe ayrılır. Karşılaştırma elektrotları akım veya gerilim ölçümlerinde referans olarak kullanılır. Çalışma elektrotlarının yarı hücre gerilim değeri çözeltideki iyonların derişimine bağlıdır. Karşıt elektrotlar, akımı kendi üzerinden geçirerek karşılaştırma elektrodundan akım geçmemesini sağlarlar. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri, türler arasında gerçekleşen elektron transferini içerir. Bir madde elektron verirken diğer madde elektron alır. Bu tür tepkimelere indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri denir. Kuvvetli elektron ilgisine sahip maddelere yükseltgen, elektronlarını verme eğiliminde olan maddelere de indirgen denir. İndirgenmenin gerçekleştiği elektroda katot, yükseltgenmenin gerçekleştiği elektroda da anot denir.

Elektroliz ve galvani hücreleri ile bunların uygulamalarını açıklamak,

Kendiliğinden gerçekleşmeyen kimyasal tepkimelerin dışarıdan verilen bir elektrik enerjisi yardımı ile gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücrelere elektroliz hücresi adı verilir. Kendiliğinden yürüyen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri ($\Delta G < 0$) sonucunda kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren hücrelere volta pili veya galvani pili denir. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri genel olarak iki yarı tepkime ile ifade edilir. Her bir yarı tepkimenin standart elektrot gerilimi (E°) Standart Hidrojen Elektroduna göre ölçülür.

Yarı hücre gerilimlerini Nernst eşitliği ile hesaplamak ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonlarını yorumlamak,

Bir pil tepkimesinde yer alan bileşenlerin derişimleri standart koşullardaki derişim değerlerinden farklı ise, pilin çalışması esnasında elde edilecek olan pil gerilimi Nernst eşitliği ile hesaplanır. Bir galvani hücresinin hücre gerilimi $\Delta E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot}$ formülü ve iki yarı tepkimenin E° değerleri karşılaştırılarak hangisinin indirgenme, hangisinin yükseltgenme yönünde kendiliğinden yürüyeceğine karar verilerek hesaplanır. E° değeri daha büyük olanı indirgenme yönünde, daha küçük olanı ise yükseltgenme yönünde, yani çizelgede yazılanın tersi yönünde kendiliğinden yürür. Yarı hücre tepkimesi ters çevrildiğinde standart yarı hücre gerilimi işaret değiştirir. Tepkime bir katsayı ile çarpıldığında veya bölündüğünde standart yarı hücre gerilimi değişmeden aynen kalır. Elektrot malzemelerinin ve elektrolit çözeltilerinin aynı fakat derişimlerinin farklı olduğu galvanik hücreye derişim pilleri adı verilir. Bu derişim farkından dolayı yarı hücreler arasında bir gerilim farkı oluşur. İndirgenme-yükseltgenme titrasyonlarının prensibi, asit-baz, çöktürme, kompleks oluşturma gibi titrasyon yöntemlerine benzemektedir. Bu tür titrasyonların uygulanabilmesi için öncelikle analitin ve titrantın indirgenme veya yükseltgenme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, yükseltgen ve indirgen maddelerin gerilimleri arasında yaklaşık 0,35 V kadar fark olması gerekmektedir. Çözeltide bulunan metal iyonlarının

çökmesi veya kompleks oluşturması derişimlerini düşüreceğinden dolayı gerilim değeri de genel olarak negatif yönde değişir. Bir yarı hücre tepkimesinde hidrojen iyonları bulunuyorsa gerilim değeri pH değişiminden etkilenebilir. İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarının dönüm noktası indikatör ile veya potansiyometrik yöntem ile belirlenebilir. İndirgenme yükseltgenme titrasyon eğrisi eklenen titrant hacmine karşı ölçülen gerilim değeri grafiğe geçirilerek çizilir. Karışımların indirgenme-yükseltgenme titrasyonunda karışımıdaki iyonların standart yarı hücre indirgenme gerilimleri karşılaştırılır. Hangi iyonun E^O değeri daha büyük ise titrant ilk olarak o iyon ile tepkimeye girer.

AMAÇ 4

Potansiyometrik yöntemleri açıklamak,

Potansiyometrik yöntemlerde, dışarıdan herhangi bir akım veya gerilim uygulanmaz. Ölçülen nicelik sistemin denge gerilimidir. Bu denge gerilimi ile analit derişimi arasındaki ilişki Nernst eşitliği ile belirlenir ve nicel analiz amaçlı kullanılabilir. Potansiyometrik yöntemler iki elektrotlu sistemlerdir. Elektrotlardan bir tanesi karşılaştırma elektrodu iken diğeri amaca göre değişebilen çalışma elektrotlarıdır. Çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasında oluşacak gerilim değeri ile iyonun derişimi arasında Nernst eşitliğine göre logaritmik bir ilişki vardır. İyon seçici elektrotlar; cam elektrot, sıvı membran elektrot ve katı membran elektrot olarak üç grupta incelenebilir. Potansiyometrik titrasyon eğrisi, eklenen titrant hacmine (mL) karşı denge gerilimi grafiğe geçirilerek çizilir. Dönüm noktasında titrasyon eğrisinin eğimi maksimumdur. Dönüm noktasının kesin belli olmadığı durumlarda eğrinin birinci türevi veya ikinci türevi alınır. Potansiyometrik titrasyon yöntemi; asit ve baz denge sabitlerinin, çöktürme tepkimelerinde çözünürlük çarpımlarının, kompleks oluşum sabitlerinin bulunmasında ve yükseltgenme indirgenme tepkimelerinin izlenmesinde kullanılabilir.

AMAÇ 5

Voltametrik yöntemlerin özelliklerini sıralamak ve bunların uygulama alanlarını tartışmak,

Dengede bulunan elektrot/çözelti sistemi akım veya gerilim uygulanarak bozulduğunda sistemin yeniden dengeye ulaşabilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği yöntemlere voltametrik yöntemler denir. Voltametride, uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı elde edilen cevap eğrilerine voltamogram denir. Voltametrik yöntemlerde genel olarak çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu sistemler kullanılır. Voltametrik yöntemlerde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek için o maddenin elektroaktif olması gerekmektedir. Elektroinaktif maddelerin elektrokimyasal özellikleri incelenemez. Doğrusal voltametride, üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma elektroduna zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim taraması uygulanır. Cevap eğrisine doğrusal voltamogram denir. Pik akımı ip, madde derişimi ile doğru orantılı olduğu için nicel analizlerde kullanılabilir. Bu yöntemde nitel analiz pik gerilimlerinden faydalanılarak yapılır. İleri ve geri yönde gerilim taraması yapılan yönteme dönüşümlü voltametri, elde edilen cevap eğrisine de dönüşümlü voltamogram denir. Doğrusal voltametride sadece yükseltgenme veya indirgenme incelenebilirken, dönüşümlü voltametride her iki olay da incelenebilir. Dönüşümlü voltametrik yöntem ile hem nicel hem de nitel analiz yapılabilir. Nicel analiz pik akım değerleri ile derişim arasındaki ilişkiden, nitel analiz ise pik gerilimlerinden faydalanılarak yapılır. Çalışma elektrodu olarak civanın kullanıldığı voltametrik yönteme polarografi, elde edilen cevap eğrisine de polarogram denir. Nitel ve nicel analizler için oldukça uygun bir yöntemdir. Metallerin analizinde atomik absorpsiyon spektroskopisinin bir alternatifidir. Özellikle sıyırma analizi yöntemleriyle metallerin eser miktarları tayin edilebilir. Puls polarografik yöntemlerin geliştirilmesiyle yöntemin duyarlığı, tayin limiti ve doğruluğu gibi önemli nicelikler iyileştirilmiştir. Çalışma elektroduna sabit bir gerilim uygulanarak zamanla akım değişiminin ölçüldüğü yönteme amperometrik yöntem denir. Yöntemin en önemli hassasiyetlerinden biri, sisteme uygulanacak olan gerilim değerinin seçimidir. Bu gerilim değerini bulabilmek için maddenin elektrokimyasal davranışının bilinmesi yani maddeye ait voltamogramın veya polarogramın alınması gerekmektedir. Amperometrik yöntemler özellikle sensör ve kromatografik cihazlarda dedektör olarak kullanılmaktadır. Analiz edilecek maddeye özgü bir gerilim uygulandığı için oldukça düşük tayin limitlerine inilebilir. Bu yöntem titrasyonlarda da kullanılabilir. Uygulanabilmesi için titrant, reaktant veya üründen en az bir tanesinin elektroaktif olması gerekmektedir. Bu tür titrasyon yöntemine amperometrik titrasyon denir.

Kendimizi Sınayalım

1. Aşağıdaki ifadelerden hangi **yanlıştır?**
a. 1 Faraday yaklaşık 96500 C'dir
b. Akım elektron hareketidir.
c. Gerilim birimi Volt'tur.
d. $\Delta E>0$ olduğunda tepkime kendiliğinden yürür.
e. $\Delta G>0$ olduğunda tepkime kendiliğinden yürür.

2. Aşağıdakilerden hangisi bir derişim pilinin özelliğindendir?
a. Tek bir yarı hücre kullanılır.
b. İki yarı hücre için aynı elektrolitin farklı derişimleri kullanılır.
c. İki yarı hücre için farklı elektrolitler kullanılır.
d. Pilin çalışabilmesi için iki yarı hücredeki elektrolit derişimleri birbirine eşit olmalı.
e. Pil tepkimesinin gerçekleşebilmesi için dışarıdan akım uygulanır.

3. Aşağıdaki ifadelerden hangisi **yanlıştır?**
a. Elektronegativitesi yüksek olan maddelere yükseltgen denir.
b. Tuz köprüsü elektronları iletmek için kullanılır.
c. Elektron verme eğilimine sahip maddelere indirgen denir.
d. Elektron vererek gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye yükseltgenme denir.
e. Elektron alarak gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye indirgenme denir.

4. Aşağıdaki elektrokimyasal hücreye ilişkin, verilen ifadelerden hangisi **doğrudur?**
$Sn\ (k) \mid Sn^{2+}\ (sulu) \mid\mid Cu^{2+}\ (sulu) \mid Cu\ (k)$
a. Sn katotdur.
b. Cu anotdur.
c. Sn indirgenir.
d. Cu yükseltgenir.
e. Sn, Sn^{2+}'ye yükseltgenir.

5. Aşağıdakilerden hangisi zayıf elektrolittir?
a. NH_4Cl
b. CH_3COOH
c. HCl
d. KOH
e. NaCl

6. Aşağıdaki ifadelerden hangisi **yanlıştır?**
a. Çalışma elektrodu ideal olarak polarize edilebilir.
b. Karşılaştırma elektrodu ideal olarak polarize edilebilir.
c. Çalışma ile karşıt elektrot arasında akım ölçülür.
d. Çalışma ile karşılaştırma elektrotları arasına gerilim uygulanır.
e. Ag/AgCl bir karşılaştırma elektrodudur.

7. Karışımların redoks titrasyonuna ait aşağıdaki ifadelerden hangisi **doğrudur?**
a. Titrant ile ilk olarak indirgenme gerilimi büyük olan iyon tepkimeye girer.
b. I. dönüm noktasına kadar olan bölge indirgenme gerilimi küçük olan iyona aittir.
c. Karışımdaki iyonların E^o değerleri arasındaki fark 0,01 V olmalıdır.
d. Karışımdaki iyonlardan en az biri eklenen titrant ile çökelek oluşturmalıdır.
e. Redoks titrasyonları çözeltideki pH değişiminden etkilenmez.

8. $Cd\ (k) \mid Cd^{2+}\ (sulu) \mid\mid Cu^{2+}\ (sulu) \mid Cu\ (k)$ hücresine ait standart elektrot gerilimi aşağıdakilerden hangidir?
$E°_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403V$
$E°_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337V$
a. 1,48 V
b. 0,740 V
c. 0,066 V
d. -0,066 V
e. -0,740 V

9. Aşağıdaki ifadelerden hangisi **yanlıştır?**
a. Potansiyometrik yöntemlerde dışarıdan gerilim uygulanmaz.
b. Doğrusal voltametrik yöntemde gerilim uygulanarak akım ölçülür.
c. Dönüşümlü voltametrik yöntemde yükseltgenme ve indirgenme incelenebilir.
d. Amperometrik yöntem sabit akımda gerçekleştirilir.
e. Polarografik yöntemde elektroaktif türlerin analizleri yapılır.

10. Aşağıdaki ifadelerden hangisi **doğrudur?**
a. Potansiyometrik yöntemlerde 3 elektrotlu sistemler kullanılır.
b. Doğrusal voltametride yükseltgenme ve indirgenme incelenebilir.
c. Dönüşümlü voltametride zamanla doğrusal değişen akım programı uygulanır.
d. Amperometrik yöntemde cevap eğrisi akım-gerilim grafiği şeklindedir.
e. Voltametrik yöntemlerde elektro-inaktif olan türlerin analizi yapılamaz.

Yaşamın İçinden

ELEKTROKİMYANIN GİZEMLİ GÜCÜ; ENERJİ

Enerji, tüm canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için önemli bir gereksinimdir. İnsanların ısınma amacı ile ilk kullandığı ateşten kimyasal tepkimeler sonucunda açığa çıkan nükleer enerjiye kadar birçok alternatif enerji kaynakları kullanılmış ve halen kullanılmaktadır. Ekonomisi iyi olan ülkelerin güçlü ve öncü olduğu bir dönemde enerji kaynaklarının çeşitliliği gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Elektrokimyasal temelli enerji kaynakları başlıca temiz ve alternatif enerji kaynaklarındandır. Kimyasal maddelerin hafızalarında gizlenen gizemli ve sihirli güç, *anot* ve *katot* yardımıyla insanlığın hizmetine sunulmaktadır. Temeli tamamen elektron *alış-verişine (indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine)* dayanan bu enerji kaynaklarından biri hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olan akümülatörler ve cep telefonlarında kullandığımız *şarj edilebilen* veya alkalin ve çinko-karbon gibi *şarj edilemeyen* kuru pillerdir. Gün geçtikçe gelişen pil teknolojisiyle verdiği enerji arttırıldığı gibi hem hafiflemesi hem de daha uzun ömürlü hale gelmesi hayatımızdaki yerini daha da sağlamlaştırmaktadır. Pillerin yanı sıra doğada sürekli var olan ve ona hayat veren, bunun karşılığında hiçbir ücret talep etmeyen güneş, klasik enerji kaynaklarına alternatif olarak sunulabilecek paha biçilmez bir hammaddedir. Güneş enerjisini elektrokimyasal tepkimeler sonucunda elektrik enerjisine dönüştüren sistemlere *fotovoltaik piller* veya *güneş pilleri* adı verilir. Küçük ölçekli de olsa ev ve işyerlerinin enerji ihtiyacı güneş enerjisiyle karşılanabilmektedir. Enerji üretebilen bir başka önemli elektrokimyasal dönüştürücü; yakıtı hidrojen ve atığı su olan *hidrojen yakıt hücresi* ile yakıtı metanol olan *metanol yakıt hücresi* dir. Yakıt hücreleri, otomobil endüstrisinde ve elektrik üretiminde kullanılabilmektedir. Görüldüğü gibi iki metal levha ve bunların daldırıldığı elektrolitten oluşan elektrokimyasal bir sistemin gizemli gücü enerji üretimi açısından son derece önem arz etmektedir.

Kendimizi Sınayalım Yanıt Anahtarı

1. e	Yanıtınız yanlış ise, "İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
2. b	Yanıtınız yanlış ise, "Derişim Pili" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
3. b	Yanıtınız yanlış ise, "İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
4. e	Yanıtınız yanlış ise, "Galvani Hücresi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
5. b	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrokimyanın Temel Özellikleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
6. b	Yanıtınız yanlış ise, "Elektrokimyanın Temel Özellikleri" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
7. a	Yanıtınız yanlış ise, "İndirgenme-Yükseltgenme Titrasyonları" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
8. b	Yanıtınız yanlış ise, "Galvani Hücresi" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
9. d	Yanıtınız yanlış ise, "Amperometrik Yöntemler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.
10. e	Yanıtınız yanlış ise, "Voltametrik Yöntemler" konusunu yeniden gözden geçiriniz.

Sıra Sizde Yanıt Anahtarı

Sıra Sizde 1

F_2 bileşiğinin indirgenme gerilimi Li' dan daha büyük olduğu için kuvvetli bir yükseltgendir. Li ise indirgendir.

Sıra Sizde 2

	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	E°=0,77 V
	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	E°=0,14 V
2/	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	E°=0,77 V
	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$	E°=-0,14 V

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

$$\Delta E°=0,77-0,14=0,63V$$

Sıra Sizde 3

Burada serbest enerjilerin toplanabilirliğinden yararlanıyoruz.

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ \qquad (\Delta Go=-nFE^\circ)$$

$$(-n_1xFxE_1^\circ) + (-n_2xFxE_2^\circ) = -n_3xFxE_3^\circ$$

$$(-n_1xFxE_1^\circ) + (-n_2xFxE_2^\circ) = -n_3xFxE_3^\circ$$

$$n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ = n_3E_3^\circ$$

$n_1E_1^\circ$=0,77 V

$n_2E_2^\circ$=-0,88 V $\Rightarrow$ $E_3°$=-0,11/3=-0,04 V

$0,77+(-0,88)=3\ (E_3^\circ)$

Sıra Sizde 4

Zayıf asitin iyonlaşma sabiti elektroanalitik yöntemlerden olan potansiyometrik yöntem ile belirlenebilir. H^+ seçici cam elektrot ve Ag/AgCl karşılaştırma elektrodu kullanılarak potansiyometrik asit-baz titrasyonu yardımıyla bulunur.

Sıra Sizde 5

Nitel analiz için voltamogramdaki x ekseni yani gerilim (E) değerleri kullanılırken, nicel analiz için y eksenindeki akım değerleri kullanılır.

Yararlanılan Kaynaklar

Bard, A.J. (2000). **Electroanalytical Methods-Fundamentals and Applications,** John Wiley & Sons, New York.

Harvey, D. (2000). **Modern Analytical Chemistry,** McGraw Hill.

Mortimer, C.E. (1999). **Modern Üniversite Kimyası,** İstanbul, Çağlayan Kitabevi.

Skoog, D.A; West, D.M; Holler, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry,** Saunders College Publishing, Seventh Edition.

Usanmaz, A. (1991). **Quantitative Analytical Chemistry,** Ankara, ODTÜ yayınları.

Wang, J. (2001). **Analytical Electrochemistry,** Second Edition, New York, Wiley-VCH

Yıldız, A., Genç, Ö. (1993). **Enstrümantal Analiz,** Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara.

Sözlük

A

Adsorpsiyon: İyon veya moleküllerin bir katının yüzeyine tutunmasıdır.

Afinite kromatografisi: Afinite, en basit şekliyle moleküllerin birbirine duyduğu ilgiyi ifade eder. Afinite kromatografisi, ise moleküllerin bu özelliklerinden faydalanılarak yapılan ayırma ve saflaştırma işlemlerine verilen genel addır.

Aktiflik katsayısı: Bir çözelti içinde bulunan iyonların termodinamik davranışlarını ifade eden derişimi ile, gerçek derişiminin birbirine oranıdır.

Aktiflik: Çözeltideki iyonların etkin derişimidir.

Alkalimetre: Bazik özellik gösteren bir maddenin tayinine alkalimetri denir.

Alkalinite: Suyun asidi nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür.

Amfiprotik maddeler: Bazı reaksiyonlarda asit, bazı reaksiyonlarda baz olarak davranan molekül ve iyonlardır.

Analit: Bir numunede tayin edilecek bileşenleri ifade eder.

Analitik kimya: Fen ve yaşam bilimleri alanlarında sonucu etkileyen kimyasal maddelerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi amacıyla klasik veya ileri teknoloji yöntemlerini kullanma, geliştirme ve ölçme bilimidir.

Anot: Yükseltgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroda verilen addır.

Aralık: Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu alt ve üst derişimlerini içeren derişim aralığıdır.

Arjentometrik yöntemler: Gümüş iyonunun reaktif olarak kullanıldığı çöktürme titrasyonlarına dayalı analiz yöntemlerine verilen genel isimdir.

Asidimetri: Volumetride titrasyon işlemi ile asidik özellik gösteren bir maddenin tayinine asidimetri denir.

Asidin ayrışma derecesi: Anyonun analitik derişime oranıdır.

Asidite: Suyun bazı nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür.

Asit-baz belirteçleri: Kendileri aslen zayıf organik asit veya bazlar olup, belirli pH aralıklarında renk değiştiren organik boyar maddelerdir.

Asit-baz titrasyonu veya nötralleşme titrasyonu: Asidimetri ve alkalimetrinin her ikisine birden asit-baz titrasyonu veya nötralleşme titrasyonu adı verilir.

Aşırı doymuş çözelti: Doymuş çözeltiden daha fazla çözünen içeren kararsız çözeltidir.

Ayarlama: Titrant olarak kullanılacak çözeltinin derişimi kesin olarak belli değilse, derişiminin belirlenmesi için yapılan ön işleme verilen addır.

B

Belirsiz (rastgele) hatalar: Kaynağı bilinemeyen ve giderilemeyen hatalardır.

Belirteç (indikatör): Bir titrasyonda dönüm noktasının gözlenebilmesini sağlayan organik boyar bileşiklerdir.

Belirteç hatası: Dönüm noktası (renk değişimi) ve gerçek eşdeğerlik noktası arasındaki farktır.

Birinci türev: $\Delta pH / \Delta V$'nin ΔV'ye karşı çizilen grafiğidir ve eğimin maksimum olduğu nokta eşdeğerlik noktasını verir.

Birincil standart madde: Titrasyon işleminde referans olabilecek ve oldukça saf olan maddedir.

Birlikte çökme: Çözünür olan türlerin, çökmekte olan katının yüzeyinde veya onunla birlikte sürüklenerek taşınmasıdır.

Bozucu etkiler: Pozitif ya da negatif hataya neden olarak hatalı veri üretilmesine neden olan etkiler ve bileşenlerdir.

Büyük (kaba) hata: Bir analizdeki diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren sapan değerlerin elde edilmesiyle oluşan hatadır.

Ç

Çekirdekleşme: Az sayıda iyon, atom ya da molekülün bir araya gelerek kararlı bir katı oluşturmasıdır.

Çökelek: İki veya daha fazla çözünen türün bir araya gelmesiyle oluşan ve çözünmeyen katıdır.

Çöktürme gravimetrisi: Çökelek kütlesinin analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

Çözünürlük çarpımı sabiti, Kçç: Az çözünen bir tuzun iyonlarıyla denge durumunu tanımlayan ifadedir.

Çözünürlük, s: Belli sıcaklıkta, belirli bir çözücüde çözünebilen maksimum çözünen madde miktarıdır ve s ile sembolize edilir.

D

Dağılım diyagramı: Denge durumunda oluşan türün derişiminin analitik derişime oranını veren ifadenin pH' ın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarılmasını ifade eder.

Derişim: Başka bir maddenin hacmi ve kütlesine bağlı olarak verilen analit miktarıdır.

Dipolar iyon (zwitter ion): Kendi içinde pozitif ve negatif yük taşıyan bileşiklerdir.

Doğruluk: Ölçüm sonuçlarının gerçek veya gerçek olarak kabul edilen değerden olan farkıdır.

Doğrusallık: Analit standardının artan derişimine karşı aletin cevabı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmesidir.

Dönüm noktası: Bir titrasyonda eşdeğerlik noktasını belirlemek için kullanılan ve belirtecin renginin değişmesi gibi fiziksel bir değişimin gözlendiği noktadır.

Durum oluşum sabitleri: pH'a bağlı oluşum denge sabitleridir.

E

Elektroaktif madde: İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere denir.

Elektroanalitik yöntemler: Analitin akım, gerilim, iletkenlik gibi özelliklerindeki değişimin incelendiği yöntemlerdir

Elektrogravimetri: Bir elektrokimyasal hücrede anot veya katot üzerinde toplanan madde miktarının analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

Elektroinaktif madde: İndirgenme veya yükseltgenme tepkimesine giremeyen maddelere denir.

Elektrolit: Bazı maddelerin suda iyonlaşarak oluşturduğu ve elektriği ileten çözeltilerdir.

Elektroliz hücresi: İndirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin kendiliğinden gerçekleşmeyip dışarıdan akım veya gerilim uygulanan hücredir.

Elektronegativite: Atomların elektron çekme eğilimlerinin ölçüsüdür.

Elektrot: Elektrokimyasal tepkimelerde (indirgenme-yükseltgenme) kullanılan elektriksel iletkenliğe sahip malzemelere verilen genel bir isimdir.

Eşdeğerlik noktası: Bir titrasyonda eklenen, derişimi bilinen standart çözelti miktarının, derişimi bilinmeyen analit miktarına eşit olduğu ve tepkimenin tamamlandığı deneysel olarak tayin edilemeyen teorik noktadır.

F

Fajans yöntemi: Adsorpsiyon belirteçleri kullanılarak yapılan arjentometrik titrasyonlardır.

Faraday sabiti: 1 Mol elektronun taşıdığı elektrik yüküne denir.

Farklandırıcı çözücü: Asit veya bazların kuvvet farkını ortaya çıkaran çözücülerdir.

Farklandırma etkisi: Bazı çözücüler içinde iyonlaşma farklı miktarlarda olacağı için farklı asitlik derecesinin gözleneceği durumdur.

Formalite (F): Çözeltideki çözünen türlere özgü kimyasal biçimden bağımsız olarak çözünen maddenin toplam derişimidir.

G

Galvani hücresi: İndirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin kendiliğinden gerçekleştiği hücredir.

Gözlenebilme (teşhis) sınırı: Analit sinyalinin gözlenebildiği fakat kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte analit tayin sınırları içerisine girmeyen en düşük derişimdir.

Gravimetrik analiz: Analit veya bilinen saf bir türünün kütlesinin analitik teraziyle ölçümüne dayanan analiz yöntemidir.

Gürültü: Analit sinyallerinin gözlendiği her deneysel ölçümde gözlenen rastgele dalgalanma, istenmeyen sinyaldir.

Güven aralığı: Gerçek ortalamanın (μ), belirli olasılıkta, deneysel ortalama (X) etrafında dağıldığı aralıktır.

Güven seviyesi: Gerçek ortalamanın (μ), deneysel ortalama etrafındaki aralıkta bulunma olasılığıdır.

Güven sınırları: Güven aralığının sınır değerleridir.

H

H_3O^+ (Hidronyum) iyonu: Su molekülü ile protonun kovalent bağlanması ile oluşan türdür.

Hata: Gerçek veya doğru olarak kabul edilen değerden sapmadır.

Henderson-Hasselbalch eşitliği: pH=pKa+log[A-]/[HA] şeklinde verilen ve bir zayıf asitin pKa'sının ve konjuge asit/baz oranlarının bilinmesiyle çözelti pH'ının hesaplanmasına yarayan eşitliktir.

Histogram: Ölçülen değerleri belli aralıkta gruplandırarak X eksenine ve bu aralıkta gözlenen büyüklükleri Y eksenine alarak çizilen çubuk şeklindeki grafiksel gösterimdir.

Homojen çöktürme: Çöktürücü reaktifin çözelti ortamında bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulmasıdır.

İ

İç standart: Bir analizde belirli miktarda numuneye, tanık çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına eklenen saf maddedir.

İkinci türev: Δ(ΔpH) / ΔV'nin ΔV'ye karşı çizilen grafiğidir ve X eksenini kesen nokta eşdeğerlik noktasını verir.

İkincil standart madde: Bir titrasyon işleminde referans olabilecek ve saflığı birincil standart maddeden daha düşük olan maddedir.

İndirgen: Kuvvetli elektron verme eğilimine sahip maddelere denir.

İndirgenme: Elektron vererek gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye denir.

İyonik Şiddet: Çözeltideki iyonların toplam derişimine ve bu iyonların her birinin yüküne bağlı çözelti özelliğidir.

İzoelektrik nokta: Çözeltisinde dipolar formda bulunabilen özelliğe sahip bir bileşiğin hiçbir elektroda yönlenmeyen pH değerini ifade eder.

K

Kalibrasyon grafiği: Analitin miktarına bağlı olarak analiz yönteminde gözlenen fiziksel büyüklüğe ait sinyal değişiminin grafiksel gösterimidir.

Kalibrasyon: Bir numunedeki analit kütlesine, hacmine veya derişimine ilişkin alınan ölçümle, miktarı bilinen analitten elde edilen ölçümün karşılaştırılmasıdır.

Katot: İndirgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroda verilen addır.

Kemometri: İstatistik ve matematiksel yöntemler yardımıyla ve bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesi ve deney tasarımını kapsayan kimya disiplinidir.

Kesinlik: Tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder.

Kimyasal denge: İleri yönlü reaksiyon hızı ile geri yönlü reaksiyon hızının eşitlendiği denge durumuna denir.

Kjeldahl yöntemi: Nötralleşme titrasyonlarının uygulanmasıyla gerçekleştirilen organik azot tayin yöntemidir.

Koagulasyon: Kolloidal taneciklerin bir araya gelerek daha büyük kümeler oluşturmasıdır.

Kolloidal süspansiyon: Çapları 100 μm'den daha küçük taneciklerden oluşan katıdır.

Kompleks bileşik: Bir çift elektron sunabilen maddelerin, metal katyonlarıyla tepkimeye girerek oluşturdukları bileşiklere verilen addır.

Koordinasyon sayısı: Metal katyonunun yapabildiği bağ sayısıdır.

Koordine kovalent bağ: Elektron çifti sağlayabilen atomları içeren moleküllerin, metal katyonlarına bu elektron çiftlerini vererek oluşturdukları bağ türüdür.

Kristal süspansiyon: Çapları 100 μm'den daha büyük taneciklerden oluşan katıdır.

Kromatografik yöntemler: Analit karışımının bir sabit faz üzerinden uygun bir çözücüyle ayrılması ve farklı analitlerin aynı anda tayinine olanak sağlayan bir yöntemdir.

Kuvvetli elektrolit: Tamamen iyonlaşan çözünenlerin oluşturduğu çözeltilerdir.

Kütle denkliği: Herhangi bir çözeltideki tüm alt türlerin kendileri arasındaki tüm alt türlerin denge derişimlerini ve çözünenlerin analitik derişmini ifade eder.

Kütle etkisi: Reaksiyondaki herhangi bir türün miktarının değiştirilmesi sonucu oluşan denge kaymasıdır.

L

Ligand: Elektron çifti sağlayabilen atomları içeren molekül ve iyon yapılarına verilen addır.

Logaritmik derişim diyagramı: Türlerin derişiminin logaritmasının pH'ın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesidir.

M

Maskeleme: Bir analizde tayin edilmesi istenmeyen bir bileşenin, o bileşenle seçimli olarak kararlı kompleks oluşturabilen bir kompleksleştiricinin ilavesiyle, analizi bozmasının engellenmesidir.

Matriks: Tayin edilecek analiti de içeren numuneyi oluşturan bileşenlerin bütünüdür.

Mohr yöntemi: CrO_4^{2-} İyonunun belirteç olarak kullanıldığı, dönüm noktasında renkli çökelek oluşumuna dayanan arjentometrik titrasyonlara denir.

Mol kütlesi: Bir kimyasal türün bir mol' ünün gram olarak kütlesidir.

Mol: Herhangi bir kimyasal türün 6.022×1023 tane parçacığına karşılık gelen temel bir SI birimidir.

Molarite (M): Bir litre (L) çözeltide çözünen maddenin mol sayısıdır.

N

Nicel analiz: Bir numunedeki her bir bileşenin miktarını belirleme işlemidir.

Nitel analiz: Bir numunedeki bileşenlerin (element veya bileşik) neler olduğunu ortaya koyma işlemidir.

O-Ö

Olgunlaştırma: Çökeleğin içerisinde meydana geldiği çözeltisinde bekletilmesidir.

Orantılı hata: Büyüklüğü analiz edilen numune miktarına bağlı olan hatadır.

Ortalama: Tekrarlanan ölçümlerin toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen büyüklüktür.

Ortalamanın standart hatası: Ölçüm grubunun standart sapmasının gruptaki veri sayısının karekköküne bölümüdür.

Ortanca: Tekrarlanan veriler büyükten küçüğe ya da küçükten büyüğe doğru sıralandığında ortada kalan değerdir.

Otoprotoliz: Amfiprotik çözücülerin kendi kendilerine iyonlaşarak bir çift iyon oluşturdukları asit-baz reaksiyonudur.

Ölçüm: Fiziksel veya kimyasal büyüklüğün deneysel yolla belirlenmesidir.

Örneklem: Kimyasal analizde tayin edilen numuneye karşılık gelir.

P

Peptitleşme: Pıhtılaşmış bir kolloidin tekrar çözelti içerisinde dağılmasıdır.

pH: Hidronyum iyonları aktifliğinin (etkin derişiminin) eksi (-) logaritmasıdır.

Poliprotik asit: İki veya daha fazla asidik fonksiyonel grup içeren asitlerdir

Popülasyon: Analitik kimyada sonsuz sayıdaki veri gibi düşünülebilir.

ppb: 1 Litre çözeltide çözünen maddenin mikrogram kütlesidir.

ppm: 1 Litre çözeltide çözünen maddenin miligram (mg) kütlesidir.

S-Ş

Sabit hata: Bağıl büyüklüğü analiz edilen numune miktarı azaldıkça artan hatadır.

Sapan değer: Bir analizde diğer verilerden büyük ölçüde farklılık gösteren değerdir.

Seçicilik: Numunede bulunan matriks ortamında analitin, miktarının tam ve doğru olarak tayin edilebileceğini gösterir.

Serbestlik derecesi: Veri takımının tekrarlanabilirliğin ölçüsünü veren bağımsız değerlerin sayısıdır.

Seviyeleme çözücüsü: Asit veya bazların kuvvetlerini aynı seviyeye getiren çözücülerdir.

Seviyeleme etkisi: Asitlerin bazı çözücüler içinde tamamen çözündüğü için asitlik derecelerinde farklılık görülmediği durumdur.

Sıfır düzey türleri: Olası denge durumunda bir proton eksiği veya fazlası olan türlerdir.

SI (Systeme International d'Unites): Uluslararası Birimler Sistemi'nin kısaltması olup yedi temel birimden yola çıkılarak oluşturulan bir standart birim sistemidir.

Sinyal: Analit miktarı ile orantılı olarak değişen, analit ile ilgili bilgi taşıyan deneysel ölçümdür.

Sistematik (belirli) hatalar: Sonuçların doğruluğuna etki eden, kaynağı bilinen ve giderilebilen hatalardır.

Spektroskopik yöntemler: Analitin ışığı absorplaması, emisyonu, saçması, manyetik ve elektrik vektöründeki değişimine dayanan aletli ölçüm yöntemlerdir.

Standardizasyon: Analit miktarı ve bu analitin seçilen yöntemde alınan sinyali arasında kalibrasyon grafiği oluşturularak ilişki kurma işlemidir.

Standart (ayarlı) çözelti: Titrimetrik analizlerdeki derişimi tam olarak bilinen çözeltidir.

Standart elektrot gerilimi: 25°C'de standart hidrojen elektroduna (SHE) göre ölçülen gerilimdir ve Eo ile gösterilir.

Standart referans madde: Uluslararası kuruluş olan "National Institute of Standards and Technology (NIST) tarafından" hazırlanan ve satılan, bir veya daha fazla analitin belirtilen derişimlerde olduğunun belgelenmiş olduğu maddelerdir.

Su sertliği: Su sertliği, suda bulunan mineral maddelerin miktarının bir ölçüsüdür. Mineral tuzlar içeren su, sert su olarak tanımlanır. Suyun içerisinde ne kadar çok mineral tuz bulunursa o denli sert olacaktır. Su sertliği, numunedeki bütün çok yüklü katyonların toplam derişimine eşdeğer $CaCO_3$ derişimi olarak ifade edilir.

Şelat: Bir metal katyonunun, birden fazla elektron çifti sağlayabilen bir ligandla tepkimeye girerek oluşturdukları halkalı kompleks bileşiklere verilen addır.

T

Tampon çözelti: Az miktarda asit veya baz ilave edildiğinde pH'ı değişmeyen konjuge asit/baz çifti içeren çözeltilerdir.

Tampon kapasitesi (β): Bir tampon çözeltinin 1,00 litresine ilave edildiğinde bu çözeltinin pH'ını 1,00 birim değiştiren kuvvetli asit yada kuvvetli bazın mol sayısıdır.

Tanecik büyümesi: Yüzeyine iyon, atom ya da moleküllerin bağlanması ile çekirdeklerin büyümesidir.

Tayin sınırı: Analitin kabul edilebilir düzeyde kesin ve doğru olarak miktarının tayin edilebileceği, doğrusallık sınırları içerisine girmeyen veya doğrusallığın en alt derişimini oluşturan derişimdir.

Tek noktalı standardizasyon: Analitin bilinen miktarını içeren sadece bir standart eklenerek yapılan ve genellikle numunede bulunan analit miktarına yakın miktarda standart eklenerek yapılan standardizasyon işlemidir.

Tekrar numuneleri: Aynı koşullarda ve aynı analitik yöntemin uygulandığı birbirine yakın miktarlardaki madde kısımlarıdır.

Termogram: Uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak kütledeki değişimin gösterildiği grafiktir.

Titrant: Bir titrasyonda derişimi tam olarak bilinen ve analiti titre etmek için kullanılan maddedir.

Titrasyon eğrileri: Dönüm noktasının gözlenmesinde; x-ekseninde titrant hacmi, y-ekseninde ise analit veya reaktif derişiminin bir fonksiyonu olan niceliğin (genellikle p-fonksiyonu) yer aldığı grafiklere titrasyon eğrileri adı verilir.

Titrasyon hatası: Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasında genellikle hacim farkı olarak gözlenen durumdur.

Titrasyon: Bir analitin, derişimi bilinen bir çözeltinin belirli hacmi (titrant) ile tamamen tepkimeye girerek miktarının bulunması işlemidir.

Titratör: Titrasyon işlemi otomatik olarak cihazla gerçekleştirildiğinde kullanılan alete titratör denilmektedir.

Titre etmek: Analit ve titrantın tepkimeye girmesi işlemine ise titre etmek denir.

Türlendirme: Numunede farklı kimyasal formlarda bulunan analitin tüm türlerinin ayrı ayrı miktar tayinidir

U

Uçuculaştırma gravimetrisi: Uçucu türlerin uzaklaştırılması ile oluşan kütle farklılıklarının analitik sinyal olarak kullanıldığı gravimetrik metotlardır.

V

Validasyon: Analitik işlemlerin araştırıcının gerçekleştirdiği analizdeki amacına uygun, kabul edilebilir olduğunu gösterme, doğrulama işlemidir.

Volhard Yöntemi: Fe (III) İyonunun belirteç olarak kullanıldığı, dönüm noktasında renkli kompleks oluşumuna dayanan arjentometrik titrasyonlara denir.

Volumetri: İngilizce "volume (hacim)" sözcüğünden gelmektedir.

Volumetrik titrimetri: Titrimetrik yöntemlerin çoğunda ölçülen nicelik analit ile tamamen tepkimeye giren ve derişimi önceden bilinen bir çözeltinin hacmidir. Bu tür titrimetrik yöntemlere volumetrik titrimetri adı verilir.

Volumetrik yöntemler: Analit ile reaksiyona giren ve derişimi tam olarak bilinen bir çözeltinin hacim ölçümüne dayanır.

Y

Yarı tepkime:İndirgenme veya yükseltgenmenin ayrı ayrı gösterildiği tepkimelere denir.

Yayılma: Ölçüm grubundaki en küçük değer ile en büyük değer arasındaki farktır.

Yöntem kalibrasyonu: Ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir.

Yöntem: Herhangi bir matriks ortamında analitin tayini için numunenin analizlenme yoludur.

Yük denkliği: Çözeltideki (-) yüklerin toplamı ile (+) yüklerin toplamının birbirine denk olmasını ifade eder.

Yükseltgenme: Elektron alarak gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeye denir.

Yüzde derişim: Çözünen maddenin çözeltideki yüzdesini ifade eder.

Z

Zayıf elektrolit: Kısmen iyonlaşan çözünenlerin oluşturduğu çözeltilerdir.

Dizin

A

Adsorpsiyon 113, 114, 116, 121, 126, 180
Afinite kromatografisi 205
Aktiflik 5, 55, 74-78, 81
Aktiflik katsayısı 55, 68, 74-76, 81
Alkalimetre 148
Alkalinite 162, 164, 165
Amfiprotik maddeler 47, 62
Analit 4, 5, 7, 8, 15, 25, 31, 34-38, 111, 115, 118, 119, 122, 124, 126, 133-135, 138-140, 144, 148, 162, 165-167, 179, 180, 199, 204, 224, 226, 228, 229, 235
Analitik kimya 2-5, 8, 9, 11, 13, 15, 24, 26, 34, 39, 110, 118, 126, 178, 211
Anot 213-218, 220
Aralık 26, 28, 29, 34, 36, 40, 113
Arjentometrik yöntem 173, 176, 180
Asidimetri 138, 148
Asidite 154, 163, 164
Asidin ayrışma derecesi 98
Asit-baz belirteçleri 136, 149
Asit-baz titrasyonu veya nötralleşme titrasyonu 138, 148
Aşırı doymuş çözelti 112
Ayarlama 118, 126, 134, 135, 148

B

Belirsiz (rastgele) hatalar 24, 25, 26
Belirteç (indikatör) 135, 148
Belirteç hatası 138
Birinci türev 162, 230, 235
Birincil standart madde 132, 135
Birlikte çökme 25, 116, 117, 126
Bozucu etkiler 7, 15, 25, 192
Büyük (kaba) hata 24

Ç

Çekirdekleşme 112, 126
Çökelek 5, 25, 69, 71, 110-113, 115-120, 122-126, 135, 175, 179, 180, 205
Çöktürme gravimetrisi 111, 124-126
Çözünürlük, s 50, 63, 68-74, 77, 79, 81, 89, 95, 104, 113, 124, 129, 173, 175, 177, 178, 230, 235
Çözünürlük çarpımı sabiti, $K_{çç}$ 70, 72, 81

D

Dağılım diyagramı 86, 97-99, 104
Derişim 2-5, 7, 8, 10-15, 25, 34-39, 48, 49, 51-59, 62-64, 68, 69, 71-74, 77-79, 81, 86, 87, 89, 90-93, 96-102, 104, 111-114, 116, 126, 133-141, 143-145, 148, 156, 159, 164-167, 173, 174, 177, 183, 193-196, 199, 203, 204, 206, 212, 217, 219, 221, 222, 224, 226, 227, 232-235
Dipolar iyon (zwitter ion) 47, 62
Doğrusallık 34, 36
Doğruluk 20-23, 33-35, 40, 124, 154, 166, 167
Dönüm noktası 24, 132, 134, 135, 138, 139, 142, 146, 148, 156-159, 161, 163, 164, 166, 167, 173, 175, 178-181, 183, 197-201, 222, 230, 235
Durum oluşum sabitleri 194

E

Elektroaktif madde 230
Elektroanalitik yöntemler 5
Elektrogravimetri 111, 126
Elektroinaktif madde 230, 235
Elektrolit 45, 51, 52, 62, 63, 71, 73, 81, 113-115, 118, 211, 214, 221, 230,
Elektroliz Hücresi 214, 215, 234
Elektronegativite 213
Elektrot 111, 112, 126, 178, 199, 211-216, 218, 221, 224-232, 234, 235
Eşdeğerlik noktası 132, 134-136, 138-146, 148, 157, 159, 161, 162, 164, 166, 173, 174, 176, 177, 183, 195, 196, 206, 223, 224, 229

F

Fajans yöntemi 180
Faraday sabiti 219
Farklandırıcı çözücü 48
Farklandırma etkisi 154, 163, 167
Formalite (F) 11

G

Galvani Hücresi 214, 216, 217, 220, 234
Gözlenebilme (teşhis) sınırı 34, 35, 39
Gravimetrik analiz 4, 5, 25, 110-113, 115, 117, 118, 120, 121, 124-126
Gürültü 24, 35, 36
Güven aralığı 29-31, 40
Güven seviyesi 20, 29-33, 40
Güven sınırları 29

H

Hata 7, 15, 20-22, 24-28, 31-33, 38, 40, 54, 57, 63, 124, 135, 138, 148, 166, 180
Henderson-Hasselbalch eşitliği 59, 64
H_3O^+ (Hidronyum) iyonu 45, 46, 54-56, 62, 64, 136
Histogram 25, 26
Homojen çöktürme 115, 116

İ

İç standart 36, 38, 39, 43
İkinci türev 162, 230, 235
İkincil standart madde 132, 135, 148
İndirgen 8, 63, 80, 213, 234
İndirgenme 63, 68, 80, 81, 136, 148, 163, 210, 213-216, 218 - 222, 224, 230-232, 234, 235
İyonik şiddet 73, 75, 81, 114, 191
İzoelektrik nokta 91

K

Kalibrasyon 7, 8, 15, 20, 24, 34-39, 118, 121, 126, 229
Kalibrasyon grafiği 34, 36, 37, 38
Katot 111, 213-218, 220, 234
Kesinlik 20, 23, 32-35, 40, 124, 154, 166, 167
Kemometri 20, 39, 40I
Kimyasal denge 44, 49, 62, 78
Kjeldahl yöntemi 154, 164, 165, 167
Koagulasyon 110, 113-115
Kolloidal süspansiyon 110, 113-115
Kompleks bileşik 189-191, 206
Koordinasyon sayısı 189, 206
Koordine kovalent bağ 189, 190, 206
Kristal süspansiyon 110, 113, 126
Kromatografik yöntemler 5, 35
Kuvvetli elektrolit 45
Kütle denkliği 86-90, 97, 98, 104, 158, 159
Kütle etkisi 51, 62

L

Ligand 96, 189, 190, 205, 206
Logaritmik derişim diyagramı 86, 97, 99, 101, 102

M

Maskeleme 188, 202, 205, 206
Matriks 7, 15, 25, 33-35, 37, 38, 40, 166
Mohr yöntemi 172, 179, 180
Mol 8-14, 51, 56, 59, 60, 64, 70, 121, 124, 134, 135, 140, 141, 144, 145, 165, 181, 182, 195, 202-204, 215, 219, 222, 223
Mol kütlesi 8, 9, 11, 118, 124, 126, 135, 215
Molarite (M) 11, 15

N

Nicel analiz 2, 4-6, 15, 111, 121, 124, 126, 172, 183, 222, 224, 226, 232, 233, 235
Nitel analiz 4-6, 15, 45, 232, 233, 235

O-Ö

Olgunlaştırma 110, 115, 117
Orantılı hata 25
Ortalama 21-23, 25-32, 40
Ortalamanın standart hatası 28
Ortanca 21, 22
Otoprotoliz 47, 48, 62, 88
Ölçüm 5-11, 15, 20, 21, 24-32, 40, 121, 133, 148, 210-212, 215, 227, 228, 234
Örneklem 26-29, 31, 32, 40

P

Peptitleşme 110, 114, 116
pH 6, 10, 36, 44, 55-61, 63, 64, 71, 72, 81, 90-94, 98-102, 104, 113, 135-138, 140-148, 154, 155, 158, 159, 161, 162, 164, 167, 173, 180, 192-195, 197-204, 206, 211, 221, 222, 227-229, 235
Poliprotik asit 93, 154, 155, 157, 167, 192
Popülasyon 26, 27, 29, 31, 32, 40
ppb 13-15
ppm 13-15, 124, 203

S-Ş

Sabit hata 25
Sapan değer 24, 33
Seçicilik 34, 35, 119, 125, 154, 167, 228, 229
Serbestlik derecesi 28, 30-32
Seviyeleme çözücüsü 48
Seviyeleme etkisi 48
Sıfır düzey türleri 88-90
SI (Systeme International d'Unites) 8
Sinyal 24, 34-39, 111, 126
Sistematik (belirli) hatalar 24
Spektroskopik yöntemler 5
Standardizasyon 34, 36-38
Standart (ayarlı) çözelti 134
Standart elektrot gerilimi 218, 219, 234
Standart referans madde 25
Su sertliği 203
Şelat 189, 205

T

Tampon çözelti 44, 58-61, 64, 94, 143, 144, 148, 155, 156, 158, 167, 192, 203, 228
Tampon kapasitesi (β) 59, 64
Tanecik büyümesi 112, 126
Tayin sınırı 34, 36, 39
Tek noktalı standardizasyon 37
Tekrar numuneleri 7
Termogram 118, 126
Titrant 133, 134, 138, 139, 143, 148, 162, 165-167, 178, 180, 183, 190, 200, 221, 222, 224, 229, 233-236
Titrasyon 21, 132-136, 138-143, 145-148, 154, 155, 157, 162, 163, 166, 167, 172, 173, 175, 176, 178, 179, 182, 183, 190, 192, 195, 197, 198, 200-205, 221, 222, 224, 233, 234, 236
Titrasyon eğrileri 132, 139, 142, 146, 154, 156, 157, 167, 173, 175, 178, 195, 197-199, 201, 206, 224
Titrasyon hatası 135, 148
Titratör 133
Titre etmek 133, 148
Türlendirme 7

U

Uçuculaştırma gravimetrisi 111, 121, 126

V

Validasyon 20, 34, 39, 40
Volhard Yöntemi 172, 178-181
Volumetri 5, 15, 132, 133, 135, 138
Volumetrik titrimetri 133, 148
Volumetrik yöntemler 5

Y

Yarı tepkime 216, 218-221, 234
Yayılma 28, 33
Yöntem 2-8, 13, 15, 20, 21, 24-26, 31-40, 86, 95, 97, 102, 104, 110, 111, 114, 115, 120, 124-126, 133, 134, 154, 164-167, 172, 173, 176, 178-181, 183, 198, 202-206, 210, 211, 215, 221-225, 229-236
Yöntem kalibrasyonu 36, 39
Yük denkliği 86, 89, 90, 94, 101, 102, 104, 159, 139
Yükseltgenme 7, 50, 63, 68, 80, 81, 133, 136, 138, 148, 210, 211, 213-218, 220-222, 230-235
Yüzde derişim 12, 15

Z

Zayıf elektrolit 45, 62, 211