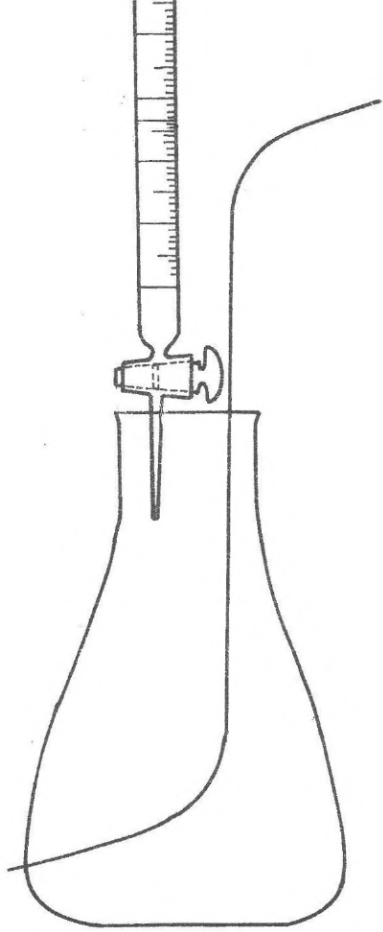


A.Ü.F.F. Döner Sermaye
İşletmesi Yayınları
No: 34

ANALİTİK KİMYA

TEMEL KAVRAMLAR



Yazarlar

Şahinde Demirci
Doç. Dr.
O.D.T.Ü Fen ve Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü

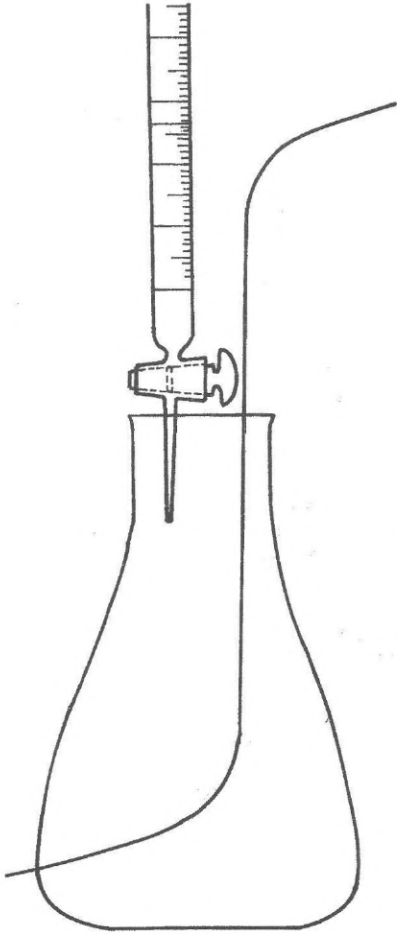
Güleren Alsancak Özkan
Doç. Dr.
A.Ü Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

ANKARA-1998

A.Ü.F.F. Döner Sermaye
İşletmesi Yayınları
No: 34

ANALİTİK KİMYA

TEMEL KAVRAMLAR



Yazarlar

Şahinde Demirci
Doç. Dr.
O.D.T.Ü Fen ve Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü

Güleren Alsancak Özkan
Doç. Dr.
A.Ü Fen Fakültesi
Kimya Bölümü

ANKARA-1998

ÖNSÖZ

Analitik Kimya Temel Kavramlar kitabı kimya veya kimya ile ilgili bir alanda eğitim göreceğ öğrencilere analitiğin temellerini vermek üzere düşünölmüş bir kitaptır. Akla gelebilecek her tür maddenin incelenmesinde analitik kimyanın yer aldığı düşünölmürse bu kitaptan yararlanabileceklerin spektrumunun ne kadar geniş olacağı anlaşılır. Mühendislik dallarının çoğı, kimya bölümleri, sağlık bilimi bölümleri, biyoloji bölümleri, arkeometri ve konzervasyon bölümleri ilk akla gelenlerdir. Kitapta bütün farklı disiplinlerin ortak gereksinimi olarak düşünölen analitik konular, olabildiğince açık ve anlaşılır bir biçimde ele alınmaya çalışılmıştır. İşlenen konuların daha iyi anlaşılması için bölümlere yeterince analitik problemler yerleştirilmiş ve çözümleri yapılmıştır. Ayrıca her bölümün sonunda yeterli sayıda problem ve yanıtları yer almaktadır.

Kitapta toplam olarak on bölüm bulunmaktadır. Birinci, ikinci ve üçüncü bölümlerde analitik kimyada kullanılan temel kavramlar, asit, baz ve tuz çözeltilerinin özellikleri, pH, pOH hesapları, çözünürlük ve değışimleri üzerinde durulmuştur. Dördüncü bölümde sıklıkla kullanılan gravimetrik analiz yöntemi açıklanmıştır. Bölüm beş, altı, yedi ve dokuzda çöktürme, nötralizasyon, kompleks oluşumu ve indirgenme yükseltgenme titrasyon yöntemleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Sekizinci bölümde elektrokimyasal olaylar incelenmiş, uygulamada geniş çapta yer alan elektrot türleri üzerinde kısa açıklamalar verilmiştir. Onuncu bölümde istatistik hesaplamaların temel prensipleri üzerinde durulmuş ve analitik verilerin değıerlendirilmesindeki istatistik yöntemler açıklanmıştır.

Kitap basılmadan önce dikkatle okunup hataları düzeltilmiş olmakla beraber yine de gözden kaçan hatalar olabilir. Bunun için şimdiden özür dileriz. Kitaptan yararlanacağını umduğumuz değıerli öğretim üyesi arkadaşlarımızın ve değıerli öğrencilerimizin her türlü eleştirilerini içtenlikle bekliyoruz.

Kitabın hazırlanmasında ve kontrolünde bize sürekli olarak yardımcı olan Yüksek Lisans öğrencisi Deniz Sürek'e, yazılarımızı bilgisayarda titizlikle yazan Nevin Özkalender'e ve bilgisayar düzenlemelerini özenle gerçekleştiren Ergin Dedeoğılu'na teşekkür etmek isteriz.

Kitabın basımını gerçekleştiren Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimizi sunarız.

Doç.Dr.Şahinde Demirci

Doç.Dr.Güleren Alsancak Özkan

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1. ANALİTİK KİMYADA TEMEL KAVRAMLAR	
1.1. Giriş	1
1.2. Analitik Kimyanın Bilimdeki Yeri	1
1.3. Analitik İşlemler	2
1.4. Çözeltiler	6
1.5. Derişim	7
1.6. Aktivite ve Aktivite Katsayısı	20
1.7. Kimyasal Tepkimeler ve Denkleştirilmesi	23
1.8. Kimyasal Hesaplamalar	28
1.9. Sudaki Çözünürlük Problemler	30 32
BÖLÜM 2. ASİTLER, BAZLAR VE TUZLAR	
2.1. Asit ve Bazların Tanımı	34
2.2. Suda Asit ve Baz Dengeleri	36
2.3. Suyun İyonlaşma Sabiti ve pH Kavramı	38
2.4. Kuvvetli Asitler ve pH	39
2.5. Kuvvetli Bazlar ve pH	41
2.6. Zayıf Asitler ve pH	43
2.7. Zayıf Bazlar ve pOH	49
2.8. Poliprotik Asitler ve pH	54
2.9. Hidroliz	58
2.10. Poliprotik Asitlerin Tuzları	64
2.11. Tampon Çözeltiler	76
2.12. Poliprotik Asit Çözeltilerinde Bileşimin pH ye Bağlı Olarak Değişimi Problemler	90 97
BÖLÜM 3. ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖKTÜRME	
3.1. Çözünürlük	98
3.2. Çözünürlüğü Etkileyen Faktörler	105
3.3. Asidik ve Bazik Karakterdeki Tuzların Çözünürlüğü	110
3.4. Kompleksleşmenin Çözünürlüğe Etkisi Problemler	128 134
BÖLÜM 4. GRAVİMETRİK ANALİZ	
4.1. Çöktürme Yöntemi	136
4.2. Buharlaştırma Yöntemi	148
4.3. Gravimetride Hesaplamalar	148
4.4. Seçimli Çöktürme Problemler	152 158
BÖLÜM 5. NÖTRALİZASYON TİTRASYONLARI	
5.1. Titrasyonda Genel Prensipler	160
5.2. Kuvvetli Asit, Kuvvetli Baz Titrasyonları	162
5.3. Zayıf Asit ve Zayıf Baz Titrasyonları	169
5.4. Çok Zayıf Asitlerin ve Bazların Titrasyonları	179
5.5. Kompleks Asit Baz Sistemlerinin Titrasyonları Problemler	180 213

BÖLÜM 6. ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI	
6.1. Titrasyon Eğrileri	216
6.2. Çöktürme Titrasyonlarında Yöntemler Problemler	220 226
BÖLÜM 7. KOMPLEKS OLUŞUMU VE TİTRASYONLAR	
7.1. Kompleks Oluşum Tepkimeleri	228
7.2. Aminopolikarboksilli Asitlerle Titrasyonlar Problemler	232 249
BÖLÜM 8. ELEKTROKİMYAYA GİRİŞ	
8.1. İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri	251
8.2. Elektrokimyasal Piller	253
8.3. Elektrot Potansiyelleri	257
8.4. Standard Elektrot Potansiyeli ile Yapılan Hesaplar	260
8.5. Pil Potansiyelleri	267
8.6. Elektrot Türleri	269
8.7. Potansiyometrik Titrasyonlar	279
8.9. Eşdeğer Noktanın Belirlenmesi Problemler	281 284
BÖLÜM 9. İNDİRGENME YÜKSELTGENME TİTRASYONLARI	
9.1. Titrasyon Eğrileri	287
9.2. Karışımların Titrasyonu	294
9.3. İndirgenme Yükseltgenme Titrasyonlarına Etki Eden Faktörler	300
9.4. İndirgenme Yükseltgenme Titrasyonlarında Eşdeğer Noktanın Belirlenmesi	302
9.5. İndirgenme Yükseltgenme Titrasyonlarının Uygulamaları Problemler	305 320
BÖLÜM 10. ANALİTİK VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	
10.1. Duyarlık ve Doğruluk	324
10.2. Kaynağı Bulunabilen Hatalar	325
10.3. Kaynağı Bulunabilen Hataların Belirlenmesi ve Giderilmesi	326
10.4. Kaynağı Bulunamayan Hatalar	327
10.5. Anlamlı Rakamlar ve Analiz Sonuçlarının Verilmesi	332
10.6. Çeşitli İşlemler Sonucu Elde Edilen Sayılarda Anlamlı Rakamlar	333
10.7. Hesaplanan Sonuçlarda Standard Sapma	335
10.8. Analiz Sonuçlarının Yorumu Problemler	341 349

BÖLÜM.1

ANALİTİK KİMYADA TEMEL KAVRAMLAR

1.1- Giriş

Analitik kimya, bir maddenin bileşenlerinin ayrılması, tanınması ve miktarlarının bulunması işlemlerini içerir. Genelde bu işlemlere topluca analiz denir. Analizleri iki temel gruba ayırmak mümkündür; bunlar nitel analiz ve nicel analizdir. Nitel analiz, ele alınan örneğin bileşenlerinin tanınmasını sağlar. Nicel analiz ise bu bileşenlerin mutlak miktarlarını veya birbirine göre göreceli miktarını verir. Genelde nicel analiz, nitel analizi takiben gerçekleştirilir. Çünkü nitel analizin sonuçları nicel analiz için kullanılması gerekli yöntem ve tekniklerin seçiminde yardımcı olmaktadır. Diğer bir deyişle eğer örnek nicel analizi yapılacak maddenin tayininde olumsuz etkiler yapacak maddeler içeriyorsa ki bu durum nitel analizle anlaşılır, nicel analize geçmeden önce bozucuların olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesi gerekir.

1.2-Analitik Kimyanın Bilimdeki Yeri

Analitik kimya, bilimin ilerlemesinde hayati bir rol oynamıştır. Bu nedenle 1894 de William Ostwald analitik kimya için şu cümleleri kullanmıştır.

"Analitik kimya maddelerin bileşimlerinin farkedilmesi ve tayin edilmesi sanatıdır, bilimin uygulanmasında en önemli yeri işgal eder. Çünkü bilimsel ve teknik amaçlarla uygulanan kimyasal işlemlerde meydana çıkan sorunları aşmamızda bizim en büyük yardımcımızdır".

Ostwald'dan bu yana analitik kimya endüstride, tıpta ve bütün ilim dallarında kullanılarak sanattan ilime dönüşmüştür. Bunu birkaç örnekle açıklayalım. Otomobil ekzos gazlarında bulunan hidrokarbonların, azot oksitlerin ve karbon monoksitin miktarlarının tayini, duman kontrol sistemlerinin etkin çalışıp çalışmadığını anlamakta kullanılmaktadır. Yiyeceklerdeki azot miktarının tayini, protein içeriklerinin dolayısıyla gıda değerlerinin belirlenmesinde önemlidir. Çeliğe istenen özellikleri (sertlik, aşınmaya dayanıklılık, işlenirlik gibi) vermek için yapımı sırasında karbon, nikel ve krom analizleri yapılarak derişimlerinin uygun değerlere getirilmesi gerekir, bu da analitik kimyanın çelik yapımındaki bir uygulamasıdır. Modern çiftçilikte gübreleme ve sulama zamanlarının belirlenmesi için bitki ve toprağın nitel ve nicel analizinin yapılmasına gerek vardır, bu da analitik kimyanın tarımdaki kullanımına bir örnektir. Arkeolojide volkanik camların (obsidiyen) kaynağının belirlenmesi için ele alınan örneklerdeki eser elementlerin miktarlarının belirlenmesi istenir, prensip olarak aynı kaynaktan gelen volkanik camların eser element derişimlerinin aynı olması beklenir.

1.3- Analitik İşlemler

Burada temel olarak kantitatif analiz yöntemleri ve analitik ayırmalar üzerinde durulacaktır. Ancak gereken yerlerde kalitatif yöntemlere de başvurulacaktır. Analizde kullanılan kantitatif yöntemler içinde ilk kullanılanlar (klasik yöntemler), gravimetri ve volumetri olarak bilinir. Gravimetrik yöntemde analiz edilen madde (analit) veya onun bir bileşiğinin kütlesi belirlenir, volumetrik yöntemde ise analitle tam tepkime veren bir maddenin çözeltisinin hacmi bulunur. Bu iki klasik yöntemin dışında gittikçe gelişen araçlar kullanılarak gerçekleştirilen analiz yöntemleri vardır ki, bunlar genelde enstrümental yöntemler (aletli analiz yöntemleri) adını alır. Önemli enstrümental yöntemler, spektroskopik yöntemler, elektroanalitik yöntemler ve ekstraksiyon (özütleme) yöntemleridir. Kullanılan yöntem ne olursa olsun bir analitik işlem önemli aşamaları içerir. Bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir.

1.3.1- Analiz yönteminin seçimi

Kantitatif analizde ilk önemli adım yöntemin seçimidir. Bu seçim çoğu kez zordur, bir çok deneyim sonuçlarını ve eldeki olanakları düşünmeyi gerektirir. Seçimde önemli bir nokta yapılacak analizde istenen doğruluk düzeyidir. Maalesef analizdeki doğruluk yüzdesi yükseldikçe analiz için gereken yatırım miktarı da artar. Dolayısıyla seçilecek yöntem istenen doğrulukla ekonomi arasında bir uzlaşma sağlayacak şekilde olmalıdır. Seçimde diğer önemli bir nokta da analiz edilecek örnek sayısı ve miktarıdır.

Yukarıda verdiğimiz gruplamadan başka analitin miktarı ile ilgili olarak da analitik yöntemleri gruplayabiliriz. Bunlar Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Analitik Yöntemlerin Örnek Büyüklüğüne Göre Sınıflandırılması

Yöntem	Madde Miktarı,mg
Makro	>100
Yarı-mikro	10 -100
Mikro	1-10
Ultramikro	<1

Analiz yönteminin seçiminde bize ışık tutacak durum, klasik yöntemlerle enstrümental yöntemler arasındaki farkların, yöntemlerin avantaj ve sınırlamalarının, madde miktarı ile ilişkilerinin incelenmesi sonucu ortaya çıkabilir. Bunun için bu farklı yöntemleri, avantajları ve sınırlamaları ile tek tek ele almakta yarar vardır (Çizelge 1.2 ve Çizelge 1.3).

Çizelge 1.2. Klasik yöntemlerin karakterleri

AVANTAJLARI	SINIRLAMALARI
1. İşlem basittir.	1. Spesifik değildir.
2. Doğrudur.	2. Çok zaman ister.
3. Genelde, mutlak ölçümlere dayanır.	3. Miktar azaldıkça doğruluk düşer.
4. Çok deneyimli olmayı gerektirmez.	4. Çalışma ortamına bağlıdır
5. Kullanılan araçlar basit ve ucuzdur.	

Çizelge 1.3. Enstrümental yöntemlerin karakterleri

AVANTAJLARI	SINIRLAMALARI
1. Analiz kısa zamanda biter.	1. Başlangıçta veya sürekli olarak kalibrasyona gerek vardır.
2. Az miktarda örnek kullanılır.	2. Duyarlık ve doğruluk kullanılan araca ve kalibrasyona bağlıdır.
3. Karmaşık örnek kullanılabilir.	3. İşlemin maliyeti oldukça yüksektir.
4. Yüksek duyarlılık elde edilebilir.	4. Derişim aralığı sınırlıdır.
5. Doğru ölçüm elde edilir.	5. Deneyimli analizciye gerek vardır.

Analizlerin çoğunda ise klasik yöntemler enstrümental yöntemlerle birlikte kullanılır.

1.3.2- Örneklenme

Anlamlı bir bilgi alabilmek için analiz edilen örneğin, alındığı esas maddeyi tam anlamıyla temsil etmesi gerekir. Bu amaçla yapılan işleme örneklenme adı verilir. Analit, sıvı veya gaz halinde ise, homojen olduğundan, örneklenme gayet kolaydır, alınan her örnek esas maddeyi temsil edebilir. Biyolojik sıvılarda örneklenme oldukça dikkat gerektirir. Çünkü örneğin bileşimi zamana ve alındığı bireyin durumuna bağlı olarak değişir, örneğe bazı hallerde koruyucu madde ilavesi gerekebilir. Madde katı ise çoğu kez heterojendir, örneklenme daha zor olur. Bu durumda örnek alımı iki aşamada yapılır. Önce büyük çaptaki örnek alınır, bunun çeşitli yerlerinden parçalar alınarak toplanır, daha sonra elde edilen bu örnek laboratuvar çalışmasına uygun boyutlara getirilir, bu iş kırma, parçalama ve öğütme yoluyla yapılır. Laboratuvarında kullanıma uygun miktara indirgemek için ise örnek ince bir tabaka halinde yayılıp dörde bölünür ve karşılıklı olarak iki parça alınıp yeniden yayılarak işlem tekrarlanır.

1.3.3- Örneklerin Korunması

Örneklerin alınması ve korunmasında bazı konulara dikkat edilmesi gerekir. Bunlar, örneğin bozunmasının, kaybının ve safsızlıklarla etkileşiminin önlenmesi gibi konulardır. Genel olarak örneği bulunduğu kaptan, atmosferden ve ışıktan gelen etkilerden korumak gerekir. Örneğin, alkali çözeltiler havadaki karbondioksitle tepkimeye girerler, dolayısıyla standart bir alkali çözeltisinin korunması için karbondioksitle etkileşiminin önlenmesi gerekir. Su örneklerinde analizin hemen yapılması gerekir, zamanla bozunma söz konusudur. Bu tip örnekler derin dondurucuda tutulmalı ve tayin edilecek maddeye göre koruyucu katkıları kullanılmalıdır. Zamanın bozucu etkisi biyolojik örneklerde daha da fazladır. Örneğin proteinler ve enzimler zamanla yapı değiştirirler ve geciktirmeden analiz edilmeleri gerekir, aksi takdirde koruyucu önlemlere uyulmalıdır. Çoğu katı örnek normal koşullarda kararlıdır. Radyoaktif örneklerin analizleri gibi zamanla değişim gösteren maddelerin analizlerinde daha çok dikkatli olmak gerekir.

1.3.4- Örneğin analize hazırlanması

Analizci, analiz edeceği örneğin miktarını bilmek durumundadır. Örneğin alındığı esas maddenin gaz, sıvı ya da katı oluşuna bağlı olarak örnek miktarı ya hacim ya da ağırlık ölçümü ile yapılır. Katı örnekler genellikle değişen miktarda nem veya su adsorplarlar, dolayısıyla örnek miktarının ölçümünden önce bunun örnekten uzaklaştırılması gerekir. Bunun için örnek 100-105°C' da

sabit tartım elde edilinceye kadar ısıtılır, örnek bu sıcaklıkta bozunuyorsa daha düşük basınç altında ısıtılarak adsorplanan maddeler uzaklaştırılır. Eğer katı örneği kristal suyunu uzaklaştırarak analiz etmemiz gerekiyorsa örneği, daha yüksek sıcaklıklarda ısıtmakta yarar vardır. Katı örneğin analiz için genelde çözelti haline getirilmesi istenir. Bunun için örneğin çözücüsünün bulunması gerekir. Su ve kuvvetli asitler en çok kullanılan çözücülerdir. Bazı örneklerin çözülmesi yavaş olur, bunun için örnek çözücüsü ile karıştırıldıktan sonra su banyosunda ya da düşük sıcaklıktaki ısıtıcı plaka üzerinde yavaş yavaş ısıtılabilir. Bazı katılar mineral asitlerde çözünmez, bu durumda madde, sodyum karbonat, sodyum peroksit, potasyum bisülfat, potasyum pirosülfat, borik asit, boraks gibi eritiş maddeleri ile ısıtılır yani eritiş yapılır.

Kimyasal analizlerde kullanılan kimyasal veya fiziksel özellikler sadece analite özgün olmayabilir. Aksine kullanılan özellikler bir element ya da bileşik grubu için karakteristik olabilir. Dolayısıyla analit dışındaki maddeler de analizde etkin olur, buna girişim diyoruz. Girişim yapan maddelerin uzaklaştırılması analizde önemli bir aşamadır. Bunun için çöktürme, çözünürleştirme, buharlaştırma, dondurma, komplekse alma gibi işlemler kullanılır ve bozucular etkisiz hale getirilir.

Kimyasal analizlerden duyarlı ve inanılır sonuçlar elde etmek için, örnekten hazırlanacak bir tek çözelti ile ölçüm yapıp sonuç almak çoğu kez olası değildir. Daima aynı özellikleri taşıyan birden fazla örnek çözeltiyle analizi yapmak gerekir, bu işleme genelde paralel çalışma denir. Pratikte uygulanan diğer bir örnek hazırlama yöntemi stok çözelti hazırlamadır. Stok çözelti, analit derişimi, analiz çözeltisinden daha fazla olan bir çözeltidir. Analiz maddesinden duyarlı tartılarak uygun yöntemlerle hazırlanıp, uygun hacimde elde edilir, bekletilir. Analiz yapılacağı zaman buradan istenen hacimde çözeltiler alınıp istenen derişime seyreltilir ve bu şekliyle kullanılır.

1.3.5- Analizin yapılması ve sonuçların değerlendirilmesi

Seçilen yöntem uygulanarak analiz yapılır. Bütün analitik yöntemler, analitin bir fiziksel özelliğinin ölçümüne dayanır. Bu fiziksel özellik X ile gösterilirse, X, analitin derişimi C_A ile bilinen ve tekrarlanabilir oranda değışmelidir. Yani ideal olarak

$$C_A = k.X$$

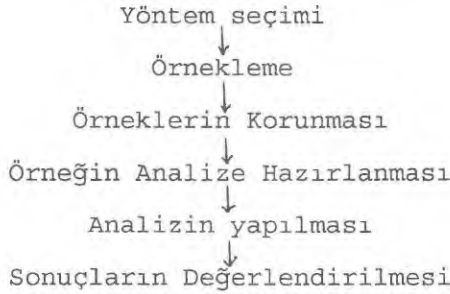
olmalıdır. Burada k orantı katsayısıdır. Gravimetrik ve kulometrik yöntemler gibi yöntemler dışında k; derişimi bilinen kimyasal standartlar kullanılarak hesap edilir, k nin bulunması analizlerin çoğunda önemli bir adımdır ve kalibrasyon işlemi olarak bilinir.

Analiz sonuçlarından analit derişiminin hesabı genelde basittir. Hesapta, analizde başvuru olan seyreltme aşamalarını, analiz sırasındaki kimyasal tepkime veya tepkimelerin stokiyometrik

ilişkilerini, kullanılan cihaz için gerekli ölçüm faktörlerini gözönüne almakta yarar vardır.

Analiz sonuçlarının anlamlı olabilmesi için ölçümde yapılan hatanın da bilinmesi gerekir ve sonuçlar verilirken hata \pm olarak analiz sonuçlarında dikkate alınır.

Buraya kadar anlatılanları diğer bir deyimle kantitatif analizdeki aşamaları aşağıdaki şekilde şematize edebiliriz (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bir kantitatif analizdeki aşamalar

1.4- Çözeltiler

Çözelti tanım olarak iki veya daha fazla maddenin homojen karışımıdır. Genelde fazla miktarda bulunan maddeye çözücü, diğerine veya diğerlerine ise çözünen denir. Örneğin hava, başlıca oksijen, azot, karbondioksit ve su buharının bir çözeltisidir. Bu gaz fazında çözünenlerin miktarı, homojenlik korunduğu sürece, değiştirilebilir, ancak su buharı miktarı belli düzeyin üzerine çıkarsa sıvı faz oluşabilir ve homojenlik bozulur. Analitik kimyada genellikle sıvı çözeltiler önemli bir rol oynar. Sıvı çözeltiler, katının sıvıda, sıvının sıvıda veya gazın sıvıda çözünmesiyle oluşur. Çözücü olarak genelde su düşünülür.

Elde edilen çözeltilerin ideal çözeltiler olmasına özen gösterilir. Genel kural olarak gazların sudaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalır, basınç arttıkça artar. Birbirine benzer yapıdaki maddeler birbiri içinde çözünürler, örneğin alkol suda çözünür, benzen çözünmez. Suyun, polar bileşikler için iyi bir çözücü olduğu unutulmamalıdır. Katıların suda çözünmesi olayında iki tür katıyı göz önüne almamız gerekir. Bunlar kuvvetli elektrolit olanlar ve zayıf elektrolit olanlardır. Örneğin NaCl, KNO₃, MgSO₄ kuvvetli elektrolittir, suda %100 iyonlaşır. BaSO₄, CaCO₃, Hg₂Cl₂ ise zayıf elektrolit olup kısmen iyonlaşır.

Suda çok çözünen, diğer deyimle kuvvetli elektrolit olan katılar için çözünürlüğün sonsuz olduğunu düşünmek yanlış olur.

Çoğu kez sıcaklıkla değişen çözünme miktarı için, ele alınan herhangi bir sıcaklıkta maksimum çözünme miktarından söz edilir. Bu maksimum çözünme miktarı tanım olarak maddenin çözünürlüğünü de gösterir. Maddenin maksimum miktarda çözündüğü çözelti haline doymuş çözelti denir. Doymuş çözeltiden daha az miktarda madde içeren çözeltiye ise doymamış çözelti denir. Bazan maksimum miktardakinden daha çok madde çözünmüş olabilir, ancak bu durum kararlı değildir ve maddenin kristalini ekleyerek, çözeltiyi karıştırarak veya sıcaklığı değiştirerek yeniden doymuş çözelti elde edilebilir ve aşırı olarak çözünmüş madde yeni bir faz oluşturarak ayrılır. Doymuş çözeltiden daha çok madde içeren çözeltiye aşırı doymuş çözelti denir.

Doymamış çözeltiler için seyreltik çözeltiler, derişik çözeltiler gibi kavramlar kullanılır. Seyreltik çözeltinin derişik çözeltiye oranla birim kütlede veya birim hacimde daha az mol sayısında madde içerdiği açıktır. Genel olarak çözeltiler önce derişik hazırlanır, daha sonra istenen derişim elde edilmek üzere seyreltilir (yani çözücü eklenir).

1.5- Derişim

Çözeltideki çözünen madde miktarı derişim (konsantrasyon) olarak tanımlanır. Derişim, çeşitli şekillerde ifade edilebilir, ancak analitik kimyada kullanılan derişim ifadeleri yüzde derişim, molarite, ppt, ppm ve ppb dir. Bunlardan başka mol kesri, mol yüzdesi ve molalite gibi derişim tanımları da kullanılabilir. Son senelere kadar normalite diye bir derişim türünden analitik kimyada geniş çapta söz edilmekte idi. Ancak son IUPAC toplantısından sonra, tepkime türlerine çok fazla bağımlı olması nedeniyle, normalite tanımının kullanılmasından vazgeçilmiştir.

1.5.1- Yüzde derişim

Yüzde derişim üç şekilde ifade edilir. Bunlar ağırlıkça yüzde, hacimce yüzde ve hacimde ağırlıkça yüzdedir.

Ağırlıkça Yüzde (w/w):

Ağırlıkça yüzde, ağırlıkça yüz parça çözeltide bulunan çözünenin ağırlıkça kesridir. Örneğin, %20 (w/w) NaCl çözeltisi demek 100 gram çözeltide 20 gram NaCl bulunuyor demektir. Genel olarak w_1 gram çözünen, w_2 gram çözücüde bulunuyorsa %(w/w) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\% (w/w) = \left(\frac{w_1}{w_1 + w_2} \right) 100 \quad (1-1)$$

ÖRNEK 1.1-

200 mL % 0,1 (w/w) NaCl çözeltisi nasıl hazırlanır? Suyun yoğunluğu 1,0 g/mL alınacaktır.

Çözüm :

Suyun yoğunluğu 1,0 g/mL olduğundan 200 mL çözeltinin ağırlığı

$$200 \text{ mL} \cdot 1,0 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 200 \text{ g}$$

olur.

$$0,1 = \left(\frac{w_1}{200} \right) 100$$

dür. Eşitliğin çözümü yapıldığında

$$w_1 = \frac{20}{100} = 0,20 \text{ g}$$

bulunur. O halde bu çözeltinin hazırlanmasında 0,20 gr NaCl alınır, az miktarda suda çözülerek hacim 200 mL'ye tamamlanır.

Hacimce Yüzde (v/v):

Hacimce yüzde, hacimce 100 parça çözeltide bulunan çözünenin hacimce kesridir. Genel olarak v_1 mL çözünen, v_2 mL çözeltide bulunduğu % (v/v) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\% (v/v) = \frac{v_1}{v_2} \cdot 100 \quad (1-2)$$

ÖRNEK 1.2-

250 mL %16 (v/v) sulu etil alkol çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm:

Eklenecek etil alkolün hacmine v_1 dersek

$$16 = \frac{v_1}{250} \cdot 100$$

dür. Eşitliğin çözümü yapıldığında

$$v_1 = \frac{16.250}{100} = 40 \text{ mL}$$

bulunur. Sonuçta 40 mL etil alkol alınır ve hacim su ile 250 mL ye tamamlanır.

Hacimde Ağırlıkça Yüzde (w/v):

Hacimde ağırlıkça yüzde, hacimce 100 parça çözeltide bulunan çözünenin ağırlıkça kesridir. Örneğin %15 (w/v) NH_4Cl demek 100 ml çözeltide 15 g NH_4Cl var demektir. Genel olarak w_1 gram çözünen v mL çözeltide bulunuyorsa % (w/v) aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\% (w/v) = \frac{w_1}{v} \cdot 100 \quad (1-3)$$

ÖRNEK 1.3-

250 ml % 10 (w/v) NH_4Cl çözeltisi hazırlamak için kaç gram NH_4Cl tartmamız gerekir?

Çözüm:

$$10 = \frac{w_1}{250} \cdot 100$$

$$w_1 = \frac{2500}{100} = 25 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}$$

Öyleyse 25 g NH_4Cl tartılır, suda çözülerek hacim su ile 250 mL ye tamamlanır.

1.5.2- Molarite

Molarite, bir litre çözeltide bulunan çözünenin mol sayısını gösterir. Genelde M notasyonu ile gösterilir ve V litre çözeltide n mol çözünen bulunuyorsa Molarite, aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$M = \frac{n}{V} \quad (1-4)$$

Bazen mol sayısı mmol, hacim de litre yerine mL olarak kullanılabilir, bu durumda molarite, M, aşağıda formülle bulunur.

$$M = \frac{n \text{ mmol}}{V \text{ (mL)}} \quad (1-4a)$$

Genel olarak çözünen madde tamamen ya da kısmen iyonlaştığından hazırlanan çözeltideki mol sayısı ile, çözelti içinde gerçekte bulunan mol sayısı arasında farklılık söz konusu olabilir. Bu farklılığı belirlemek için analitik kimyada başlangıç molaritesi (analitik molarite) ve denge molaritesi gibi terimler kullanmak gerekir. Örneğin 0,1 M HCl çözeltisi demek başlangıçta hazırlanan HCl çözeltisinin 1 litresinde 0,1 mol HCl var demektir. Ancak çözeltideki derişimleri düşünürsek



iyonlaşma tepkimesi nedeniyle

$$[\text{HCl}] = 0,00 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$$

dir.

Görüldüğü gibi çözelti yine 0,1 M dir, ancak 0,1 M, HCl nin değil HCl nin iyonlaşmasından oluşan iyonlarındır. Diğer bir deyişle HCl nin çözeltideki molaritesi 0, başlangıç yani analitik molaritesi 0,1 dir. İyonlaşma ürünü olan klorürün ve hidronyumun başlangıç derişimi 0, çözeltideki derişimi ise 0,1 M dir.

Zayıf bir elektrolit olan CH_3COOH nin 0,1 M lik bir çözeltisini düşünelim. CH_3COOH , çözeltide kısmen iyonlaşır,



Başlangıç:	0,1 M	0	0
Denge :	(0,1-x)M	xM	xM

Çözeltideki derişimler:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,1-x)\text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x\text{M}$$

olur.

Asetik asitin başlangıç derişimi (analitik derişim) 0,1 M iken çözeltideki denge derişimi $< 0,1 \text{ M}$ dir. Asetatın başlangıç derişimi 0 iken denge derişimi $x\text{M}$ dir.

Genellikle analitik kimyada kullanılan maddeler iyonik katılar oldukları için mol ağırlığı yerine formül ağırlığından söz etmek

gerekir. Ancak çoğu kez biri ötekinin yerine kullanılabilir. Eğer w gram madde V mL çözeltide çözünmüş ise molaritesi

$$M = \frac{w/\text{Formül ağırlığı}}{V(\text{mL})} \cdot 1000 \quad (1-4b)$$

olur. Ağırlık, mg olarak verilmişse

$$M = \frac{w/\text{Formül ağırlığı}}{V(\text{mL})} \quad (1-4c)$$

dir. Bu bağıntı molaritesi ve hacmi verilen bir çözeltideki çözünenin mol sayısı veya ağırlığının bulunmasında da kullanılabilir.

Bu bağıntılar, mol sayısı ya da mmol sayısı ile molarite ve hacim arasındaki ilişkiyi verecek şekilde de düzenlenebilir.

$$n_{\text{mol}} = V(\text{L}) \cdot M \quad (1-4d)$$

$$n_{\text{mmol}} = V(\text{mL}) \cdot M \quad (1-4e)$$

ÖRNEK 1.4-

3,20 g metil alkol 1,50 L sulu çözeltide bulunuyor. Bu çözeltinin molaritesi nedir? CH_3OH (32,0). Bundan böyle formül ağırlıkları veya mol ağırlıkları gerektiğinde formüllerin arkasına parantez içinde yazılacaktır.

Çözüm:

$$M = \frac{3,20 \text{ g} / 32 \text{ g/mol}}{1,50 \text{ L}} = \frac{0,10}{1,50} = 0,066 \text{ mol/L}$$

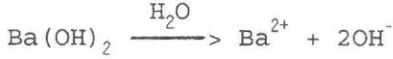
ÖRNEK 1.5-

85,68 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ katısı 100 mL sulu çözeltide bulunuyor. Bu çözeltinin başlangıç derişimi ve çözeltideki iyonların derişimleri nedir? $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in %100 iyonlaştığını unutmayınız. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (171,36).

Çözüm:

$$M = \frac{85,68 \text{ g} / 171,36 \text{ g/mol}}{0,1 \text{ L}} = \frac{0,5}{0,1} = 5 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2/\text{L}$$

Çözeltideki derişim için iyonlaşma tepkimesini düşünmemiz gerekir.



Buna göre

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 5 = 10 \text{ M}$$

dir.

ÖRNEK 1.6-

39,9 mL 0,1718 M MgCl_2 çözeltisindeki MgCl_2 ün gram miktarı nedir? MgCl_2 (95,32).

Çözüm:

$$M = \frac{w/\text{Formül ağırlığı}}{V(\text{mL})} \cdot 1000$$

bağıntısı w ye göre düzenlenir.

$$w = \frac{M \cdot V(\text{mL}) \cdot \text{Formül ağırlığı}}{1000}$$

ve bağıntı bu şekliyle kullanılır.

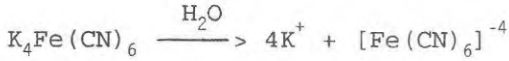
$$w = \frac{0,1718 \cdot 39,9 \cdot 95,32}{1000} = 0,653 \text{ g MgCl}_2$$

ÖRNEK 1.7-

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin derişimi 0,0696 M olarak verilmiştir. Bu çözeltinin kaç mL sinde 2,213 mmol K^+ iyonu bulunur?

Çözüm:

Örnekte verilen derişim (0,0696 M) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinin başlangıç derişimidir. Çözeltide,



tepkimesi nedeniyle

$$[K^+] = 4.0,0696 = 0,2784 \text{ M}$$

dır. Bu durumda

$$V(\text{mL}) = \frac{2,213}{0,2784} = 7,95 \text{ mL}$$

dir.

Bazı analitik işlemlerde çözeltinin yoğunluğu veya özgül ağırlığı verilir. Bu durumda derişim hesaplarına geçmeden önce iki terimin anlamı üzerinde durmakta yarar vardır. Yoğunluk, bilindiği gibi bir maddenin veya madde karışımının birim hacminin ağırlığıdır, genellikle mL sindeki gram miktarı olarak ifade edilir. Beklenildiği gibi yoğunluk sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık etkisini ortadan kaldırmak ve birimsiz bir terim kullanmak için yoğunluk yerine özgül ağırlık kullanılır. Bir maddenin veya karışımın özgül ağırlığı, verilen bir sıcaklıkta yoğunluğunun, yine o sıcaklıkta referans olan bir maddenin, genellikle suyun yoğunluğuna oranıdır. Sulu ve seyreltik çözeltiler düşünüldüğünde yoğunluk geniş bir sıcaklık aralığı için 1 g/mL olarak kabul edildiğinden bu tür çözeltilerde yoğunluk ve özgül ağırlık birbirine eşit kabul edilir.

ÖRNEK 1.8-

Ağırlıkça %70 lik $HClO_4$ çözeltisinin özgül ağırlığı 1,66 olarak verilmiştir. Bu derişik perklorik asitin molaritesi nedir? $HClO_4$ (100,46).

Çözüm:

Özgül ağırlık yoğunluk olarak düşünülürse 1000 mL çözeltinin ağırlığı;

$$1000 \text{ mL} \times 1,66 \text{ g/mL} = 1660 \text{ g.}$$

olur.

Çözelti %70 $HClO_4$ içerdiğine göre çözeltilde bulunan $HClO_4$

$$1660 \times \frac{70}{100} = 1162 \text{ g.}$$

dır. Buna göre mol sayısı

$$n = \frac{11629 \text{ g}}{100,46 \text{ g/mol}} = 11,57$$

olur. Bu sayı 1000 mL deki mol sayısı yani çözeltinin molaritesidir.

ÖRNEK 1.9-

100 mL 8,00 M HNO_3 çözeltisine gerek vardır. Bunun için ağırlıkça %70 HNO_3 içeren ve yoğunluğu 1,42 g/mL olan derişik HNO_3 den kaç mL alınmalıdır? HNO_3 (63,0).

Çözüm:

Önce derişik HNO_3 ün molaritesini bulmamız gerekir. 1000 mL çözeltinin ve çözeltideki HNO_3 ün ağırlığı,

$$1000 \text{ ml} \times 1,42 \text{ g/ml} = 1420 \text{ g}$$

$$1,420 \times \frac{70}{100} = 994 \text{ g}$$

dir. Çözeltide

$$n = \frac{994}{63} = 15,78 \text{ mol}$$

HNO_3 vardır. Yani derişik HNO_3 15,78 M dir. Seyrelmede mol sayısı değişmeyeceğinden, seyrelme sonundaki mol sayısı seyrelmeden önceki mol sayısına eşit, yani,

$$M_{\text{ilk}} \cdot V_{\text{ilk}} = M_{\text{son}} \cdot V_{\text{son}} \quad (1-5)$$

eşitliği geçerli olacaktır.

Eşitlikteki hacim birimlerinin eşitliğin her iki yanında da aynı birimde olması gerekir. Bu bağıntıyı problemimize uyguladığımızda

$$15,78 \times V_{\text{ilk}} = 8,00 \times 100$$

$$V_{\text{ilk}} = \frac{800}{15,78} = 50,70 \text{ mL}$$

bulunur, yani derişik HNO_3 ün 50,70 mL si su ile 100 mL ye seyreltildiğinde 8,00 M HNO_3 elde edilir.

Uygulamada uygun derişimde bir çözelti elde etmek için maddenin birden fazla çözeltisinin karıştırılması söz konusu olabilir. Bu durumda da problem seyrelme olayındaki temele dayanır. Eğer iki veya daha çok çözelti karıştırılarak bir çözelti elde ediliyorsa buradaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir.

$$M_{\text{son}} \times V_{\text{son}} = M_1 \times V_1 + M_2 \times V_2 + \dots$$

Burada

$$V_1 + V_2 + \dots = V_{\text{son}} \text{ olmalıdır.}$$

ÖRNEK 1.10-

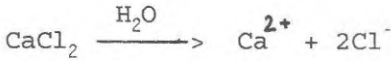
100 mL 0,1 M CaCl_2 ile 50 mL 0,2 M CaCl_2 çözeltileri karıştırılıyor. Su ile hacim 250 mL ye tamamlanıyor. Elde edilen son çözeltide CaCl_2 , Ca^{2+} ve Cl^- derişimleri ne olur?

Çözüm:

$$M_{\text{son}} \times 250 = 0,1 \times 100 + 0,2 \times 50$$

$$M_{\text{son}} = \frac{10+10}{250} = 0,08 \text{ M}$$

Demek ki sonuç çözeltide CaCl_2 derişimi 0,08 M dir ve



tepkimesine göre de

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,08 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 0,08 = 0,16 \text{ M}$$

olur.

1.5.3- Binde bir, milyonda bir ve milyarda bir derişimler

Seyreltik çözeltilerin derişimlerini belirlemek için çoğu kez % derişim veya molarite uygun olmayabilir. Bu durumda ppt, ppm, ppb en çok kullanılan derişim ifadeleridir.

ppt, binde bir anlamına gelir, genel olarak gram çözelti başına mg çözüneni ifade eder, mg/g olarak da gösterilebilir ve aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$\text{ppt} = \frac{\text{g. çözünen}}{\text{g. çözelti}} \times 10^3 \quad (1-6)$$

ppm, milyonda bir anlamına gelir, kg çözelti başına mg çözününi ifade eder ve mg/kg olarak gösterilebilir, genellikle

$$\text{ppm} = \frac{\text{g.çözünen}}{\text{g.çözelti}} \times 10^6 \quad (1-7)$$

şeklinde verilir. Seyreltik sulu çözeltilerde yoğunluk 1 g/mL olarak alınabildiğinden

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg. çözünen}}{\text{L. çözelti}} \quad (1-7a)$$

olarak da ifade edilebilir.

ppb, çok seyreltik çözeltilerin derişimi için kullanılır. Milyarda bir anlamına gelir, mg/ton olarak verilebilir veya genel olarak

$$\text{ppb} = \frac{\text{g. çözünen}}{\text{g. çözelti}} \times 10^9 \quad (1-8)$$

şeklinde ifade edilir.

ÖRNEK 1.11-

Bir su örneğinde Cd^{2+} derişimi 12 ppm olarak bulunmuştur. Bu iyonların $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ den geldiği düşünülerek $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ nin molaritesini bulunuz. Cd (112,40).

Çözüm:

Çözelti seyreltik olduğundan yoğunluk 1 g/mL alınabilir. Bu durumda çözeltinin litresinde 12 mg Cd^{2+} var demektir.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{12 \times 10^{-3} \text{ g/L}}{112,40 \text{ g/mol}} = 1,07 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Bu aynı zamanda $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ nin molaritesidir.

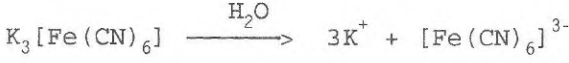
ÖRNEK 1.12-

$5,77 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ çözeltisinin içerdiği K^+ iyonlarının derişimi kaç ppm dir? Çözeltinin yoğunluğu 1 g/mL olarak düşünülecektir. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (329,3), K^+ (39,1)

Çözüm:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg çözünen}}{\text{L çözelti}}$$

ifadesinden yararlanarak K^+ nın ppm cinsinden değeri bulunabilir.



tepkimesi nedeniyle

$$[K^+] = 3 \times 5,77 \times 10^{-4} \text{ M}$$

dır ve çözeltinin ppm cinsinden K^+ derişimi

$$[K^+] = 3 \times 5,77 \times 10^{-4} \times 39,1 \times 10^3 = 67,68 \text{ ppm}$$

dir.

1.5.4- Diğer derişim tanımları

1.5.4.1- Mol kesri ve mol yüzdesi

Mol kesri, çözeltideki bileşenlerden birinin mol sayısının toplam mol sayısına oranıdır. Genel olarak X ile gösterilir. Bazen X, 100 ile çarpımı olarak da ifade edilir, bu durumda mol yüzdesinden söz edilir. Genel olarak ikili bir çözelti için,

$$X_{\text{çözünen}} = \frac{n_{\text{çözünen}}}{n_{\text{toplam}}} \quad (1-9)$$

$$X_{\text{çözücü}} = \frac{n_{\text{çözücü}}}{n_{\text{toplam}}} \quad (1-10)$$

ifadeleri verilir ve görüleceği gibi

$$X_{\text{çözünen}} + X_{\text{çözücü}} = 1 \quad (1-11)$$

dir.

ÖRNEK 1.13-

2 mol etil alkol 90 g. suda çözülüyor. Elde edilen çözeltinin etil alkol ve su yönünden mol kesri ve mol yüzdeleri nedir? C_2H_5OH (46), H_2O (18).

Çözüm:

$$X_{\text{etil alkol}} = \frac{2}{2+90/18} = 0,286$$

$$X_{\text{su}} = \frac{90/18}{2+90/18} = 0,714$$

$$\% X_{\text{etil alkol}} = 100 \times 0,286 = 28,6$$

$$\% X_{\text{su}} = 100 \times 0,714 = 71,4$$

1.5.4.2- Molalite

Molalite, 1000 g çözücüde çözünen maddenin mol sayısını gösterir. Genel olarak m notasyonu ile gösterilir, w gram çözücüde n mol çözünen bulunuyorsa molalite aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$m = \frac{n}{w} \cdot 1000 \quad (1-12)$$

Analitik kimyada çok fazla kullanılmayan bir derişim birimi olan molalite özellikle fizikokimyasal işlemlerde, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması gibi özelliklerin hesabında kullanılır.

ÖRNEK 1.14-

Yoğunluğu 1,41 g/mL olan ve ağırlıkça %9,42 KOH içeren bir çözeltinin molalitesi nedir? KOH (56,0)

Çözüm:

1000 mL çözelti alalım. Bu çözeltinin ağırlığı

$$1,41 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL} = 1410 \text{ g}$$

ve bu çözeltide KOH,

$$1410 \text{ g} \times \frac{9,42}{100} = 132,82 \text{ g}$$

dir. Bu çözeltide çözücünün ağırlığı ise şöyle bulunur.

$$1410 - 132,82 = 1277,18 \text{ g}$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{132,82 \text{ g} / 56 \text{ g/mol}}{1277,18 \text{ g}} \times 1000 = 1,85$$

dir.

ÖRNEK 1.15-

Derişik HCl çözeltisinin yoğunluğu 1,18 g/mL ve HCl nin mol kesri 0,20 dir. Buna göre HCl nin çözeltideki a) ağırlık yüzdesi b) molalitesi c) molaritesi nedir? HCl (36,5), H₂O (18,0).

Çözüm:

a) 100g çözelti düşündüğümüzde buradaki HCl nin ağırlığı (w), aynı zamanda ağırlık yüzdesi olacaktır. Bu durumda çözeltide suyun ağırlığı (100-w) g olur.

$$X_{\text{HCl}} = \frac{w/36,5}{\frac{w}{36,5} + \frac{100-w}{18,0}} = 0,20$$

eşitliğinin çözümü yapıldığında

$$w = 33,64 \text{ g}$$

bulunur. Bu ise HCl nin ağırlık yüzdesi demektir.

b) 1000 g suyu düşünürsek buradaki HCl nin mol sayısı (n), aynı zamanda molalitesini (m) verecektir. 1000 g suda suyun mol sayısı 1000/18 olacağına göre HCl nin mol kesri şöyle ifade edilir.

$$0,20 = \frac{m}{m + 1000/18}$$

eşitliğin çözümü yapıldığında

$$m = 13,89$$

olarak bulunur.

c) 1000 mL çözeltiyi düşündüğümüzde, bu çözeltideki HCl nin mol sayısı (n), aynı zamanda molariteyi verir. Bu örnekte 1000 mL çözeltinin ağırlığı

$$1000 \text{ mL} \times 1,18 \text{ g/mL} = 1180 \text{ g}$$

dır. Bu miktardan HCl nin ağırlığı çıkarılırsa suyun ağırlığı bulunur. Bu ise şu şekilde gösterilir.

$$1180 - 36,5 \times M$$

Bu değerleri, mol kesri ifadesinde yerine koyarak çözümü yapalım.

$$0,20 = \frac{M}{M + \frac{1180 - 36,5 M}{18}}$$

$$M = 10,88$$

bulunur. Görüldüğü gibi mol kesri, derişimler arasında özellikle molalite-molarite arasındaki ilişkiyi veren, birinden ötekine geçmemizi sağlayan bir derişim ifadesidir.

1.6- Aktivite ve Aktivite Katsayısı

Aktivite, diğer bir deyimle etkin derişim, özellikle derişik çözeltiler için önemli bir kavramdır. Aktivite, çözeltide, özellikle çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak ortaya çıkar. Bilindiği gibi farklı yükteki iyonlar birbirini çeker, aynı yükteki iyonlar ise birbirini iterler. Dolayısıyla serbest hareket edemezler, diğer bir deyişle hazırlanan şekliyle beklenen derişim, çözeltide etkin olan derişim değildir. Etkin derişim a , molar derişim, M den farklıdır. a 'yı M 'ye eşitlemek için bir katsayı kullanmak gerekir. Buna aktiflik (aktivite) katsayısı, f , denir.

$$a = f.M \quad (1-13)$$

Aktiflik katsayısı f , birden küçük veya en fazla 1 olur. Açıktır ki çok seyreltik çözeltilerde $M = a$ dır ve f , 1 değerine ulaşır. Aktiflik katsayısı f , Debye ve Hückel tarafından bir eşitlik olarak verilmiştir. Bu eşitliğe Debye-Hückel eşitliği diyoruz.

$$-\log f_x = \frac{0,5085 Z_x^2 \sqrt{I}}{1 + 0,3281 \sigma_x \sqrt{I}} \quad (1-14)$$

Burada

f_x = Herhangi bir x iyonunun aktiflik katsayısı
 Z_x = iyonun yükü
 I = Çözeltinin iyon şiddeti
 σ_x = Angstrom olarak hidrate iyonun etkin çapı

dır. 0,5085 ve 0,3281, 25°C daki çözeltilere uygun katsayılardır. Çoğu tek yüklü iyonlar için σ_x , 3A⁰ civarında olduğundan Debye-Hückel eşitliğinde payda $1 + \sqrt{I}$ olur, \sqrt{I} seyreltik çözeltilerde 1 yanında ihmal edilebilir ve eşitlik

$$-\log f_x = 0,5085 Z_x^2 \sqrt{I} \quad (1-14a)$$

şeklini alır.

İlk verilen eşitlik 0,1-0,5 M derişimler için, 2. eşitlik ise

0,1 M ın altındaki derişimler için geçerlidir. 0,5 M ın üstündeki derişimler için Debye-Hückel eşitliği geçerli değildir. Bu nedenle analitik çalışmalarda derişim genellikle 0,1 M ın üstüne çıkarılmaz.

Iyon şiddeti, I, çözeltideki toplam elektrolit derişiminin bir ölçüsüdür. Değeri aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_x Z_x^2 \quad (1-15)$$

Aktiflik katsayısı ile ilişkili bazı genellemelerden söz etmekte yarar vardır.

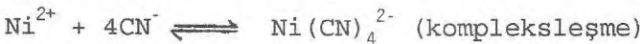
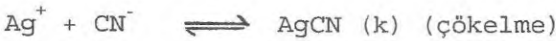
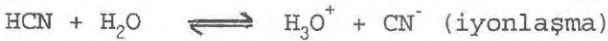
a) Herhangi bir iyonun aktiflik katsayısı, çözücünün ve çözünenin özelliğine bağlı değildir, sadece çözeltinin iyon şiddetine bağlıdır.

b) Moleküllerin veya iyonlaşmamış türlerin aktiflik katsayıları 1 dir.

c) Verilen bir iyon şiddetindeki çözeltide iyonların aktiflik katsayıları iyonun yükü arttıka azalır.

d) Verilen bir iyon şiddetindeki çözeltide aynı yükteki iyonların aktiflik katsayıları yaklaşık birbirine eşittir. Farklılık iyonların etkin hidrate çaplarındaki değişimle ilgilidir.

e) Bir iyonun aktiflik katsayısı, iyonun yer aldığı denge türlerine bağlı değildir, yalnız çözeltinin iyon şiddetine bağlıdır. Örneğin CN⁻ için aşağıdaki dengeler düşünöldüğünde aktiflik katsayısı verilen bir iyon şiddetindeki çözelti için değişmeyen bir değer olur.



Çeşitli iyonların 25°C da çeşitli iyon şiddetlerindeki çözelti için aktiflik katsayıları izelge 1.4 de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Bazı İyonların 25°C de Aktiflik Katsayıları*

İyon	Etkin çap σ_x	İyon Şiddeti				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$Li^+, C_6H_5COO^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, OAc^-$	4-4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-$	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCOO^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
$Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg^{2+}, Be^{2+}	8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, fitalat^{2-}$	6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}$	5	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}$	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^-$	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	9	0,738	0,54	0,44	0,24	0,18
$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$	4	0,725	0,50	0,40	0,16	0,095
$Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$	11	0,588	0,35	0,255	0,10	0,065
$Fe(CN)_6^{4-}$	5	0,57	0,31	0,20	0,048	0,021

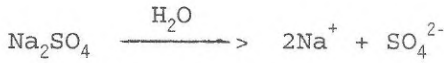
İyonların 25°C de aktiflik katsayıları (J.Kielland, J.Am.Chem.Soc. 1937, 59, 1675).

ÖRNEK 1.16-

0,01 M Na_2SO_4 çözeltisindeki Na^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının aktivitelerini bulunuz.

Çözüm:

Çözelti sadece Na_2SO_4 içermektedir.



$$I = 1/2 (2.0,01.1^2 + 1.0,01.2^2) = 1/2 (0,02 + 0,04)$$

$$I = 0,03$$

dür.

Debye-Hückel eşitliğini kullanarak f_{sodyum} ve $f_{\text{sülfat}}$ hesaplanır.

$$-\log f_{\text{sodyum}} = \frac{0,5085.1^2 \sqrt{0,03}}{1+0,3281.4 \sqrt{0,03}}$$

$$-\log f_{\text{sodyum}} = \frac{0,088}{1,227} = 0,072$$

$$f_{\text{sodyum}} = 0,85$$

$$-\log f_{\text{sülfat}} = \frac{0,5085.2^2 \sqrt{0,03}}{1+0,3281.4 \sqrt{0,03}}$$

$$-\log f_{\text{sülfat}} = \frac{0,352}{1,227} = 0,287$$

$$f_{\text{sülfat}} = 0,52$$

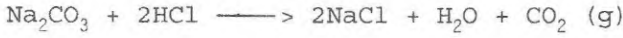
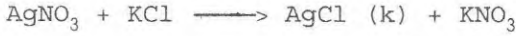
$$a_{\text{sodyum}} = 0,02.0,85 = 0,017 \text{ M}$$

$$a_{\text{sülfat}} = 0,01.0,52 = 0,0052 \text{ M}$$

1.7- Kimyasal Tepkimeler ve Denkleştirilmesi .

Kimyasal tepkimeler iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar elektron alış verişini içermiyen (yer değiştirme tepkimeleri) ve içeren (indirgenme yükseltgenme) tepkimeleridir.

Yer değiştirme tepkimeleri üç temel nedenle oluşur, bunlar yeni bir fazın oluşması (çökeltme), nötürleşme ve uçucu bileşik oluşumudur.



Yer değiştirme tepkimelerinin denkleştirilmesi kolayca yapılabilir. Sayısal eşitliği sağlamak üzere gerekli katsayılarla formüllerini çarpmak suretiyle denkleştirme yapılır. Tepkimelerin denkleştirilmesi yapılırken bileşiklerin tüm formüllerini içeren komple tepkimeler yerine iyonik formüllerini içeren iyonik tepkimelerin yazılmasında yarar vardır.

Örneğin;



komple tepkimesi yerine,

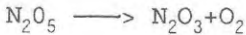


olduğundan,



iyonik net eşitliği yazılabilir.

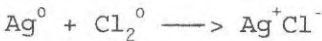
İndirgenme-yükseltgenme tepkimelerini nötral ortamda oluşan tepkimeler ve nötral olmayan ortamlarda oluşan tepkimeler diye iki grupta incelemekte yarar vardır. Nötral ortamda oluşan tepkimeler yanma tepkimeleri, birleşme tepkimeleri ve ayrılma tepkimeleri olarak üç gruba ayrılabilir. Örneğin,



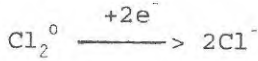
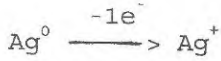
Bu tür tepkimelerin denkleştirilmesi iki yolla yapılabilir. Bunlardan biri yer değiştirme tepkimelerinde uygulanan yöntemdir. Diğeri ise yükseltgenme basamağının hesaplanması yöntemidir ve daha çok kullanılır.



tepkimesini düşünelim, elementlerin yükseltgenme sayılarını belirleyelim.



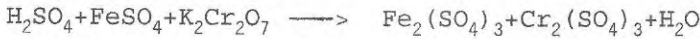
değişmeler,



Elektron alışverişini denkleştirmemiz gerektiğine göre ilk yarı tepkime 2 ile çarpılır ve yarı tepkimeler taraf tarafa toplanır.



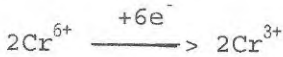
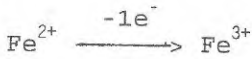
Nötral olmayan ortamdaki indirgenme yükseltgenme tepkimelerinin denkleştirilmesinde net iyonik tepkimenin kullanılmasında yarar vardır. Denkleştirme işlemi iki yöntemle yapılabilir. Bunlar yükseltgenme basamaklarının belirlenmesi ve iyon-elektron yöntemleridir. Bu yöntemleri asidik ve bazik ortamlarda oluşan tepkimeler için ayrı ayrı uygulayalım. Önce asidik ortam tepkimelerini ele alalım.



tepkimesini düşünelim. Net iyonik tepkime



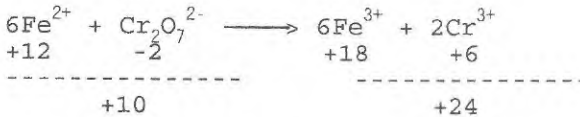
dur. Yükseltgenme basamağı yöntemini uygulayalım.



Elektron alışverişini denkleştirmek için ilk yarı tepkimeyi 6 ile çarpalım ve takiben taraf tarafa toplayalım.



iki taraftaki yükleri belirleyelim.

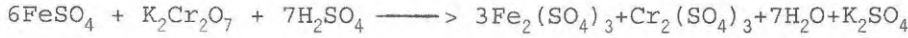


Tepkime asidik çözeltide olduğuna göre çözeltide H^+ aşırı miktarda bulunmaktadır, yükleri denk hale getirmek için uygun sayıda H^+ , uygun tarafa eklenir (burada sol tarafa 14 H^+). Bundan sonra denklemi denk hale getirmek için uygun sayıda su (burada 7

H₂O) uygun tarafa (burada sağ tarafa) yazılır.



Sonuçta herhangi bir hataya neden olmamak için eşitliğin her iki tarafındaki elementlerin sayısal eşitliklerine dikkat etmek gerekir. Herhangi bir şekilde tekrarlama varsa bunların ortadan kaldırılmasında yarar vardır. Analitik kimyada daha çok iyonik tepkime denklemleri tercih edilir. Ancak istenirse tam tepkimenin yazılması da mümkündür. Burada tam tepkime şudur.



Aynı tepkimeyi bu kez iyon elektron yöntemi ile denkleştirelim. Bunun için tepkimeyi iki yarı tepkimeye bölmemiz gerekir.

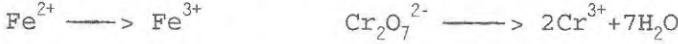


Denkleştirme için aşağıdaki adımları izlememiz gerekir.

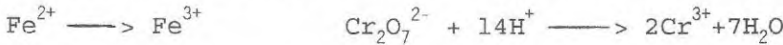
1.adım: Oksijen ve hidrojen dışında elementlerin sayısı, yarı tepkimelerin her iki tarafında eşit hale getirilir.



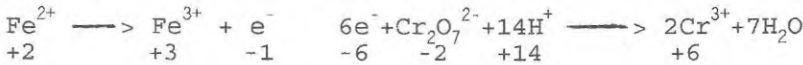
2.adım: Oksijen eksik olan yere eksik sayı kadar H₂O eklenir.



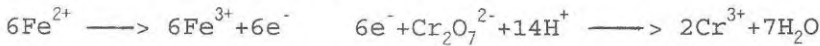
3.adım: Hidrojen eksikliği kadar H⁺, gereken tarafa yazılır.



4.adım: Yük denkleğini sağlamak için uygun tarafa uygun sayıda elektron eklenir.



5.adım: Elektron sayıları eşit hale getirilmek üzere, her bir tepkime gerekli sayı ile çarpılır.

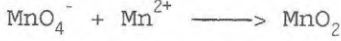


6.adım: İki yarı tepkime taraf tarafa toplanır, tekrarlardan kurtarılır, sonuç tepkimede elektron görülmemelidir.

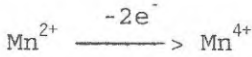
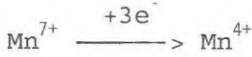


Eşitliğin her iki tarafındaki kütle ve yük denkleğinin sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilir.

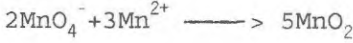
Şimdi bazik ortam tepkimelerini ele alalım.



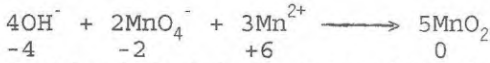
iyonik tepkimesini düşünelim. Yükseltgenme basamağı yöntemini uygulayalım.



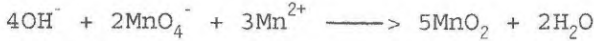
Elektron alışverişini denkleştirmek için 1.aşama 2 ile, 2.aşama 3 ile çarpılır (elektron alışverişinin E.K.O.K'ı 6 dır) ve taraf tarafa toplanır.



Her iki taraftaki yükler denk hale getirilmek üzere uygun sayıda OH^- , gereken tarafa eklenir (çözelti bazik olduğundan)



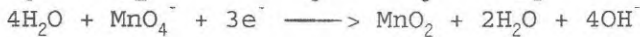
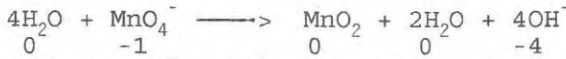
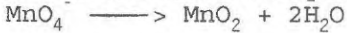
Denklemler denk hale getirebilmek için uygun tarafa uygun sayıda H_2O yazılır.



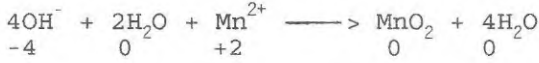
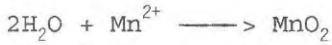
Aynı tepkimeyi iyon elektron yöntemi ile denkleştirelim.



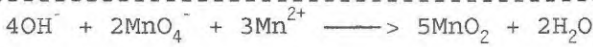
Yöntem 3.adıma kadar asidik ortamda olduğu gibidir. Üçüncü adımda H^+ eklenemeyeceğine göre yapılacak iş hidrojen eksikliği olan yere hidrojen ekliği kadar su, diğer tarafa aynı sayıda OH^- eklemektir. Bundan sonraki adımlar aynen takip edilir.



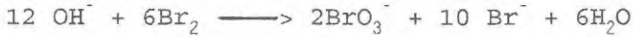
denklemin birinci tarafında yapılan denkleştirme işlemi ikinci taraf içinde uygulanır.



Elektron sayılarını eşitlemek için, 1.aşama 2 ile 2.aşama 3 ile çarpılır ve taraf tarafa toplanır, tekrarlar giderilir.



Tepkimelerin denkleştirilmesinde dikkat edilecek hususlardan biri de tepkime katsayılarının ortak en küçük sayılar olmasıdır. Örneğin



şeklinde denkleştirilmiş bir eşitlik bu durumda kullanılmaz, en düşük sayılar haline getirmek üzere katsayılar 2 ye bölünerek aşağıdaki tepkime denk tepkime olarak düşünülür.

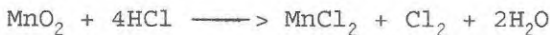


1.8- Kimyasal Hesaplamalar

Bir tepkimeye giren atom, molekül veya iyonlar arasındaki kütle ve sayı ilişkisini veren hesaplara kimyasal hesaplamalar (stokiyometri) denir. Ancak bu hesaplamaların yapılabilmesi için tepkimenin denkleştirilmiş olması gerekir. Denkleştirme hem kütle hem de yük bakımından denklik olarak düşünülmelidir. Kimyasal hesaplamalarla ilgili bir kaç örnekle konuyu açıklamaya çalışalım.

ÖRNEK 1.17-

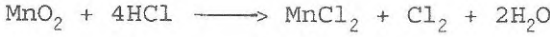
30 mL 12 M HCl çözeltisi ile katı MnO_2 tepkimeye giriyor, standart koşullarda kaç mL Cl_2 elde edilir?



Çözüm:

Kimyasal hesaplamalarda mol sayıları üzerindeki işlem,

hesaplamanın kolaylığı ve kimyasal uygulanabilirliği bakımından en çok kullanılan yöntemdir.



30 mL 12 M HCl de bulunan HCl nin mol sayısı

$$n_{\text{hidroklorik asit}} = 30 \times 10^{-3} \times 12 = 0,36 \text{ mol}$$

dür. 4 mol HCl tepkimeye girdiğinde 1 mol Cl_2 elde edildiğine göre elde edilen ürün

$$n_{\text{klor}} = 0,36 \cdot \frac{1}{4} = 0,09 \text{ mol}$$

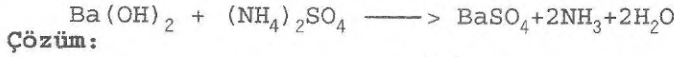
dür. Standart koşullarda 1 mol gaz 22,4 L hacim işgal ettiğine göre

$$V_{\text{klor}} = 0,09 \text{ mol} \cdot \frac{22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 2,016 \text{ L}$$

dir.

ÖRNEK 1.18-

5,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile tam olarak tepkimeye giren $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nin ağırlığı nedir, tepkimede kaç mol NH_3 oluşur? $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (171,36)
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132,14)



Çözüm:

$$n_{\text{amonyum sülfat}} = \frac{5,2 \text{ g}}{132,14 \text{ g/mol}} = 0,039 \text{ mol}$$

Tepkimeye göre $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nin ağırlığı, w

$$w = 0,039 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ba}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot \frac{171,36 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{Ba}(\text{OH})_2} = 6,683 \text{ g}$$

ve NH_3 ün mol sayısı,

$$n_{\text{amonyak}} = 0,039 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NH}_3}{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 0,078 \text{ mol}$$

dür.

ÖRNEK 1.19-

50 mL 0,32 M AgNO_3 ile 50 mL 0,24 M Na_3AsO_4 karıştırılıyor. Oluşan Ag_3AsO_4 ün ağırlığı ne olur? Ag_3AsO_4 (463,0)



Çözüm:

Tepkimeye girenlerin mmol sayıları sırasıyla,

AgNO_3 ün mmol sayısı : $50 \times 0,32 = 16,0$ mmol

Na_3AsO_4 ün mmol sayısı: $50 \times 0,24 = 12,0$ mmol

Tepkimede sınırlayıcıyı belirlemek üzere AgNO_3 ve Na_3AsO_4 den elimizdeki mol sayıları, tepkime mol sayılarına oranlanır.

$$\frac{16 \text{ mmol } \text{AgNO}_3}{3 \text{ mmol } \text{AgNO}_3} = 5,33 \quad \frac{12 \text{ mmol } \text{Na}_3\text{AsO}_4}{1} = 12$$

O halde tepkimenin sınırlayıcısı AgNO_3 dür. Dolayısıyla hesaplamalar AgNO_3 e göre yapılmalıdır.

$$w = 16 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Ag}_3\text{AsO}_4}{3 \text{ mol } \text{AgNO}_3} \times \frac{463,0}{1 \text{ mol } \text{Ag}_3\text{AsO}_4} = 2,47 \text{ g.}$$

1.9- Sudaki Çözünürlük

Yapısal benzerlikleri nedeniyle iyonik bileşiklerin suda çözünmesi genelde beklenir. Ancak çözünme miktarları aynı olmadığından çözünürlükle ilgili bazı genel kabullerden söz etmekte yarar vardır. Şurası unutulmamalıdır ki görece olarak suda çözünmüyor denilen bir madde gerçekte suda hiç çözünmüyor demek değildir. Genellikle 25°C da (ya da oda sıcaklığında) bir maddenin çözünürlüğü, litrede 10 g veya daha fazla ise çözünen madde, litrede 1 gramın altında ise çözünmeyen madde, bu iki değer arasında ise az çözünen madde diye tanımlanabilir. İyonik bileşikler katyon ve anyondan oluştuğuna göre çözünme değeri temelde hem katyona hem de anyona bağlı bir özelliktir. Katyonları, en çok bulunan katyonlar bakımından, 3 grupta toplamakta yarar vardır.

a) $1+$ katyonları: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ (Alkali katyonları)
 NH_4^+ ve Ag^+ , Hg_2^{2+}

b) 2+ katyonları: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (toprak alkali katyonları), Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} (geçiş elementlerinin katyonları), Sn^{2+} , Pb^{2+} (geçiş elementlerinin katyonları), Al^{3+} .

Tuzlarda en çok rastlanan anyonlar ise NO_3^- , halojenürler (Cl^- , Br^- , I^-), SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , ClO_4^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} gibi anyonlardır.

Çözünür, az çözünür ya da çözünmez ayrımını yapmak için ele alınan katyonların anyonlarla oluşturduğu tuzların çözünürlük değerleri düşünülür ve aşağıdaki çizelge verilebilir.

Çizelge 1.5. Bazı İyonik Bileşiklerin Sudaki Çözünürlükleri

Suda Çözünenler

- NO_3^- : Bütün nitratlar çözünür.
- CH_3COO^- : Bütün asetatlar çözünür.
- ClO_3^- : Bütün kloratlar çözünür.
- ClO_4^- : Bütün perkloratlar çözünür ($KClO_4^*$).
- Cl^- : $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2^*$ dışında bütün klorürler çözünür.
- Br^- : $AgBr$, Hg_2Br_2 , $PbBr_2^*$, $HgBr_2^*$ dışında bütün bromürler çözünür.
- I^- : AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 ve HgI_2 dışında bütün iyodürler çözünür.
- SO_4^{2-} : $Ag_2SO_4^*$, Hg_2SO_4 , $PbSO_4$, $CaSO_4^*$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ dışında bütün sülfatlar çözünür.

Suda Çözünmeyenler

- S^{2-} : IA ve IIA elementleri ve $(NH_4)_2S$ dışında bütün sülfürler suda çözünmez.
- CO_3^{2-} : IA elementleri ve $(NH_4)_2CO_3$ dışında bütün karbonatlar suda çözünmez.
- SO_3^{2-} : IA elementleri ve $(NH_4)_2SO_3$ dışında bütün sülfiditler suda çözünmez.
- PO_4^{3-} : IA elementleri ve $(NH_4)_3PO_4$ dışında bütün fosfatlar suda çözünmez.
- OH^- : IA elementlerinin hidroksitleri, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ ve $Ca(OH)_2$ dışında bütün hidroksitler suda çözünmez.

* : Az çözünen olduğunu gösterir.

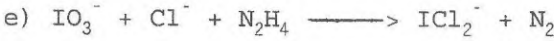
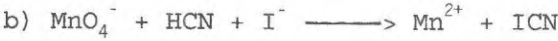
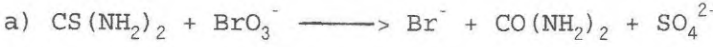
PROBLEMLER

- 1.1. 4,10 M Na_3PO_4 çözeltisinin yoğunluğu 1,40 g/mL dir. Çözeltide Na_3PO_4 ün a) ağırlıkça yüzdesi, b) molalitesi, c) mol kesri ve mol yüzdesi nedir? Na_3PO_4 (164,0).
- 1.2. 0,08 M Na_2CO_3 çözeltisi ile 0,06 M Na_2CO_3 çözeltilerini kullanarak 100 mL % 0,8 (w/v) Na_2CO_3 çözeltisini nasıl hazırlarsınız?
- 1.3. 96 mL 0,0124 M H_3PO_4 hazırlamak için gereken mol sayısı nedir?
- 1.4. 0,0644 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltisinin 48,6 mL sini nötrleştirmek için kaç mol H_3PO_4 gerekir?
- 1.5. Bir deniz suyu örneğinin yoğunluğu 1,02 g/mL dir ve 1080 ppm Na^+ içermektedir. Na^+ nın molaritesi nedir? Na (23,0)
- 1.6. 0,08 M K_2CrO_4 ve 0,06 M FeCl_3 içeren çözeltinin iyon şiddeti nedir?
- 1.7. Yoğunluğu 1,42 g/mL olan HNO_3 çözeltisinde HNO_3 ün mol kesri 0,41 dir. Bu çözeltiden yararlanarak 250 mL 2 M HNO_3 çözeltisi nasıl hazırlanır? HNO_3 (63,0)
- 1.8. Katı $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ kullanarak yoğunluğu 1,02 g/mL ve CN^- derişimi 200 ppm olan 500 mL çözeltiyi nasıl hazırlarsınız? $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (329,3); CN (28,0).
- 1.9. 40 mL 0,04 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile 60 mL 0,06 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri karıştırılıyor. Hazırlanan bu yeni çözeltide a) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ün molaritesi nedir? b) Na^+ nın molaritesi nedir?
- 1.10. Kromat iyonu, CrO_4^{2-} , bazik ortamda tiosülfat iyonu, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ile SO_4^{2-} a yükseltgeniyor ve kendisi $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ haline dönüşüyor. a) Tepkimeyi yazarak denkleştiriniz, b) 40 mL 0,246 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile tam olarak tepkimeye giren 0,154 M Na_2CrO_4 ün hacmi nedir?
- 1.11. 30 mL 1,4 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 40,0 mL 10,5 M HNO_3 ve 0,1 mol katı $\text{La}(\text{OH})_3$ karıştırılıyor, hacim su ile 125 mL ye tamamlanıyor. Hazırlanan bu çözeltide iyonların derişimlerini bulunuz. ($\text{La}(\text{OH})_3$ ve HNO_3 arasındaki çözünme tepkimesini düşününüz).
- 1.12. 40 mL $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltisi; 0,01 M FeCl_3 ve 0,01 M HCl bulunduran bir çözeltinin 60 mL si ile karıştırılıyor. a) Elde edilen çözeltide iyonların derişimlerini bulunuz, b) Ba^{2+} nın aktiflik katsayısını hesaplayınız.

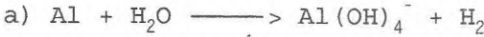
1.13. Yoğunluğu 1,69 g/mL olan %85 lik H_3PO_4 çözeltisinin 5,6 mL si 500 mL ye su ile tamamlanıyor. Bu çözeltinin 50 mL si ile 0,084 M $CaCl_2$ çözeltisinin 75 mL si karıştırıldığında kaç gram $Ca_3(PO_4)_2$ çökeleği elde edilir? H_3PO_4 (98,0), $Ca_3(PO_4)_2$ (310,4).

1.14. MnO_4^- , asidik ortamda $C_2O_4^{2-}$ ile tepkimeye girerek, Mn^{2+} ve CO_2 oluşturmaktadır. a) Bu indirgenme yükseltgenme tepkimesini denkleştiriniz. b) 0,2437 g örnekte bulunan Ca^{2+} , CaC_2O_4 halinde çöktürülüyor. Elde edilen çökelek 0,0206 M $KMnO_4$ çözeltisinin 31,44 mL si ile asidik ortamda tepkimeye giriyor. Örnekteki CaO in ağırlıkça yüzdesi nedir? CaO (56,1); CaC_2O_4 (128,1).

1.15. Aşağıda verilen tepkimeler asidik ortamda gerçekleşmektedir. Bu tepkimeleri iyon-elektron yöntemini kullanarak denkleştiriniz.



1.16. Bazik ortamda gerçekleşen aşağıdaki tepkimeleri denkleştiriniz.



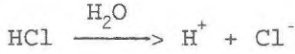
BÖLÜM.2

ASİTLER, BAZLAR VE TUZLAR

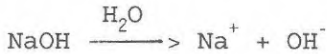
2.1-Asit ve Bazların Tanımı

Asitler ve bazlar kimyanın, özellikle analitik kimyanın en önemli konularından birisidir. Bugüne kadar kimyasal maddelerin suda veya diğer çözücülerdeki asidik veya bazik özelliklerini belirlemek üzere çeşitli tanımlar yapılmıştır. Asitlerin en belirgin özellikleri ekşi tadı ve asit-baz indikatörü denilen bazı organik boya maddelerinin rengini değiştirmeleridir. Örneğin turnusolün mavi rengi asitle kırmızıya dönüşür. Bazlar ise elde kayganlık hissi uyandıran ve yine asit-baz indikatörlerinin rengini değiştiren maddelerdir. Örneğin turnusolün kırmızı rengi bazlarla mavime dönüşür.

Asit ve bazların tanımlanmasında kullanılan teorileri sırasıyla kısaca inceleyelim. Asit ve bazların bugün de geçerli olan ilk tanımı Svante Arrhenius tarafından verilmiştir (1887) . Bu tanıma göre asit, yapısında hidrojen bulunan ve sudaki çözeltisine hidrojen iyonu, H^+ , veren maddedir. Örnek olarak hidroklorik asiti, HCl , verebiliriz.



Arrhenius'a göre baz, yapısında hidroksil bulunan ve sudaki çözeltisine hidroksil iyonu, OH^- veren maddedir. Örnek olarak sodyum hidroksit, $NaOH$, verilebilir.



Arrhenius'a göre asit ve bazlar birleşerek birbirlerini nötralleştirip su verir.



Şurası açıktır ki bu tanım, yapısında hidrojen veya hidroksil iyonu içermeyen ancak sudaki çözeltilerinde asidik veya bazik özellik gösteren maddeleri kapsamaz. Örneğin karbondioksit ve amonyak Arrhenius'a göre tanımlanamaz.

Arrhenius'tan sonra asit ve bazlar için iki teori daha geliştirilmiştir. Birisi Bronsted-Lowry tanımı (1925), diğeri ise Lewis tanımıdır (1923).

Bronsted-Lowry'e göre asitler proton veren, bazlar ise proton alan maddelerdir.



Yukarıdaki tepkimede HCl, proton verdiği için asit (Arrhenius'a göre de asit), H₂O ise proton aldığına göre bazdır. Dolayısıyla HCl ve H₂O arasındaki tepkime yeni bir asit ve baz oluşmasını sağlar. Bu yeni oluşan asit ve baza, konjuge asit ve baz denir. Arrhenius'a göre bir asitin suya H⁺ verdiği söylenmektedir. Ancak H⁺ iyonunun suda serbest halde bulunması olası değildir. Su molekülleriyle sarılması beklenir. Yaklaşık dokuz su molekülüyle sarılan H⁺ iyonu, bunlardan birisi ile de sıkıca bağlanır. Dolayısıyla suda, H⁺ yerine daima H₃O⁺ iyonundan söz etmek gerekir ve bu iyon hidronyum iyonu denir. Arrhenius'a göre baz olması beklenmeyen amonyak çözeltisi bu tanıma göre bazdır, bu da aşağıdaki tepkime ile verilebilir.



Görüldüğü gibi NH₃, proton aldığı için baz, H₂O ise proton verdiği için asittir. Aynı zamanda NH₄⁺, NH₃ ün konjuge asiti, OH⁻ ise H₂O nun konjuge bazıdır. Dolayısıyla NH₃-NH₄⁺ ve H₂O-OH⁻ konjuge asit-baz çiftlerinden söz etmek mümkündür.

Hidroklorik asitin sudaki tepkimesinde okun tek yönlü, amonyağınkinde ise çift yönlü olduğuna dikkat ediniz.

HCl ye karşı su baz olarak (proton alan), NH₃ e karşı ise su asit olarak (proton veren) davranmaktadır. Diğer bir deyimle su molekülü, karşısındaki maddeye göre hem asit hem de baz gibi etki göstermektedir. Bu tür maddelere amfiprotik maddeler denir.

Bazı önemli Bronsted-Lowry asit ve bazları ile amfiprotik

bileşikler aşağıda sıralanmıştır.

Asitler

- a) HNO_3 , HClO_4 , CH_3COOH
b) NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}

Bazlar

- a) NH_3 , RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$
b) OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}

Amfiprotik olanlar

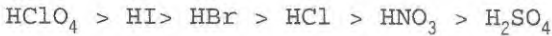
- a) H_2O , ROH
b) HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}

Bazı maddeler Arrhenius veya Bronsted-Lowry tanımlarına göre asit veya baz olarak tanımlanamamaktadır. Dolayısıyla başka bir tanıma gereksinim duyulmuştur. Bu da Lewis tanımıdır. Lewis'e göre asit elektron çifti alan, baz ise elektron çifti verebilen maddedir. Baz grubuna genellikle elektron verebilen oksijen veya azot içeren maddeler girer. Diğer taraftan hidrojen içermeyen maddeler asit olabilir. Örneğin bor triflorür, BF_3 , bir asittir, çünkü elektron eksikliği vardır ve bunu tamamlamak ister. Öte yandan NH_3 veya diğer azotlu maddelerde ortaklanmamış elektron çiftleri bulunur, dolayısıyla bazdır.

2.2- Suda Asit ve Baz Dengeleri

Bir asit veya baz suda çözüldüğünde iyonlaşır (dissosiyasyon olur). İyonlaşmanın derecesi asit veya bazın kuvvetiyle ilişkilidir. Kuvvetli bir asit %100 iyonlaşır, zayıf bir asit ise kısmen iyonlaşır. Aynı durum bazlar için de geçerlidir.

HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 ve H_2SO_4 gibi asitler kuvvetli asitlerdir. Su, oldukça kuvvetli bir baz olduğundan bu asitlerin sudaki iyonlaşması %100 olup asit kuvvetleri arasında bir fark görülmez. Bu durum suyun dengeleme etkisi olarak bilinir. Bu asitlerin asit kuvvetlerinin farkının belirlenmesi için daha zayıf bazik karekterde bir çözücüye karşı davranışlarını incelemek gerekir. Örneğin asetik asit, CH_3COOH , bu amaçla kullanıldığında suya göre aynı kuvvette görünen asitler, kısmen ve farklı derecede iyonlaşma gösterirler. Böylece kuvvetliliklerinin farklılandırılması mümkün olur. Sonuçta asitlerin, azalan kuvvetlerine göre sırası aşağıdaki gibidir.



Periyodik çizelgede IA grubu elementlerinin hidroksitleri (alkali metal hidroksitleri), suda kuvvetli bazik çözelti oluştururlar. IIA grubu elementlerinin çözünen hidroksitleri de kuvvetli baz olarak tanımlanabilir.

Sulu çözeltide kısmen iyonlaşan asit ve bazlar, zayıf asit ve bazlardır. CH_3COOH , HNO_2 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, zayıf asitlere örnek olarak verilebilir. Zayıf bazlara ise NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, CH_3NH_2 , NO_2^- , HCO_3^- örnekleri düşünülebilir.

Zayıf asit ve bazların sudaki çözeltilerinde meydana gelen denge tepkimelerini ele alalım. Bir tek H^+ iyonu verebilen zayıf bir asidi HA genel formülü ile gösterelim. Böyle bir çözeltide iki denge söz konusudur. Biri asidin iyonlaşma dengesi, diğeri ise hem asit hem de baz gibi hareket ettiğini daha önce belirttiğimiz suyun iyonlaşma dengesidir.



Çok zayıf olmayan asit çözeltilerinde genellikle 2. denge 1. nin yanında ihmal edilir. Dolayısıyla zayıf asit çözeltisindeki etkin denge, (2-1) dengesidir. Bu dengenin denge sabiti ifadesi şudur;

$$K_{\text{denge}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2-3)$$

Çalışma çözeltilerinde suyun derişimi hemen hemen sabittir (55,6 M). Bu nedenle (2-3) eşitliğı aşağıdaki şekle getirilebilir.

$$K_{\text{denge}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (2-4)$$

K_a denge sabitine asitlik sabiti denir.

Bir tek proton alabilen zayıf bir bazı B genel formülüyle gösterelim. Suda zayıf asit çözeltisine benzer şekilde iki denge tepkimesinden söz edebiliriz.



Çok zayıf olmayan baz çözeltisinde 2. denge ihmal edilebilir. Denge sabiti aşağıdaki gibi verilir.

$$K_{\text{denge}} = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (2-6)$$

veya

$$K_{\text{denge}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b \quad (2-7)$$

K_b denge sabitine bazlık sabiti denir.

2.3- Suyun İyonlaşma Sabiti ve pH Kavramı

Saf su, zayıf asit ve bazlara benzer şekilde az miktarda iyonlaşır, yani amfiprotik özellik gösterir. Suyun iyonlaşma dengesini aşağıdaki şekilde göstermek mümkündür.



$$K_{\text{denge}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (2-8)$$

$$K_{\text{denge}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{su}} \quad (2-9)$$

Bütün denge sabitlerinde olduğu gibi suyun iyonlaşma sabiti, K_{su} , sıcaklığa bağlıdır. Uygulamada en çok kullanılan sıcaklık olan 25°C da K_{su} nın değeri $1,00 \cdot 10^{-14}$ dür. Sıcaklık arttıkça iyonlaşma yüzdesi artacağından K_{su} yükselir, örneğin 60°C da bu değer $9,55 \cdot 10^{-14}$ ve 1000°C da $5,50 \cdot 10^{-13}$ e ulaşır. Analitik deneylerin çoğu, oda sıcaklığında yapıldığından suyun denge sabiti olarak kitapta $1,00 \cdot 10^{-14}$ değeri kullanılacaktır. Saf suda hidronyum ve hidroksit iyonu derişimlerinin aynı olacağı kesindir, dolayısıyla

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

dir.

Genellikle asit veya baz çözeltilerindeki hidronyum veya hidroksit iyonlarının derişimleri 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} gibi üstel sayılar olduğundan, bunlarla hesaplar yapmak uygun görülmemektedir ve bunun yerine yeni bir derişim kavramı geliştirilmiştir, bu p kavramıdır; p, $-\log$ anlamına gelir. Bu nedenle,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2-10)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (2-11)$$

$$\text{pK}_{\text{su}} = -\log K_{\text{su}} \quad (2-12)$$

$$\text{pK}_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}} \quad (2-13)$$

$$\text{pK}_{\text{b}} = -\log K_{\text{b}} \quad (2-14)$$

dir.

25°C da saf suda

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

dir.

Saf su için ve bütün nötral çözeltiler için pH ve pOH değerleri birbirine eşit olup 7 dir. Ancak çoğu çözeltilerde hidronyum iyonları derişimi hidroksit iyonları derişimine eşit değildir. pH değeri 0-7 olan çözeltiler asidik, 7-14 olan çözeltiler ise baziktir. Eğer hidronyum iyonunun derişimi veya hidroksit iyonlarının derişimi 1 M ın çok üzerine çıkıyorsa pH ve pOH ın 0-14 aralığı dışına taşması söz konusudur. Analitik işlemlerde genellikle $10^{-1} - 10^{-3}$ M çözeltilerle çalışıldığından uygun pH aralığında çalışmak mümkündür.

2.4- Kuvvetli Asitler ve pH

Kuvvetli asitlerin sudaki çözeltilerinde hidronyum iyonu derişimi, asidin analitik derişimine eşittir. Sudan gelen çok az miktardaki hidronyum ihmal edilir. Buna göre

$$\text{pH} = -\log C_{\text{A}} \quad (2-15)$$

dir.

ÖRNEK 2.1-

0,025 M HNO_3 çözeltilisinin pH sini bulunuz

Çözüm:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 2,50 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 2,5 = 1,60$$

ÖRNEK 2.2-

200 mL 0,20 M HCl çözeltisinin hacmi 500 mL ye su ile tamamlanıyor. Sonuç çözeltinin pH sini hesaplayınız.

Çözüm:

Seyrelme işleminde

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

eşitliği geçerlidir.

$$200 \times 0,20 = 500 \times M_2$$

$$M_2 = 0,08 \text{ M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 8 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 8 = 2 - 0,9 = 1,1$$

Kuvvetli asitlerin sudaki çözeltilerinde derişimin 10^{-6} M dan daha küçük olması halinde suyun iyonlaşmasından gelen hidronyum derişiminin etkisini düşünmemiz gerekir. Derişim daha da azaldığında örneğin 10^{-8} M ın da altına düştüğünde etkin hidronyum derişiminin sudan gelen hidronyum olduğu düşünülebilir ve çözelti pH si 7 bulunur. Suyun etkisinin düşünülmesi halinde hidronyum derişimi için aşağıdaki eşitliği yazmamız mümkündür.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{su}} \quad (2-16)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{su}} = [\text{OH}^-]_{\text{su}} = C$$

olduğundan

$$K_{\text{su}} = (C_A + C) \cdot C = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$C^2 + C_A C - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

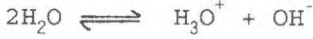
dır. Bu eşitliğin çözümü ile C yani sudan gelen hidronyum derişimi bulunur, C_A ya eklenerek çözeltideki hidronyum derişimine geçilir ve pH tayin edilir.

ÖRNEK 2.3-

$2,00 \cdot 10^{-7}$ M HClO_4 çözeltisinin pH si nedir?

Çözüm:





$$(2,00 \cdot 10^{-7} + C) \cdot C = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$C^2 + 2,00 \cdot 10^{-7} C - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$C = \frac{-2,00 \cdot 10^{-7} + \sqrt{4,00 \cdot 10^{-14} + 4 \times 1,00 \cdot 10^{-14}}}{2} = 0,42 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,00 \cdot 10^{-7} + 0,42 \cdot 10^{-7} = 2,42 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7 - \log 2,42 = 7 - 0,38 = 6,62$$

ÖRNEK 2.4-

$1,00 \cdot 10^{-11}$ mol HCl, 200 mL suda çözülüyor. Sonuçtaki çözeltinin pH si nedir?

Çözüm:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol}}{200 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL} = 5,00 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$(5,00 \cdot 10^{-11} + C) \cdot C = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$5,00 \cdot 10^{-11}$, $1,00 \cdot 10^{-8}$ den çok küçük olduğundan C nin yanında ihmal edilir, dolayısıyla

$$C^2 = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$C = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,00 \cdot 10^{-7} = 7,00$$

2.5- Kuvvetli Bazlar ve pH

Kuvvetli asitler için söylenen durum aynen kuvvetli bazlar için de geçerlidir. Kuvvetli bazların sudaki çözeltilerinde hidroksit iyonu derişimi, bazın analitik derişimine eşittir. Derişim 10^{-6} M dan daha büyük olduğu sürece sudan gelen çok az miktardaki OH^- iyonları ihmal edilir. Artık, bazik çözelti olduğundan pH değil pOH dan söz edilir. Buna göre

$$\text{pOH} = -\log C_B \quad (2-17)$$

dir. Derişimin 10^{-6} M dan küçük olması durumunda suyun iyonlaşma etkisini göz önüne alacağımızdan çözeltideki OH^- derişimi için

aşağıdaki eşitliği yazmamız gerekir.

$$[\text{OH}^-] = C_B + [\text{OH}^-]_{\text{su}} \quad (2-18)$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{su}} = C$$

olduğundan

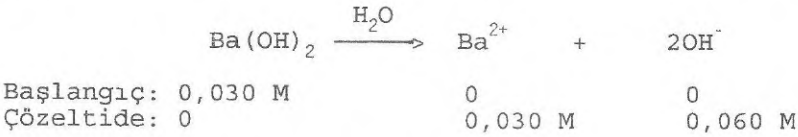
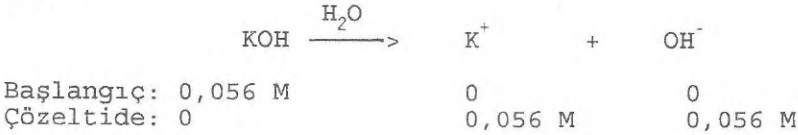
$$K_{\text{su}} = (C_B + C) \cdot C = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

$$C^2 + C_B \cdot C - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

dır. Bu eşitliğin çözümü ile C yani sudan gelen hidroksit iyonu derişimi bulunur, C_B ye eklenerek çözeltideki hidroksit derişimine geçilir ve pOH hesaplanır.

ÖRNEK 2.5-

50 mL 0,056 M KOH ile 50 mL 0,030 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltileri karıştırılıyor. Elde edilen çözeltinin pOH ve pH değerleri nedir?
Çözüm:



Bu iki kuvvetli baz çözeltisinin karıştırılması ile oluşan yeni çözeltide hidroksit iyonu derişimi şöyle bulunur.

$$[\text{OH}^-] = \frac{50 \times 0,056 + 50 \times 0,060}{100} = 5,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 5,80 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 5,80 = 2 - 0,76 = 1,24$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,24 = 12,76$$

ÖRNEK 2.6-

Aşağıda verilen çözeltilerin pOH ve pH değerlerini hesaplayınız

a) $6,50 \cdot 10^{-7}$ M NaOH çözeltisi

b) $1,00 \cdot 10^{-9}$ M KOH çözeltisi

Çözüm:

a) Kuvvetli baz NaOH nin derişimi 10^{-6} M dan küçük olduğundan suyun etkisini düşünerek pOH değerini bulmamız gerekir.

$$C^2 + C_B \cdot C - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$C = \frac{-6,50 \cdot 10^{-7} + \sqrt{42,25 \cdot 10^{-14} + 4 \times 1,00 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

$$C = 0,15 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 6,50 \cdot 10^{-7} + 0,15 \cdot 10^{-7} = 6,65 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

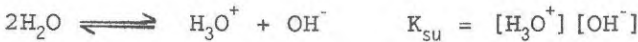
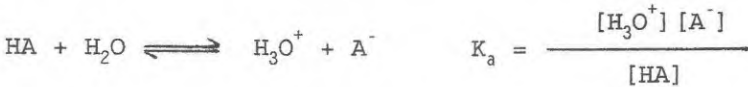
$$\text{pOH} = -\log 6,65 \cdot 10^{-7} = 7 - \log 6,65 = 7 - 0,83 = 6,17$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,17 = 7,83$$

b) Kuvvetli baz KOH nin derişimi 10^{-8} M dan küçük olduğundan suyun pOH na etki etmeyeceği düşünülür, pOH ile pH birbirine eşit olup 7 dir.

2.6- Zayıf Asitler ve pH

Bir kısım asitler kuvvetli yani %100 iyonlaşan maddeler olmakla beraber asitlerin büyük bir çoğunluğu zayıf asitler grubuna girer, yani iyonlaşmaları %100 değildir. Bunların büyük bir çoğunluğu da organik karakterlidir. İncelememize, iyonlaşabilen bir tek hidrojeni bulunan (monoprotik) zayıf asitlerle başlayalım. Böyle bir asiti genel olarak HA formülü ile gösterebiliriz. Çözeltide düşünülen denge tepkimeleri asidin ve suyun iyonlaşma dengeleridir.



Eğer K_a değeri 10^{-4} ile 10^{-9} arasında ve asidin başlangıç derişimi $1-10^{-3}$ M arasında ise, suyun iyonlaşma dengesinin pH ye etkisini düşünmemize gerek yoktur. Sadece K_a denge ifadesini kullanarak hidronyum derişimi hesaplanabilir. Denge

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

yazılabilir. Aynı zamanda

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$x^2 = 7,9 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 2,81 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,55$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ için bulunan $2,81 \cdot 10^{-3}$ değerinin, başlangıç derişiminden gerçekten küçük olduğuna ve ihmal edilmesinin doğru olduğuna dikkat ediniz.

ÖRNEK 2.8-

Derişimi $1,00 \cdot 10^{-3}$ M olan nitroz asit, HNO_2 , çözeltisinin pH sını ve çözeltideki bütün türlerin derişimlerini bulunuz. $K_a = 4,00 \cdot 10^{-4}$

Çözüm:



$$\text{Başlangıç: } 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Dengede: } (1,00 \cdot 10^{-3} - x) \text{ M}$$

$$0$$

$$x \text{ M}$$

$$0$$

$$x \text{ M}$$

$$K_a = 4,00 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{1,00 \cdot 10^{-3} - x}$$

Bu eşitlikte x i, $1,00 \cdot 10^{-3}$ yanında ihmal edemeyiz. 2.derece denkleminin çözümü ile x aşağıdaki gibi bulunur ve pH hesaplanır.

$$x^2 + 4,00 \cdot 10^{-4} x - 4,00 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 4,63 \cdot 10^{-4} = 3,33$$

Çözeltide bulunan diğer türler HNO_2 , NO_2^- , OH^- dir. Bunların derişimleri şöyledir.

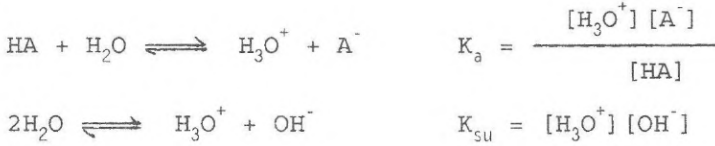
$$[\text{HNO}_2] = 1,00 \cdot 10^{-3} - 4,63 \cdot 10^{-4} = 5,37 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,63 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,63 \cdot 10^{-4}} = 2,16 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Eğer K_a değeri 10^{-9} dan daha küçük ve asidin başlangıç derişimi de 10^{-3} M dan daha küçük ise suyun iyonlaşmasının pH a etkisi ihmal edilemez. Bu durumda pH, her iki denge dikkate

alınarak bulunur.



Çözeltideki H_3O^+ derişimi iki kaynaktan gelmektedir. Dolayısıyla

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{zayıf asit}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{su}} \quad (2-21)$$

dir.

Zayıf asitten gelen H_3O^+ derişimi aynı zamanda A^- derişimine, sudan gelen H_3O^+ derişimi ise OH^- derişimine eşittir. Dolayısıyla

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2-22)$$

yazılabilir.

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{su}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

olup, bu değerler yukarıdaki eşitlikte yerine konulduğunda

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{su}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot [\text{HA}] + K_{su}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}] + K_{su}}$$

dur. Asit zayıf olduğundan dengedeki HA derişimi, başlangıç derişimi gibi düşünülür. Dolayısıyla

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}} + K_{su}} \quad (2-23)$$

eşitliği elde edilir. Gerçekte bu eşitlik sadece çok zayıf ve çok seyreltik asitler için değil, bütün zayıf asit çözeltileri için

geçerlidir. Ancak $K_a \cdot C_{HA} \gg K_{su}$ olduğunda eşitlik

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}}$$

şekline dönüşür. Bu eşitlik ise daha önce verilen (2-20) eşitliğinden başka birşey değildir.

ÖRNEK 2.9-

$2,00 \cdot 10^{-5}$ M HCN çözeltisinin pH sini bulunuz. $K_a = 4,00 \cdot 10^{-10}$ (25°C).

Çözüm:



$$[H_3O^+] = \sqrt{4,00 \cdot 10^{-10} \times 2,00 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,34 \cdot 10^{-7} = 6,87$$

Zayıf asitlerin asitlik derecelerini belirtmekte K_a dan başka iyonlaşma derecesinden de yararlanılabilir. İyonlaşma derecesi ne kadar yüksekse asit o kadar kuvvetli, iyonlaşma derecesi ne kadar düşükse asit o kadar zayıf olarak düşünülebilir. İyonlaşma derecesi ya da % iyonlaşma miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanır. HA genel zayıf asiti için iyonlaşma derecesi α , başlangıç derişimi de C_{HA} olsun.



Başlangıç :	C _{HA} M	0	0
Dengede :	C _{HA} (1- α) M	C _{HA} · α M	C _{HA} · α M

$$K_a = \frac{C_{HA} \cdot \alpha \cdot C_{HA} \cdot \alpha}{C_{HA} (1-\alpha)} = \frac{C_{HA} \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \quad (2-24)$$

eşitliğinin çözümünden α bulunur.

$$C_{HA} \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4C_{HA} \cdot K_a}}{2C_{HA}} \quad (2-25)$$

Eşitlikten de görüldüğü gibi iyonlaşma derecesi α , K_a ile doğru ve C_{HA} ile ters orantılıdır. Yani zayıf bir asit seyreltikçe

2.7- Zayıf Bazlar ve pOH

Asitlerde olduğu gibi bir kısım bazik maddeler, alkali metal hidroksitleri gibi, çözeltilerinde %100 iyonlaştıkları halde, büyük bir kısmı da kısmen iyonlaşır ve çözeltinin OH^- iyonu derişimini arttırır. İncelememize bir tek proton alabilen (tek fonksiyonlu) ve B genel formülü ile gösterilen bir bazla başlayalım. Böyle bir çözeltideki dengeler yine bazın ve suyun iyonlaşma dengeleridir.



Eğer K_b değeri 10^{-4} - 10^{-9} arasında ve bazın başlangıç derişimi $1 \cdot 10^{-3}$ M arasında ise suyun ayrışma dengesinin pOH a etkisini ihmal edebiliriz. Sadece K_b denge ifadesini kullanarak $[\text{OH}^-]$ yi hesaplayabiliriz. Denge

$$[\text{B}] = C_b - [\text{OH}^-]$$

yazılabilir. Aynı zamanda

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

olduğundan

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \quad (2-26)$$

eşitliğinin çözümü ile OH^- derişimi ve bundan da pOH ve pH bulunur. Ancak zayıf asitlerdeki incelememizde olduğu gibi $C_b/K_b \geq 10^3$ ise eşitlikte OH^- derişimi C_b yanında ihmal edilebilir ve eşitlik aşağıdaki şekle döner.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

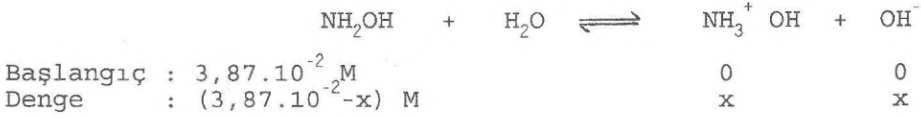
Buradan da

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad (2-27)$$

olur.

ÖRNEK 2.12-

$3,87 \cdot 10^{-2}$ M hidroksilamin, NH_2OH , çözeltisinin pOH ve pH değerlerini bulunuz. $K_b = 1,00 \cdot 10^{-8}$ (25°C).

Çözüm:

$$K_b = 1,00 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{3,87 \cdot 10^{-2} - x}$$

Görüldüğü gibi $3,87 \cdot 10^{-2} / 1 \cdot 10^{-8} \gg 10^3$ olup x ; $3,87 \cdot 10^{-2}$ yanında ihmal edilir. Böylece aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$1,00 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{3,87 \cdot 10^{-2}}$$

$$x^2 = 3,87 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

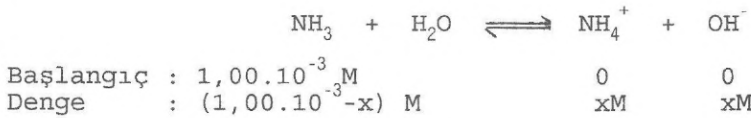
$$\text{pOH} = -\log 1,97 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 5 - \log 1,97 = 4,70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,7 = 9,30$$

ÖRNEK 2.13-

$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ NH_3 çözeltisinin pOH ve pH değerleri nedir? $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ (25°C).

Çözüm:

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{1,00 \cdot 10^{-3} - x}$$

Burada x i, $1,00 \cdot 10^{-3}$ yanında ihmal edemeyiz. Eşitliğin tam çözümü sonucu x , dolayısıyla $[\text{OH}^-]$ bulunur.

$$x^2 + 1,76 \cdot 10^{-5} x - 1,76 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = \frac{-1,76 \cdot 10^{-5} + \sqrt{3,10 \cdot 10^{-10} + 4 \times 1,76 \cdot 10^{-8}}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,24 \cdot 10^{-4} = 3,90$$

$$\text{pH} = 14 - 3,9 = 10,10$$

Eğer K_b değeri 10^{-9} dan küçük ve bazın derişimi de 10^{-3} M dan daha küçük ise suyun iyonlaşma etkisini gözönüne almak zorundayız. Bu durumda pOH, hem bazın hem de suyun iyonlaşma dengeleri gözönüne alınarak bulunur.

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{zayıf baz}} + [\text{OH}^-]_{\text{su}} \quad (2-28)$$

Zayıf bazdan gelen $[\text{OH}^-]$ aynı zamanda $[\text{BH}^+]$ ya, sudan gelen $[\text{OH}^-]$ ise suyun $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ya eşittir. Dolayısıyla

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2-29)$$

yazılabilir.

$$[\text{BH}^+] = \frac{K_b [\text{B}]}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{su}}}{[\text{OH}^-]}$$

Bu değerler yerine konduğunda

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{B}]}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_{\text{su}}}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b [\text{B}] + K_{\text{su}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b [\text{B}] + K_{\text{su}}}$$

Baz zayıf olduğundan dengedeki B derişimi, bazın başlangıç derişimine eşit olarak düşünülebilir. Böylece eşitlik

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_B + K_{\text{su}}} \quad (2-30)$$

haline gelir. Asitlerde olduğu gibi bu eşitlik bütün zayıf baz çözeltileri için geçerlidir. Ancak $K_b C_B \gg K_{\text{su}}$ olduğunda eşitlik

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_B}$$

şeklini alır.

ÖRNEK 2.14-

$3,87 \cdot 10^{-4}$ M anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, çözeltisindeki türlerin derişimlerini ve pH değerini bulunuz. $K_b = 4,30 \cdot 10^{-10}$ (25°C)

Çözüm:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{4,30 \cdot 10^{-10} \times 3,87 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-14}} = \sqrt{16,64 \cdot 10^{-14} + 1,00 \cdot 10^{-14}}$$

$$[\text{OH}^-] = 4,20 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 4,20 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 3,87 \cdot 10^{-4} - 4,20 \cdot 10^{-7} = 3,866 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{su}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,20 \cdot 10^{-7}} = 2,38 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 2,38 \cdot 10^{-8} = 8 - 0,38 = 7,62$$

Zayıf asitlerde olduğu gibi zayıf bazlarda da bazlık derecelerini belirlemede K_b yanında iyonlaşma derecesinden de yararlanılabilir. İyonlaşma derecesi iyonlaşan bazın, başlangıç derişimine oranını gösterir, baz seyreltikçe iyonlaşma derecesi α , ya da % iyonlaşma artar.

ÖRNEK 2.15-

pH si 9,88 olan $1,00 \cdot 10^{-2}$ M B bazının K_b sini ve iyonlaşma derecesini bulunuz.

Çözüm:

$$\text{pOH} = 14 - 9,88 = 4,12$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4,12} = 7,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



olduğundan

$$[\text{OH}^-] = C_B \cdot \alpha$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_B} = \frac{7,60 \cdot 10^{-5}}{1,00 \cdot 10^{-2}} = 7,60 \cdot 10^{-3}$$

ya da

$$\% \text{ iyonlaşma} = 7,60 \cdot 10^{-3} \times 100 = 0,76$$

dır.

Öte yandan

$$K_b = \frac{C_B \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times (7,60 \cdot 10^{-3})^2}{1 - 7,60 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_b = 5,78 \cdot 10^{-7}$$

ÖRNEK 2.16-

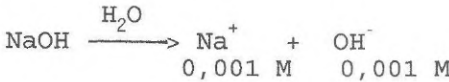
40 mL 0,06 M NH_3 çözeltisi ile 80 mL 0,0015 M NaOH çözeltisi karıştırılıyor. Sonuçta oluşan çözeltideki pOH değeri nedir?
 $K_b = 1,76 \cdot 10^{-6}$ (25°C)

Çözüm:

Zayıf bir baz olan NH_3 çözeltisi ile kuvvetli bir baz olan NaOH çözeltisinin karıştırılması durumunda çözeltinin OH^- derişimi, NH_3 ün bazik iyonlaşması ve NaOH in %100 iyonlaşması sonucu oluşan OH^- iyonlarının derişimleri toplamına eşittir. Buna göre problemi çözelim. Karışma sonucu oluşan çözeltideki NH_3 ve NaOH in başlangıç derişimleri seyrelmeler düşünülerek hesaplanır.

$$[\text{NH}_3] = \frac{40 \times 0,06}{120} = 0,02 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{80 \times 0,0015}{120} = 0,001 \text{ M}$$



Başlangıç :	0,02 M	0	0,001 M
Denge :	(0,02-x)M	xM	(0,001+x)M

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,001+x)}{0,02 - x}$$

$$x^2 + 1,0176 \cdot 10^{-3} x - 3,50 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = \frac{-1,0176 \cdot 10^{-3} + \sqrt{1,04 \cdot 10^{-6} + 1,40 \cdot 10^{-6}}}{2}$$

$$x = 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

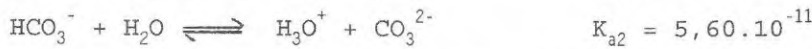
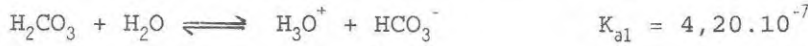
$$[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} + 0,27 \cdot 10^{-3} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,27 \cdot 10^{-3} = 2,90$$

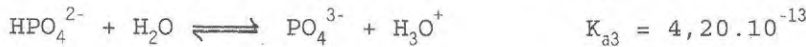
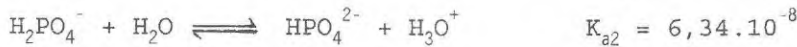
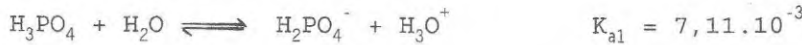
2.8- Poliprotik Asitler ve pH

Çözeltide iyonlaştığında birden fazla hidronyum iyonu veren asitlere poliprotik veya polifonksiyonlu asitler denir. Böyle çözeltilerdeki denge koşulları monoprotiklerdekinden biraz daha karışıktır. Duyarlı hesaplamalar için mevcut olan bütün dengeleri düşünmek gerekir. Yaklaşık hesap yapıp yapılamıyacağını belirlemesi iyonlaşma sabitlerinin değerlerine ve aralarındaki orana bağlıdır. Genellikle birbirini takip eden iyonlaşma adımlarına ait denge sabitleri arasındaki oran 10^3 veya daha fazla ise 2. iyonlaşma adımı 1. nin yanında ihmal edilebilir. Ancak bu durumda yapılan hesaplamaların tam olmadığı ve belli bir hata payının bulunduğu unutulmamalıdır. Poliprotik asitlere, karbonik asit, H_2CO_3 ; fosforik asit, H_3PO_4 ; sülfürik asit, H_2SO_4 ; okzalik asit, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; hidrosülfürik asit, H_2S , örnek olarak verilebilir.

Bir karbonik asit çözeltisini düşünürsek, çözeltide aşağıda verilen iki iyonlaşma dengesinden söz etmeliyiz.



Görüldüğü gibi 2. iyonlaşma denge sabiti 1. sinden çok küçüktür. Benzer olarak bir triprotik asit olan H_3PO_4 ü düşünelim. Fosforik asit çözeltisindeki dengeler



$$x = \frac{-1,30 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,69 \cdot 10^{-4} + 5,20 \cdot 10^{-3}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,01 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 3,01 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 3,01 = 1,52$$

Çözeltide bir tek H_3O^+ derişiminden söz edilebileceğine göre çözeltide bulunan türlerin derişimlerini de denge ifadelerini kullanarak hesaplayabiliriz.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-] = 3,01 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}$$

$$K_{a2} = [\text{SO}_3^{2-}] = 6,30 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,01 \cdot 10^{-2}} = 3,32 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,10 - 3,01 \cdot 10^{-2} = 7,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi K_{a2} çok küçük olduğundan HSO_3^- nin iyonlaşması ile derişiminde değişiklik olmamakta, derişim 1. iyonlaşma tepkimesi ile belirlenmektedir.

Bazı poliprotik asitlerde 2.asitlikle ilgili K değeri 1.ye göre ihmal edilebilecek kadar küçük olmakla beraber asitlik değeri oldukça yüksekse yani 10^{-4} den büyükse problemi monoprotik asit sistemine indirgeyerek çözümleyemeyiz. Bunun en iyi örneğini H_2SO_4 çözeltilerinde görüyoruz.

H_2SO_4 in 1. iyonlaşması %100 olup K değeri 1 den çok büyüktür.



2. iyonlaşma tepkimesi ise bir denge tepkimesidir.



Bu dengenin denge sabiti oda koşullarında $1,20 \cdot 10^{-2}$ dir. Bir H_2SO_4 çözeltisinin pH değerini bulmak için bu iki tepkimeyi birlikte düşünmemiz gerekir.

ÖRNEK 2.18-

$1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ H_2SO_4 çözeltisinin pH değeri nedir? $K_{a2} = 1,20 \cdot 10^{-2}$ (25°C).

Çözüm:



Başlangıç : $1,00 \cdot 10^{-2}$ M

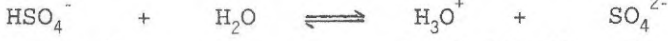
Çözeltide : 0

0

$1,00 \cdot 10^{-2}$ M

0

$1,00 \cdot 10^{-2}$ M



Başlangıç : $1,00 \cdot 10^{-2}$ M

Denge : $(1,00 \cdot 10^{-2} - x)$ M

$1,00 \cdot 10^{-2}$ M

$(1,00 \cdot 10^{-2} + x)$ M

0

x M

$$K_{a2} = 1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{(1,00 \cdot 10^{-2} + x) \cdot x}{(1,00 \cdot 10^{-2} - x)}$$

Eşitliğin çözümü ile x elde edilir.

$$x^2 + 2,20 \cdot 10^{-2} x - 1,2 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-2,20 \cdot 10^{-2} + \sqrt{4,84 \cdot 10^{-4} + 4,80 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$x = 0,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Çözeltinin H_3O^+ derişimi, H_2SO_4 in ilk iyonlaşmasından gelen $1,00 \cdot 10^{-2}$ M ile bulduğumuz x değerinin toplamıdır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-2} + 0,45 \cdot 10^{-2} = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,45 \cdot 10^{-2} = 1,84$$

1. iyonlaşmaya göre 2. iyonlaşmanın çok küçük olduğunu düşünerek genel kurala uyup 2. iyonlaşma dengesini ihmal etse idik pH değeri

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,00 \cdot 10^{-2} = 2$$

olarak bulunacak idi. Bu durumda yaptığımız % hata

$$\frac{2 - 1,84}{1,84} \times 100 = \%8,70$$

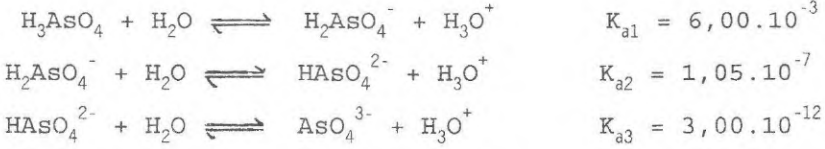
dir. Yaklaşık %10 olarak kabul edilebilecek bu hata duyarlı pH ölçümleri için önemsenecek bir hata değeridir.

Diprotik asitlerle yaptığımız incelemeleri triprotik asitler içinde yapabiliriz. Bu tür asitlerin pH hesaplamaları diprotik asitlerde yapıldığı gibidir.

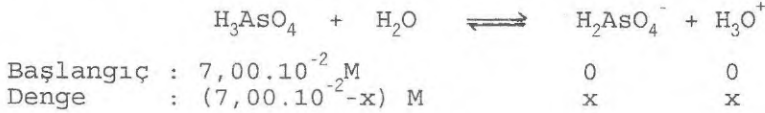
ÖRNEK 2.19-

0,070 M arsenik asit, H_3AsO_4 , çözeltisinin pH değerini bulunuz. $K_{a1} = 6,00 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 1,05 \cdot 10^{-7}$, $K_{a3} = 3,00 \cdot 10^{-12}$ ($25^\circ C$)

Çözüm:



Görüldüğü gibi asitlik derecesi 1. den 3. ye doğru belirgin bir azalma göstermektedir. $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$, benzer şekilde $K_{a2}/K_{a3} > 10^5$ olduğundan 2. ve 3. denge tepkimelerini 1.nin yanında ihmal edebiliriz. Diğer bir deyimle pH yi 1. iyonlaşma dengesi tayin eder (suyun etkisini de düşünmeğe gerek yoktur).



$$K_{a1} = 6,00 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{7,00 \cdot 10^{-2} - x}$$

x ; $7,00 \cdot 10^{-2}$ M yanında ihmal edilemez (Neden?).

$$x^2 + 6,00 \cdot 10^{-3}x - 4,20 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-6,00 \cdot 10^{-3} + \sqrt{3,60 \cdot 10^{-5} + 1,68 \cdot 10^{-3}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = x = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

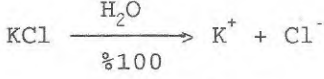
$$pH = -\log 1,77 \cdot 10^{-2} = 1,75$$

2.9- Hidroliz

Bazı tuzların sudaki çözeltileri asidik, bazılarının ki bazik, bazılarının ki ise nötrdür. Bunun nedeni, tuzun suda çözünmesi ile oluşan iyonların su ile etkileşimidir. Bu etkileşime hidroliz adı verilir. Hidroliz olayını çeşitli tuzları düşünerek inceleyelim.

a) Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla oluşturduğu tuzlar, örneğin KCl, $NaNO_3$ gibi. Böyle bir tuz suda %100 iyonlaşarak

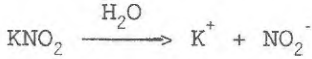
kendisini oluşturan iyonları verir. Örneğin KCl ün sudaki çözeltisini düşünelim.



KCl ün sulu çözeltisinde K^+ , Cl^- , H_3O^+ ve OH^- iyonları vardır. K^+ iyonu o kadar zayıf asit özelliğindedir ki suyun anyonu olan OH^- ile etkileşemez. Cl^- ise kuvvetli bir asit olan HCl nin konjuge bazıdır, suyun H_3O^+ iyonu ile etkileşemeyecek kadar zayıftır. Genel olarak kuvvetli asit ve bazların oluşturduğu tuzlar, yapılarında hidrojen içermiyorsa hidroliz tepkimesi vermezler, çözeltileri nötraldir ve pH leri 7 dir.

b) Zayıf bir asidin kuvvetli bir bazla oluşturduğu tuzlar, örneğin NaCH_3COO , KNO_2 , NaOCl , HCOOK gibi. Böyle bir tuz suda çözüldüğünde yine kendisini meydana getiren iyonlara ayrılır.

Örneğin KNO_2 nin sudaki çözeltisini düşünelim.



Bu denge tepkimesinin denge sabiti, K_b , aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

Diğer taraftan HNO_2 nin sudaki iyonlaşma dengesini yazalım.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

K_b denge ifadesinin pay ve paydasını $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile çarpalım.

$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Bu ifade aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Diğer taraftan NH_3 ün sudaki iyonlaşma dengesini yazalım.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

K_a denge ifadesinin pay ve paydasını $[\text{OH}^-]$ ile çarpalım.

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}$$

Bu ifade aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$K_a = \frac{K_{su}}{K_b}$$

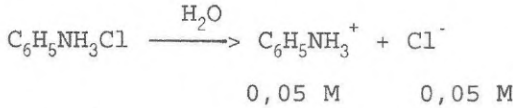
Görüldüğü gibi K_{su} ve K_b değerleri bilindiğinde K_a hesaplanabilir ve pH ve pOH problemlerinde kullanılır.

ÖRNEK 2.21-

0,05 M anilinyum klorürün, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, pH ve pOH değerlerini bulunuz.
 $K_{\text{anilin}} = 4,00 \cdot 10^{-10}$ (25°C)

Çözüm:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, anilin zayıf bazı ile HCl kuvvetli asitinin tuzu olarak düşünülebilir. Suda %100 iyonlaşır.



Bilindiği gibi Cl^- iyonu su ile etkileşmez. Anilinyum ise anilin zayıf bazının konjuge asidi olduğundan su ile tepkimeye girip anilin oluşturur.



Başlangıç :	0,05	0	0
Denge :	$(0,05-x)$ M	xM	xM

$$K_a = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

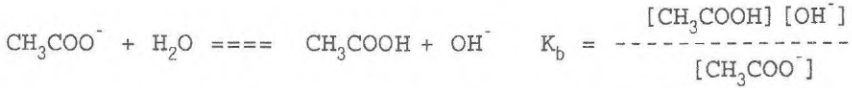
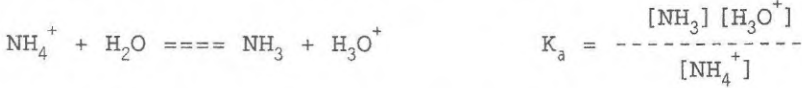
x, 0,05 in yanında ihmal edilebilir.

$$[H_3O^+] = x = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,12 \cdot 10^{-3} = 2,95$$

$$\text{pOH} = 11,05$$

d) Zayıf bir asitin zayıf bir bazla oluşturduğu tuzlar, örneğin NH_4CH_3COO , NH_4HCOO gibi. Bu durumda tuzun hem anyonu hem de kationu su ile tepkimeye girer. Örneğin NH_4CH_3COO tuzunda hem NH_4^+ hem de CH_3COO^- için su ile tepkimeler yazılabilir.



Diğer taraftan hem NH_4^+ , hem de CH_3COO^- için kütle dengesi eşitliklerini yazabiliriz. Amonyum asetatın başlangıç derişimi C ise

$$C = [NH_4^+] + [NH_3]$$

$$C = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

dir. Çözeltinin yük dengesi eşitliği de yazılabilir.

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_{su} = [H_3O^+][OH^-]$$

Görüldüğü gibi, 6 tane bilinmeyen için 6 eşitlik verilmiştir. Dolayısıyla H_3O^+ nın derişimini bu eşitliklerden çıkarabiliriz. Kütle dengesi ifadesini düzenleyelim ve bu eşitlikten yük dengesi eşitliğini çıkaralım.

$$[NH_3] - [H_3O^+] = [CH_3COOH] - [OH^-]$$

Bu eşitlikte $[H_3O^+]$ dışında, diğerleri yerine ilgili denklemlerden bulunan değerler konulduğunda

bulunan değerler konulduğunda

$$\frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_b \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]$$

veya

$$\frac{K_a [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_b \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{su}} - \frac{K_{su}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ve denklemin her iki tarafını $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile çarptığımızda

$$K_a [\text{NH}_4^+] - [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_b \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{su}} - K_{su}$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki şekli alır.

$$K_b \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{su}} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a [\text{NH}_4^+] + K_{su}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (K_b [\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{su}) = K_a K_{su} [\text{NH}_4^+] + K_{su}^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{su} [\text{NH}_4^+] + K_{su}^2}{(K_b [\text{CH}_3\text{COO}^-] + K_{su})}}$$

Ele alınan tuz çözeltisi çok seyreltik değilse yani su ile tepkimesiyle anyon ve kationun derişimleri fazla değişmiyorsa denge derişimleri başlangıç derişimlerine eşit kabul edilebilir, bu durumda eşitlik aşağıda verildiği gibidir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{su} \cdot C + K_{su}^2}{K_b \cdot C + K_{su}}}$$

Genellikle K_{su} , $K_a K_{su} C$ ve $K_b C$ yanında ihmal edilebilir ve eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{su}}{K_b}} \quad (2.34)$$

ÖRNEK 2.22-

0,10 M NH_4HCOO çözeltisinin pH si nedir? $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Çözüm:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14} \cdot 1,77 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-5}}} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,50$$

2.10- Poliprotik Asitlerin Tuzları

Poliprotik asit tuzlarının çözeltilerinde H_3O^+ derişiminin hesaplanması için çözeltide oluşan bütün denge tepkimelerini düşünmemiz gerekir. Böyle bir çözeltideki pH hesaplarını belirlemek için örnek bir tuz çözeltilisini düşünelim. Tuzumuz NaHA veya Na_2HA genel formülüyle gösterilen bir tuz olsun. Önce NaHA tuzunun çözeltilisini ele alalım. Bilindiği gibi bütün sodyum tuzları kuvvetli elektrolittir.



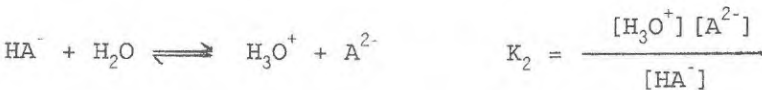
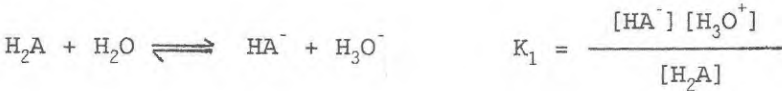
Bu tuzun başlangıç derişimi C M olsun. Bilindiği gibi oluşan Na^+ iyonu su ile etkileşmeyecek, fakat HA^- anyonu su ile tepkimeye girecektir. HA^- , bir yandan H_2A zayıf asitinin konjuge bazıdır. Diğer taraftan HA^- , proton içerdiğinden asit gibi davranarak suya proton verir ve A^{2-} konjuge bazını oluşturur.



NaHA tuzunun, NaOH kuvvetli bazıyla H_2A zayıf asitinin kısmi nötralleşmesi sonucu oluşan bir tuz olduğunu düşünelim.



H_2A zayıf asidi bir diprotik asit olduğuna göre iki basamakta iyonlaşır.



2-35 Eşitliğinin pay ve paydasını $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile çarparsak aşağıdaki ifadede gösterildiği gibi $K_{b2} = K_{su} / K_{a1}$ olduğu bulunur.

$$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-][H_3O^+]}{[HA^-][H_3O^+]} = \frac{K_{su}}{K_{a1}}$$

NaHA tuzunun çözeltisinde, hangi iyon, ve moleküllerin bulunduğunu düşünelim. Bunlar Na^+ , HA^- , H_2A , A^{2-} , H_3O^+ ve OH^- dir. Görüldüğü gibi çözeltide derişimi bulunacak 6 tane iyon ve molekül söz konusudur. Bu nedenle yine aynı sayıda eşitliğin bulunması gerekir. Bunlardan Na^+ iyonunun derişiminin NaHA tuzunun başlangıç derişimine eşit olduğu açıktır.

$$[Na^+] = C$$

Elimizde hidroliz, iyonlaşma ve suyun iyonlaşması ile ilişkili 3 eşitlik daha vardır. Problemi çözmemiz için 2 eşitlik daha gerekir. Bunlar kütle denge eşitliği ve yük denge eşitlikleridir. Kütle denge eşitliği (KD), başlangıçtaki madde derişimiyle çözeltideki maddelerin toplam derişimlerinin eşitliği düşünülerek yapılır. Burada C M NaHA ile başladığımızı göre, HA^- nin başlangıç derişimi C dir. Çözeltideki derişimler ise $[H_2A]$, $[A^{2-}]$ ve değişmeye uğramayan $[HA^-]$ derişiminden oluşur. Öyleyse;

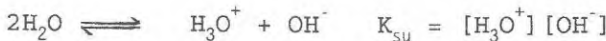
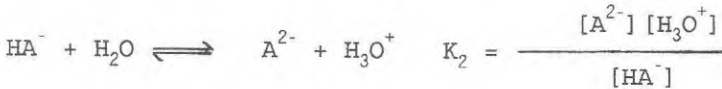
$$C = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}] \quad (2-37)$$

dir.

Yük denge eşitliği (Y.D), çözeltinin pozitif ve negatif iyonlar yönünden denkleği düşünülerek yazılır. Çözeltideki pozitif yüklü iyonlar Na^+ ve H_3O^+ dir. Eksi yüklü iyonlar ise A^{2-} , HA^- ve OH^- dir. Çözeltideki iyon denge eşitliği şu şekildedir.

$$[Na^+] + [H_3O^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-] \quad (2-38)$$

Şimdi bütün eşitlikleri yeniden yazalım.



$$K.D: \quad [Na^+] = [HA^-] + [H_2A] + [A^{2-}]$$

$$Y.D: \quad [Na^+] + [H_3O^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$$

K.D eşitliğini Y.D eşitliğinden çıkararak

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]$$

elde edilir. Bu denklemde gerekli olan $[\text{H}_2\text{A}]$ ve $[\text{A}^{2-}]$ derişimleri bulunur ve yerine konur.

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2 [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{su}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_1}$$

denklemin her iki tarafını $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile çarpalım.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_2[\text{HA}^-] + K_{su} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HA}^-]}{K_1}$$

Eşitliği yeniden düzenlersek

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]}{K_1}\right) = K_2 [\text{HA}^-] + K_{su}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [\text{HA}^-] + K_1 K_{su}}{K_1 + [\text{HA}^-]}}$$

olur ve buradan H_3O^+ derişimine geçilir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [\text{HA}^-] + K_1 K_{su}}{K_1 + [\text{HA}^-]}}$$

HA zayıf bir asit ve baz gibi davrandığına göre bundaki değişmenin başlangıç derişimi yanında fazla bir önem taşımadığını düşünerek, çözeltideki HA^- derişiminin, başlangıçtaki derişime eşit olduğunu yazabiliriz.

$$[HA^-] = C$$

Buna göre;

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C + K_1 K_{su}}{K_1 + C}} \quad (2-39)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik bazı durumlarda daha da basitleştirilebilir. Şöyleki eğer $K_1 \ll C$ ve $K_1 K_2 C \gg K_1 K_{su}$ ise eşitlik

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (2-39a)$$

şeklini alır.

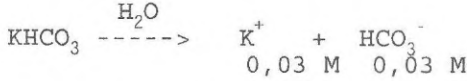
ÖRNEK 2.23-

Derişimi 0,03 M olan $KHCO_3$ çözeltisinin pH değeri nedir?

$$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}, K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11} \quad (25^\circ C).$$

Çözüm:

Çözeltide $KHCO_3$, %100 iyonlaşır.



HCO_3^- amfiprotik karakterde olduğundan hem iyonlaşması hem de hidrolizi söz konusudur. Çözeltideki H_3O^+ derişimi eşitlik 2-39 daki gibi hesaplanır.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11} \times 3,00 \cdot 10^{-2} + 4,45 \cdot 10^{-7} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{4,45 \cdot 10^{-7} + 3,00 \cdot 10^{-2}}}$$

Payda ikinci terim birincinin yanında, paydada birinci terim ikincinin yanında ihmal edilebilir.

$$[H_3O^+] = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \times 4,70 \cdot 10^{-11}} = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$pH = 8,34$$

ÖRNEK 2.24-

Derişimi $1,00 \cdot 10^{-2}$ M olan KHP, $HOOC_6H_4COOK$, için pH değeri nedir?
 $K_1 = 1,12 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 3,91 \cdot 10^{-6}$ ($25^\circ C$)

Çözüm:

Çözeltide KHP, %100 iyonlaşarak K^+ ve HP^- iyonlarına ayrılır. HP^- amfiprotik karakterdedir ve H_3O^+ derişimi 2.39 dan hesaplanır.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,12 \cdot 10^{-3} \times 3,91 \cdot 10^{-6} \times 1,00 \cdot 10^{-2} + 1,12 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{1,12 \cdot 10^{-3} + 1,00 \cdot 10^{-2}}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4,38 \cdot 10^{-11} + 1,12 \cdot 10^{-17}}{1,112 \cdot 10^{-2}}} = 6,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = 4,20$$

Görüldüğü gibi burada K_1K_{su} terimi K_1K_2C teriminden çok küçük olduğundan ihmal edilmekte, eşitlik kısaca

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C}{K_1+C}}$$

şekline dönüşmektedir.

ÖRNEK 2.25-

Derişimi 0,10 M olan $NaHSO_4$ çözeltisinin pH si nedir. $K_2=1,20 \cdot 10^{-2}$ ($25^\circ C$).

Çözüm:

$NaHSO_4$, %100 iyonlaşarak Na^+ ve HSO_4^- iyonlarına ayrılır. HSO_4^- , H_2SO_4 in konjuge bazı gibi görünmekte ise de, H_2SO_4 çok kuvvetli bir asit olduğundan, HSO_4^- ün hidroliz ile H_2SO_4 vermesi mümkün değildir. HSO_4^- , asidik bir iyonudur ve suda iyonlaşarak suyun hidronyum iyonu derişimini arttırır.



Başlangıç	: 0,1 M	0	0
Denge	: (0,1-x)M	xM	xM

$$K_2 = 1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0,10-x}$$

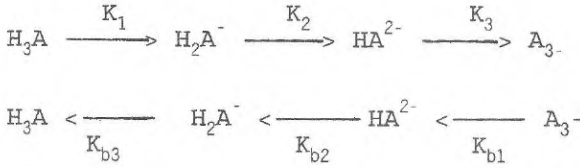
$$x^2 + 1,20 \cdot 10^{-2}x - 1,20 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{-1,20 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,44 \cdot 10^{-4} + 4,80 \cdot 10^{-3}}}{2}$$

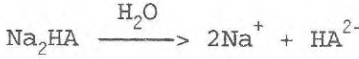
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,54$$

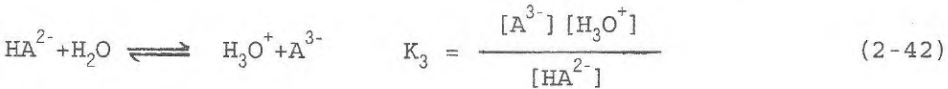
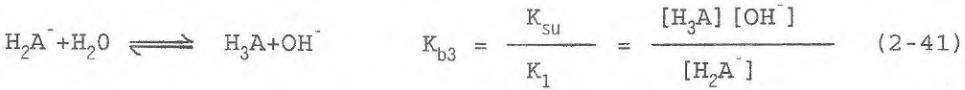
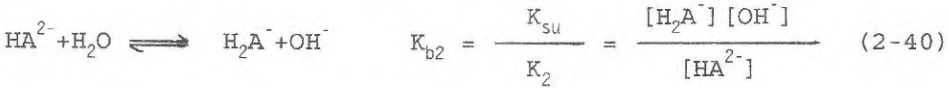
Şimdi de Na_2HA tipi bir tuzun çözeltisini düşünelim. Bilindiği gibi bu tuz, bir triprotik asidin tuzudur ve böyle bir asit genelde H_3A ile gösterilir. Bir H_3A asitinin iyonlaşma sırası ile bu aside ait iyonların hidroliz sırası ve K_b sabitleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu tuz, suda %100 iyonlaşarak Na^+ ve HA^{2-} iyonlarını verir.



Tuzun başlangıç derişimi C M olsun. Dolayısıyla HA^{2-} nin de başlangıç derişimi C M olur. Çözeltide HA^{2-} , hem hidroliz hem de iyonlaşma dengelerine girer.



$$\text{K.D: } 1/2 [\text{Na}^+] = C = [\text{HA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{H}_3\text{A}] + [\text{A}^{3-}]$$

$$\text{Y.D: } [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{HA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + 3[\text{A}^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

K.D eşitliğini 2 ile çarpıp Y.D eşitliğinden çıkarırsak aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$[H_3O^+] = [A^{3-}] - [H_2A^-] + [OH^-] - 2[H_3A]$$

$$[H_3O^+] + [H_2A^-] + 2[H_3A] = [A^{3-}] + [OH^-]$$

K_{b3} değeri, genellikle K_{b2} değerinden küçüktür. Dolayısıyla H_3A nın derişimi H_2A^- ve H_3O^+ derişimleri yanında ihmal edilebilir. Bu durumda denklem aşağıdaki şekli alır.

$$[H_3O^+] + [H_2A^-] = [A^{3-}] + [OH^-]$$

2-40 ve 2-42 eşitliklerini düşünerek H_2A^- ve A^{3-} derişimleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$[H_2A^-] = \frac{[HA^{2-}][H_3O^+]}{K_2}$$

$$[A^{3-}] = \frac{K_3[HA^{2-}]}{[H_3O^+]}$$

Bu değerleri yukardaki toplamda yerlerine koyalım.

$$[H_3O^+] + \frac{[H_3O^+][HA^{2-}]}{K_2} = \frac{K_3[HA^{2-}]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]}$$

Denklemin yeniden düzenlenmesi ile eşitlik şu hale gelir.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_2K_3[HA^{2-}] + K_2K_{su}}{K_2 + [HA^{2-}]}$$

HA^{2-} zayıf bir asit ve baz gibi davrandığına göre, bundaki değişimin başlangıç derişimi yanında fazla bir önem taşımadığını düşünerek HA^{2-} derişiminin, başlangıç derişimine eşit olduğunu yazabiliriz.

$$[HA^{2-}] = C$$

Buna göre eşitlik

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_2K_3C + K_2K_{su}}{K_2 + C}} \quad (2-43)$$

Eğer $K_2 \ll C$ ve $K_2K_{su} \ll K_2K_3C$ ise eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

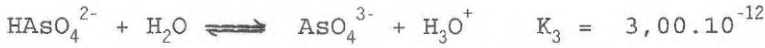
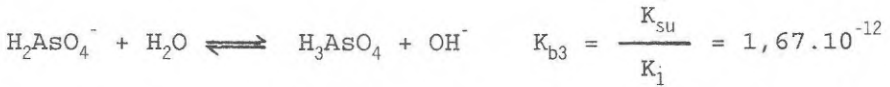
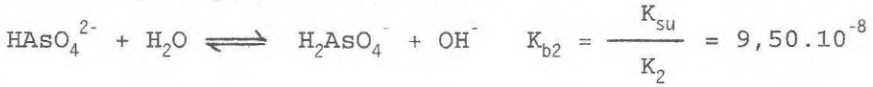
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_2 K_3} \quad (2-43a)$$

ÖRNEK 2.26-

0,04 M Na_2HASO_4 çözeltisinin pH değeri nedir? $K_1 = 6,00 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,00 \cdot 10^{-12}$ (25°C).

Çözüm:

Na_2HASO_4 , %100 iyonlarına ayrılarak Na^+ ve HASO_4^{2-} verir. HASO_4^{2-} suda aşağıdaki denge tepkimelerini verir.



2.43 eşitliği kullanılarak H_3O^+ derişimi hesaplanır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1,05 \cdot 10^{-7} \times 3,00 \cdot 10^{-12} \times 4,00 \cdot 10^{-2} + 1,05 \cdot 10^{-7} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7} + 4,00 \cdot 10^{-2}}}$$

Eşitlikte paydadaki birinci terim (K_2), ikinci terim yanında ihmal edilebilir. Dolayısıyla eşitlik

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 C + K_2 K_{su}}{C}}$$

haline gelir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1,05 \cdot 10^{-7} \times 3,00 \cdot 10^{-12} \times 4,00 \cdot 10^{-2} + 1,05 \cdot 10^{-7} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{4,00 \cdot 10^{-2}}}$$

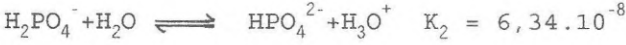
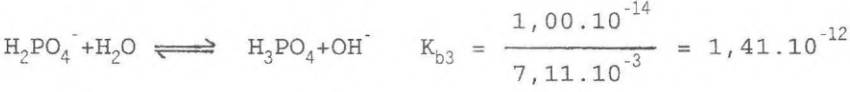
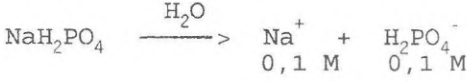
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,84 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,23$$

ÖRNEK 2.27-

Fosforik asitten elde edilen NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 tuzlarının 0,1 M lık çözeltilerini düşünelim. Bu çözeltilerin pH değerlerini hesaplayınız ve karşılaştırınız. $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,20 \cdot 10^{-13}$ (25°C).

Çözüm:

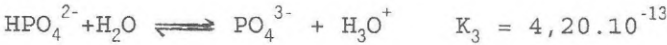
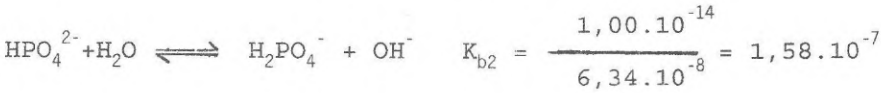
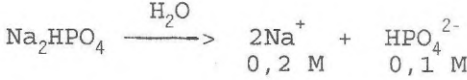


$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{7,11 \cdot 10^{-3} \times 6,34 \cdot 10^{-8} \times 1,00 \cdot 10^{-1} + 7,11 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{7,11 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-1}}}$$

eşitlikte paydaki 2.terim 1.terim yanında ihmal edilebilir ve eşitlik çözümlenir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,69$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6,34 \cdot 10^{-8} \times 4,20 \cdot 10^{-13} \times 1,00 \cdot 10^{-1} + 6,34 \cdot 10^{-8} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{6,34 \cdot 10^{-8} + 1,0 \cdot 10^{-1}}}$$

Yukarıdaki eşitlikte paydadaki 1. terim 2. terimin yanında ihmal edilir.

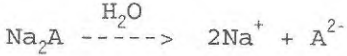
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,82 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,74$$

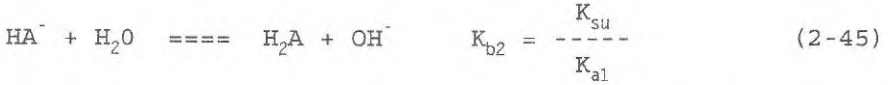
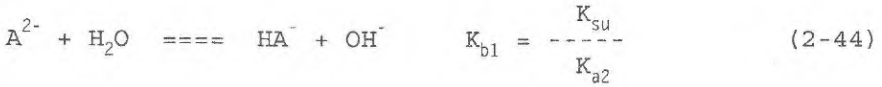
Görüldüğü gibi H_2PO_4^- iyonunda iyonlaşma etkisi, HPO_4^{2-} iyonunda ise hidroliz etkisi daha fazladır. Dolayısıyla NaH_2PO_4 çözeltisi

asidik, Na_2HPO_4 çözeltisi ise bazıktır.

Poliprotik asit tuzlarından yapısında hidrojen bulundurmayan Na_2A ve Na_3A türü tuzların çözeltilerini ele alalım. Böyle tuzların çözeltilerinde de birden fazla denge söz konusudur. Önce Na_2A türü bir tuz çözeltisindeki dengeleri inceleyelim ve pH, pOH değerlerini hesap edelim.



A^{2-} iyonu, HA^- nin konjuge bazı; HA^- ise H_2A zayıf asidinin konjuge bazıdır. Çözeltide 2 aşamalı hidroliz dengesi söz konusudur.

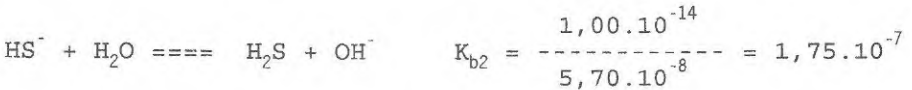
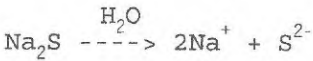


Görüldüğü gibi yine 2. denge sabiti 1. sinden küçüktür. Eğer $K_{b1}/K_{b2} \geq 10^3$ ise 1. denge düşünülerek pH, pOH hesabı yapılır. Na_3A tipi tuzlar içinde genelde 1. denge düşünülerek yapılan pH hesaplamaları yeterli doğruluktadır

ÖRNEK 2.28-

0,08 M Na_2S çözeltisinin pH ve pOH sini hesaplayınız. $K_1 = 5,70 \cdot 10^{-8}$
 $K_2 = 1,10 \cdot 10^{-15}$ (25°C).

Çözüm:



Görüldüğü gibi 2. dengenin etkisi 1. nin yanında ihmal edilebilir. Suyun iyonlaşmasının etkisini düşünmeye gerek yoktur.

II. aşama



Başlangıç :

(milimol)	4 (aşırı)	2 (sınırlayıcı)	
Tep.Son. (milimol)	2	0	2

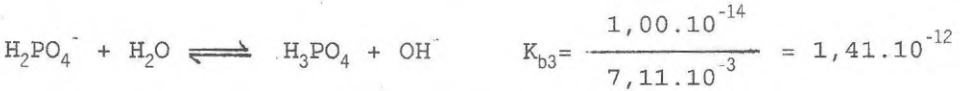
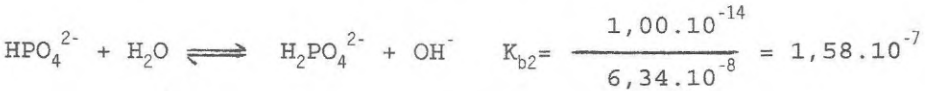
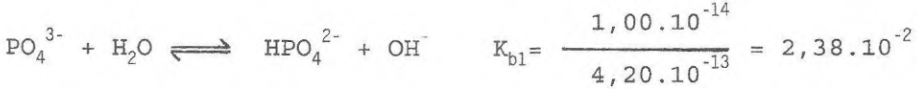
III. aşama



Başlangıç :

(milimol)	2	2	
Tep.Son. (milimol)	0	0	2

Görüldüğü gibi poliprotik asitin nötürleşme tepkimesini 3 aşamada gösterebiliriz. Her aşamada sınırlayıcı ve aşırı türlerin belirlenmesi, bizi sonuçta çözeltide hangi türün veya türlerin pH belirleyici olduğuna götürür. Burada yeteri kadar NaOH bulunduğundan H_3PO_4 ün bütün protonları nötürleştirilmiş ve ortamda pH belirleyici olarak PO_4^{3-} nin oluşmasını sağlamıştır. PO_4^{3-} iyonu hidroliz ile çözeltinin bazik olmasına neden olur.



K_{b1}/K_{b2} ve K_{b2}/K_{b3} 10^3 den büyük olduğundan pH sadece 1. denge tepkimesiyle belirlenir.

PO_4^{3-} ün çözeltide derişimi aşağıda verildiği şekilde bulunur.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{0,10 \times 20}{80} = 0,025 \text{ M}$$

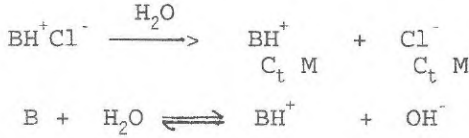
$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{C_t}{C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_t} \quad (2-46)$$

Benzer şekilde tek fonksiyonlu zayıf bir baz olan B ile bu bazın konjuge asiti olan BH^+ 'nin çözeltileri (BH^+Cl^- gibi) karıştırıldığında yine bir tampon çözelti elde edilebilir. Bu çözeltide bazın ve konjuge asitin derişimleri sırasıyla C_b ve C_t olsun. Böyle bir çözeltideki etkin denge, bazın iyonlaşma dengesidir.



Böyle bir tampon çözeltide ortamın pOH si şu şekilde hesaplanır. B bazı ile BHCl tuzunun çözeltisini düşünerek bu hesabı yapalım.



Başlangıç:	$C_b \text{ M}$	$C_t \text{ M}$	0
Denge :	$(C_b - x) \text{ M}$	$(C_t + x) \text{ M}$	$x \text{ M}$

Yukarıda belirtildiği gibi böyle bir çözeltinin tampon olarak düşünülebilmesi için başlangıç derişimleri ile denge derişimlerinin eşitliğini kabul etmemiz, diğer bir deyişle tampon koşullarının sağlanması gerekir. Bunun için de başlangıç derişimlerinin yüksek ve yaklaşık olarak birbirine eşit, bazın iyonlaşma denge sabitlerinin de 10^{-4} - 10^{-9} arasında olması istenir. Buna göre çözeltideki derişimler

$$[\text{B}] = C_b$$

$$[\text{BH}^+] = C_t$$

ve

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot C_t}{C_b}$$

olur ve buradan

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_t} \quad (2-47)$$

bulunur.

Tampon çözeltiler su ile seyreltildiğinde tampon koşulları sağlandığı sürece seyrelme etkisiyle pH değişimi göstermezler. Bunu basitçe şu şekilde ifade edebiliriz. Bir zayıf asit ve tuzunun oluşturduğu HA-NaA tampon çözeltisini düşünelim. Başlangıç derişimleri C_a ve C_t olsun.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_t}$$

ifadesinde C_a ve C_t yi mol/hacim olarak ifade edelim. Bu durumda

$$C_a = \frac{n_a}{V}$$

$$C_t = \frac{n_t}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{n_a/V}{n_t/V} = K_a \cdot \frac{n_a}{n_t} \quad (2-46a)$$

dir.

Görüldüğü gibi derişimlerin oranı yerine mollerin oranı alınabildiğinden V yi değiştirecek olan seyrelmenin pH üzerinde etkisi olmaz. Ancak bu durum seyrelmenin, tampon koşullarını değiştirmedığı sürece geçerlidir. Eğer sistemi çok seyreltirsek başlangıç derişimleri çok düşeceğinden iyonlaşma veya hidrolizle azalan miktar başlangıç yanında önemli bir konuma gelir ve ihmal edilemez.

ÖRNEK 2.30-

a) 1 mol laktik asit ve 1 mol sodyum laktat, bir miktar suda çözülüp, toplam hacim su ile 500 mL ye tamamlanıyor. Oluşan çözeltinin pH değeri nedir?

b) Çözelti su ile 1000 defa seyreltildiğinde pH değeri ne olur?
 $K_a = 1,40 \cdot 10^{-4}$ (25°C).

Çözüm:

a) Hazırlanan çözelti laktik asit, laktat tampon çözeltisidir. Başlangıç derişimleri

$$C_a = \frac{1}{0,500} = 2,00 \text{ M}$$

$$C_t = \frac{1}{0,500} = 2,00 \text{ M}$$



$$K_a = 1,40 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$C_a/K_a \gg 10^3$ olduğundan dengedeki derişimler başlangıç derişimlerine eşit olarak kabul edilebilir. Yani tampon koşulları sağlanır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,40 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2,00}{2,00} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

veya

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,40 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{1} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,40 \cdot 10^{-4} = 3,85$$

b) Çözeltinin 1000 defa seyreltilmesi demek bütün derişimlerin binde bir değerine inmesi demektir. Başlangıç derişimleri

$$C_a = \frac{2,00}{1000} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_t = \frac{2,00}{1000} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Bu durumda, $C_a/K_a = 14$ olduğuna göre iyonlaşma ile azalan miktar dikkate alınmalıdır ve bu şartlarda H_3O^+ derişimi şu şekilde hesaplanır.



Dengede: $(2,00 \cdot 10^{-3} - x)$ M x M $(2,00 \cdot 10^{-3} + x)$ M

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

$$1,40 \cdot 10^{-4} = \frac{x(2,00 \cdot 10^{-3} + x)}{2,00 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$x^2 + 2,14 \cdot 10^{-3}x - 2,80 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = \frac{-2,14 \cdot 10^{-3} + \sqrt{4,58 \cdot 10^{-6} + 1,12 \cdot 10^{-6}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,25 \cdot 10^{-4} = 3,90$$

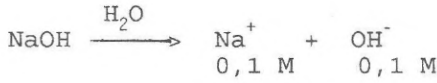
Bir tampon çözeltisine az miktarda asit veya baz ilavesi halinde eklenen asit, tampon çözeltinin bazı ile, baz ise tampon çözeltinin asitiyle tepkimeye girer, sonuçta asit/tuz oranı fazla değişmez ve pH değeri sabit kalır. Eklenen kuvvetli asit veya bazın tampon çözeltisinin pH sine etkisi tampon kapasitesi denilen bir özellik ile ifade edilir. İyi bir tampon çözelti, kapasitesi yüksek bir çözelti olarak belirlenir. Tampon kapasitesi, 1 litre tampon çözeltisinin pH(pOH) sini 1 birim değiştirmek için eklenmesi gereken kuvvetli asit veya bazın milimol sayısı olarak tanımlanır. İyi bir tampon (yüksek tampon kapasitesi), tamponu oluşturan türlerin derişimlerinin birbirine eşit ve mümkün olduğunca yüksek olması ile sağlanır.

ÖRNEK 2.31-

2.29 a da verilen laktik asit laktat tampon çözeltisinin 10 mL sine 0,1 M 1mL NaOH ilave ettiğimizde pH değişimi ne olur?

Çözüm:

ilave edilen NaOH, tampon çözeltideki laktik asit ile tepkimeye girer ve sonuçta çözeltideki laktik asit ve laktat derişimleri bir miktar değişir. Bu değişmeyi ve sonuçlarını inceleyelim.



Başlangıç:	10x2	1x0,1		10x2
(milimol)	20(aşırı)	0,1(sınırlı)		20
Tep.Son.				
(milimol)	19,9	0		20,1

Görüldüğü gibi tepkimedenden sonra çözelti yine laktik asit ve laktat içermektedir ve fakat derişimlerinde bir miktar değişme olmuştur. Yeni derişimler gözönüne alınarak tampon çözeltisinin pH si bulunur.

$$C_a = \frac{19,9}{11} = 1,81 \text{ M}$$

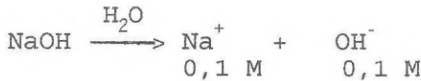
$$C_t = \frac{20,1}{11} = 1,83 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,40 \cdot 10^{-4} \times \frac{1,81}{1,83} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,38 \cdot 10^{-4} = 3,86$$

$$\Delta\text{pH} = 3,86 - 3,85 = 0,01$$

Eğer 1mL 0,1 M NaOH yi 10 mL suya koysa idik pH değişimi ne olurdu. Bunu inceleyelim.



Bu durumda sudaki OH⁻ derişimi ve pOH

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{11} = 9,10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 9,10 \cdot 10^{-3} = 2,04$$

$$\text{pH} = 11,96$$

Görüldüğü gibi suyun pH si 7 den 11,96 yükselmiştir ve fark

$$\Delta\text{pH} = 11,96 - 7,00 = 4,96 = 5$$

dir. Bu iki değerin karşılaştırılmasından da görüldüğü gibi tampon çözeltide pH değişimi önemsenmeyecek kadar azdır.

ÖRNEK 2.32-

0,06 M NaNO_2 ve 0,05 HNO_2 içeren bir çözeltinin 200 mL sine 1 mL 1 M HCl ekleniyor. pH değişimi ne olur? $K_a = 5,10 \cdot 10^{-4}$ (25°C)

Çözüm:

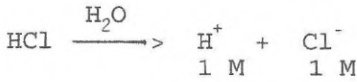
HCl eklenmesinden önce pH değerini bulmamız gerekir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_t}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,10 \cdot 10^{-4} \frac{0,05}{0,06} = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 4,25 \cdot 10^{-4} = 3,37$$

Bu tampon çözeltiye eklenen $\text{HCl}(\text{H}^+)$, tamponun konjuge bazı ile tepkimeye girer ve çözeltideki asit-baz derişimlerini değiştirir.



Başlangıç:	1x1	200x0,06	200x0,05
(milimol)	1	12	10
Tep.Son.			
(milimol)	0	11	11

Tepkimedan sonra çözeltide yine HNO_2 ve NO_2^- bulunmaktadır, derişimleri bir miktar değişmiştir. Yeni derişimlerle tampon çözeltinin pH sini bulalım.

$$C_a = \frac{11}{201} = 0,055 \text{ M}$$

$$C_t = \frac{11}{201} = 0,055 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_t} = 5,10 \cdot 10^{-4} \times \frac{0,055}{0,055} = 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,29$$

Problemde $C_t/K_a = 108$ olduğundan tampon koşulunun sağlanıp sağlanmadığını kontrol etmek için yaklaştırma yapmadan H_3O^+ derişimi ve pH yi hesaplayalım.

$$K_a = \frac{x(0,055+x)}{(0,055-x)} = 5,10 \cdot 10^{-4}$$

$$x^2 + 0,0555x - 0,281 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-5,55 \cdot 10^{-2} + \sqrt{3,08 \cdot 10^{-3} + 1,12 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,99 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,30$$

Görüldüğü gibi iki pH arasında hiç fark yoktur. Tampon koşullarının sağlandığı söylenebilir.

ÖRNEK 2.33-

0,1 M CH_3COOH ve 0,2 M NaCH_3COO içeren bir tampon çözeltinin kuvvetli bir asite (HCl) ve kuvvetli bir baza (KOH) karşı tampon kapasitesini hesaplayınız. $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$ (25°C) (Hacim değişmediği kabul edilecektir).

Çözüm:

Tanıma göre tampon kapasitesi 1 litre tampon çözeltinin pH sini 1 birim değiştiren kuvvetli asit veya bazın milimol sayısıdır. Tampon kapasitesinin hesaplanması için önce çözeltimizin pH değerinin bulunması gerekir.



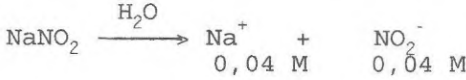
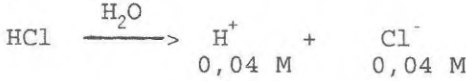
0,150 mol veya 150 milimoldür.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntem B de belirtildiği gibi, kuvvetli bir asitin zayıf bir bazla veya kuvvetli bir bazın zayıf bir asitle tepkimeye sokulmasına dayanır. Örneğin bir asetik asit-asetat tamponu hazırlamak istiyorsak asetik asit çözeltisini kısmen NaOH veya KOH ile nötralleştiririz. Aynı şekilde bir amonyak-amonyum klorür tamponu hazırlamak istiyorsak amonyak çözeltisini HCl ile kısmen tepkimeye sokarız. Hesaplamalar, bu tip hazırlanmış tampon çözeltiler için de A da belirtildiği gibi yapılır.

ÖRNEK 2.34-

50 mL 0,04 M HCl ile 75 mL 0,04 M NaNO₂ karıştırılıyor. Oluşan tampon çözeltinin pH değeri nedir? K_a = 5,10.10⁻⁴ (25°C)

Çözüm:



Başlangıç:	0,04x50	0,04x75	0
(milimol)	2 (sınır.)	3 (aşırı)	
Tep.Son. :			
(milimol)	0	1	2

Tepkimedden sonra derişimler

$$C_a = \frac{2}{125} = 0,016 \text{ M}$$

$$C_t = \frac{1}{125} = 0,008 \text{ M}$$

Bu durumda çözelti 0,016 M HNO₂ ve 0,008 M NO₂⁻ içeren bir tampon çözelti diye düşünülür ve

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,10.10^{-4} \times \frac{0,016}{0,008} = 1,02.10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,99$$

bulunur.

Ancak $C_a/K_a < 10^3$ olduğundan tampon koşulunun sağlandığı kabul edilmemelidir ve çözeltinin pH si yaklaştırma yapılmadan hesaplanmalıdır.

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{C_a - [H_3O^+]}{C_t + [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = x \text{ diyelim}$$

$$x = 5,10 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(0,016 - x)}{(0,008 + x)}$$

$$x^2 + 8,51 \cdot 10^{-3}x - 8,16 \cdot 10^{-6} = 0$$

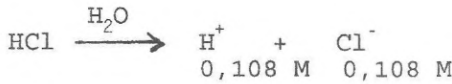
$$[H_3O^+] = x = 8,70 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$pH = 3,06$$

ÖRNEK 2.35-

0,108 M HCl ve 0,124 M etanolamin, $HOC_2H_4NH_2$, çözeltileri kullanılarak pH si 9,26 olan 600 mL tampon çözeltiyi nasıl hazırlarsınız? $K_b = 3,18 \cdot 10^{-5}$ ($25^\circ C$)

Çözüm:

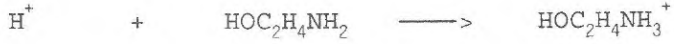


Bu tampon çözeltinin hazırlanması için HCl çözeltisi ile etanol amin çözeltisinin hesaplanacak hacimlerde karıştırılması gerekir. Böylece hazırlanacak çözeltinin pH değeri 9,26 olmalıdır. pH 9,26 demek

$$[H_3O^+] = 5,50 \cdot 10^{-10} \text{ M ve}$$

$$[OH^-] = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

demektir.



Başlangıç: $V_1 \times 0,108$ $V_2 \times 0,124$ 0
(milimol) (sınırlayıcı) (aşırı)

Tep.Son :
(milimol) 0 $V_2 \times 0,124 - V_1 \times 0,108$ $V_1 \times 0,108$

Tepkimededen sonra çözeltide bulunan etanolamin ve etanolamonyum iyonu çözeltinin pH sini belirler. O halde çözeltideki bu türlerin derişimlerini bulalım.

HCl çözeltisinden alınacak hacme x diyelim. Bu durumda etanolamin çözeltisinden alınacak hacim $600-x$ olacaktır. Derişimleri bulurken yukarıda verilen V_1 ve V_2 harflerini bu belirttiklerimizle değiştirerek kullanalım.

$$C_b = \frac{(600-x) \cdot 0,124 - x \cdot 0,108}{600} = \frac{74,4 - 0,232x}{600} \text{ M}$$

$$C_t = \frac{x \cdot 0,108}{600} \text{ M}$$

pH yi belirleyen denge tepkimesini düşünelim.



$$\text{Baş. : } \frac{74,4 - 0,232x}{600} \text{ M} \qquad \frac{x \cdot 0,108}{600} \text{ M} \qquad 0$$

$$\text{Den. : } \frac{(74,4 - 0,232x)}{600} - 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M} \qquad \frac{x \cdot 0,108}{600} + 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M} \qquad 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_b = 3,18 \cdot 10^{-5} = \frac{1,82 \cdot 10^{-5} \left[\frac{(x \cdot 0,108)}{600} + 1,82 \cdot 10^{-5} \right]}{\frac{74,4 - 0,232x}{600} - 1,82 \cdot 10^{-5}}$$

$$x = 253,0 \text{ mL}$$

Çözeltinin hazırlanması için 253 mL 0,108 M HCl çözeltisi ile 347 mL 0,124 M etanolamin çözeltilerinin karıştırılması gerekir.

ÖRNEK 2.36-

pH değeri 7,32 olan bir tampon çözeltinin 0,1 M H_3PO_4 ve 0,2 M NaOH dan hazırlanması isteniyor. Kullanacağımız çözeltilerden kaç ml almamız gerektiğini hesaplayınız. $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,20 \cdot 10^{-13}$ ($25^\circ C$).

Çözüm:

Burada H_3PO_4 poliprotik asiti ile NaOH'ın nötrleşme tepkimesinden yararlanarak tamponu hazırlayacağımızdan öncelikle tamponu oluşturan türleri belirlememiz gerekir. Bunun için H_3PO_4 ten kaç tür ve hangi pH değerlerinde tampon hazırlanacağını düşünelim.



Yukarıda belirtilen iyonlaşma aşamalarını düşünürsek iki bileşenli tampon sistemleri için pH değerleri aşağıdaki gibidir.

$H_3PO_4 - H_2PO_4^-$; bu tampon çözeltinin H_3O^+ derişimi yaklaşık olarak K_1 e eşittir ve bu durumda pH 2,15 olur.

$H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$; bu tampon çözeltinin H_3O^+ derişimi yaklaşık olarak K_2 ye eşittir ve bu durumda pH 7,2 olur.

$HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$; bu tampon çözeltinin H_3O^+ derişimi ise yaklaşık olarak K_3 e eşittir ve bu durumda pH 12,38 dir.

Problemde istenen pH değeri (7,32), sistemimizin $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ içermesi gerektiğini göstermektedir. Şimdi H_3PO_4 ün NaOH ile nötrleşme tepkimesini düşünerek bu tampon bileşimini oluşturmaya çalışalım.



Başlangıç: $V_1 \times 0,1$ $V_2 \times 0,2$ 0
(milimol) (sınırlayıcı) (aşırı)

Tep.Son. :
(milimol) 0 $V_2 \times 0,2 - V_1 \times 0,1$ $V_1 \times 0,1$



Başlangıç: $V_1 \times 0,1$ $V_2 \times 0,2 - V_1 \times 0,1$ 0
(milimol) (aşırı) (sınırlayıcı)

Tep.Son. :
(milimol) $V_1 \times 0,1 - (V_2 \times 0,2 - V_1 \times 0,1)$ 0 $V_2 \times 0,1 - V_1 \times 0,1$

Tepkimededen sonra oluşan H_2PO_4^- ve HPO_4^{2-} nin derişimlerini bulalım.

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{2xV_1 \times 0,1 - V_2 \times 0,2}{V_1 + V_2} \text{ M}$$

Bu ifadede $V_1 + V_2 = 500$ mL olduğuna göre $V_2 = 500 - V_1$ dir.

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0,4xV_1 - 100}{500} \text{ M}$$

Aynı şekilde HPO_4^{2-} derişimi de bulunur.

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{100 - 0,3V_1}{500} \text{ M}$$

Ortamın pH sinin 7,32 olması demek

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,80 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

demektir.



$$K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8} = \frac{4,8 \cdot 10^{-8} \cdot ((100 - 0,3xV_1) / 500)}{(0,4xV_1 - 100) / 500}$$

$$V_1 = 280,2 \text{ mL}$$

$$V_2 = 500 - 280,2 = 219,8 \text{ mL}$$

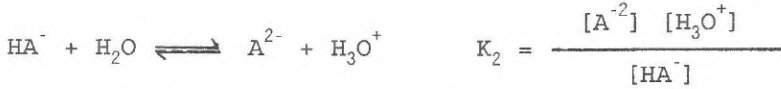
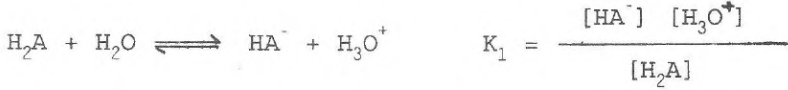
Öyleyse bu çözeltinin hazırlanması için 280,2 mL 0,1 M H_3PO_4 ve 219,8 mL 0,2 M NaOH çözeltilerinin karıştırılması gerekir.

2.12- Poliprotik Asit Çözeltilerinde Bileşimin pH ye Bağlı Olarak Değişimi

Poliprotik asitlerin çözeltilerinde birden fazla iyonlaşma tepkimesi bulunduğundan çözeltide birden fazla iyon ve molekül türünün bulunması beklenir. Her bir türün derişimi, pH ye bağlı olarak değişir. Bu nedenle poliprotik asit çözeltilerinin bileşimi genellikle bağıl derişimler ile (α değeri) ifade edilir. α , ele

alınan türün derişiminin, toplam derişime oranını gösterir.

Olayı iki protonlu bir asit, H_2A , çözeltilinde açıklamağa çalışalım. H_2A çözeltide iki aşamalı iyonlaşmaya uğrar.



H_2A nın başlangıç derişimi C_T olsun.

$$C_T = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

Türlerin bağıl derişimleri $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$, olarak aşağıda verildiği gibi gösterilebilir.

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C_T}$$

Bu ifadelerden de görüleceği gibi

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

dir.

K_1, K_2 iyonlaşma sabiti ifadelerini kullanarak $[HA^-]$ ve $[A^{2-}]$ derişimlerini, $[H_2A]$ ve $[H_3O^+]$ cinsinden ifade edelim ve bu gösterimleri C_T toplamında yerine koyarak α_0 değerini bulalım.

$$[HA^-] = \frac{K_1 \times [H_2A]}{[H_3O^+]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 \times [HA^-]}{[H_3O^+]} = \frac{K_1 \times K_2 \times [H_2A]}{[H_3O^+]^2}$$

$$C_T = [H_2A] + \frac{K_1 \times [H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \times K_2 \times [H_2A]}{[H_3O^+]^2}$$

$$C_T = [H_2A] \left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2} \right) = [H_2A] \left(\frac{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2} \right)$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_T} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 \times K_2}$$

Aynı işlemler α_1 ve α_2 için yapılır.

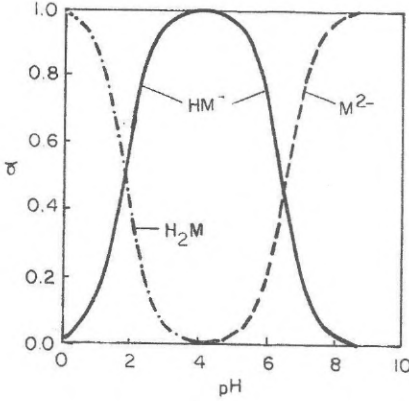
$$\alpha_1 = \frac{K_1 \times [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 \times K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1 [H_3O^+] + K_1 \times K_2}$$

Bütün ifadeler de paydanın aynı olduğuna dikkat ediniz, ancak α_0 da pay, paydanın ilk terimi, α_1 de pay, paydanın ikinci terimi, α_2 de ise pay, paydanın üçüncü terimi olarak görülür. α ifadelerini genelleştirip herhangi bir H_nA zayıf asidine uygulayabiliriz. Bu durumda paydaki ifade şu şekildedir.

$$[H_3O^+]^n + K_1 [H_3O^+]^{(n-1)} + \dots + K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

Benzer olarak polifonksiyonlu bazlar için de α değerleri bulunabilir, ancak bu durumda asit iyonlaşma sabitleri yerine, baz iyonlaşma sabitleri ve $[H_3O^+]$ yerine de $[OH^-]$ kullanılır. α değerleri, belli bir pH (veya pOH) da, başlangıç derişimi C_T ye bağımlı değildir. α ların pH ye bağılı olarak değişimi ve çözeltinin içindeki türlerin değişen pH deki görelî derişimleri grafikte de gösterilebilir. Şekil 2.1., maleik asit çözeltisinde türlerin pH ye bağılı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi H_2A (maleik asit), asidik bölgede, A^{2-} (maleat iyonu), bazik bölgede en yüksektir. HA^- (hidrojen maleat) ise pH 2-6 arasında en yüksek değerlerine ulaşmaktadır, bu da HA^- nin amfiprotik karakterini ifade eder.



Şekil 2.1 Maleik asit çözeltisinde türlerin pH ye bağlı olarak değişimi

ÖRNEK 2.37-

0,50 M CH_3COOH çözeltisinin 100,0 mL si katı $NaOH$ ile muamele edilip kısmen nötrleştirilerek pH si 5,5 olan bir çözelti elde ediliyor (hacim değişikliğinin olmadığı düşünülmemektedir). Sonuç çözeltideki asetat iyonlarının bağıl derişimini ve molar derişimini bulunuz. $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Çözüm:



tepkimesi gerçekleşmiştir. Çözeltinin pH sinin pK_a dolayında olması oluşan çözeltinin tampon çözelti olduğunu göstermektedir. Bu tampon çözeltinin bileşenlerinin derişimini bulalım.



Başlangıç:	100x0,5		
(milimol)	50	x	
Tep.Son. :			
(milimol)	50-x	0	x

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{3,16 \cdot 10^{-6} \cdot x/100}{(50-x)/100}$$

$$x = 42,43 \text{ mmol}$$

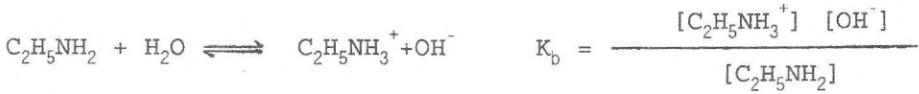
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{42,4 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0,424 \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{asetat}} = \alpha_1 = \frac{0,424}{0,5} = 0,848$$

ÖRNEK 2.38-

pH si 9,40 olan bir çözeltide etilamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, zayıf bazının oluşturduğu türlerin göreceli derişimlerini hesaplayınız.
 $K_b = 4,28 \cdot 10^{-4}$

Çözüm:



$$C_T = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]$$

$$C_T = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right)$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{C_T} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

$$\alpha_0 = \frac{1,00 \cdot 10^{-14} / 3,98 \cdot 10^{-10}}{4,28 \cdot 10^{-4} + 1,00 \cdot 10^{-14} / 3,98 \cdot 10^{-10}} = 0,055$$

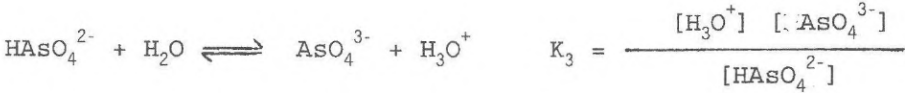
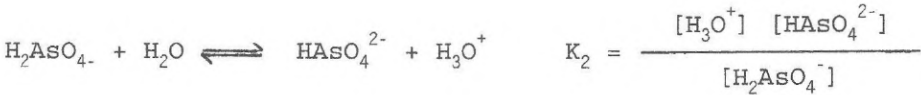
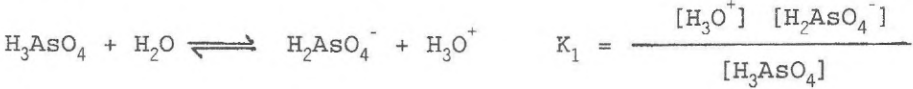
dir. Burada sadece iki tür bulunduğundan α_0 , 1 den çıkarılır.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{C_T} = 1 - 0,055 = 0,945$$

ÖRNEK 2.39-

pH si 4,20 olan arsenat çözeltisinin, toplam arsenat derişimi 0,042 M dir. Bu çözeltideki HASO_4^{2-} nin molar derişimi ve bağıl derişimi ne olur. $K_1 = 6,00 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,00 \cdot 10^{-12}$ (25°C).

Çözüm:



$$C_T = 0,042 \text{ M} = [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_4]$$

Burada HASO_4^{2-} nin derişimi sorulduğundan diğer türlerin derişimini, HASO_4^{2-} ve H_3O^+ cinsinden ifade etmemiz gerekir.

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{K_3 \times [\text{HASO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HASO}_4^{2-}]}{K_2}$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{K_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HASO}_4^{2-}]}{K_1 K_2}$$

$$0,042 = \frac{K_3 [\text{HASO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{HASO}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HASO}_4^{2-}]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HASO}_4^{2-}]}{K_1 K_2}$$

$$0,042 = [\text{HAsO}_4^{2-}] (1+600,95+6,32) = 607,27 [\text{HAsO}_4^{2-}]$$

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = 6,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha_3 = \frac{6,92 \cdot 10^{-5}}{4,2 \cdot 10^{-2}} = 1,65 \cdot 10^{-3}$$

Görüldüğü gibi düşük pH de HAsO_4^{2-} nin bağıl derişimi ihmal edilecek kadar azdır.

PROBLEMLER

- 2.1. 0,90 mg $Mg(OH)_2$ 100 mL suda çözüldüğünde doymun bir çözelti elde edilmektedir. Bu çözeltinin pH si nedir? $Mg(OH)_2$ (58,32).
- 2.2. $Ca(OH)_2$ nin çözünürlüğü 100 mL suda 185 mg dir. Bu çözeltinin pOH si nedir? $Ca(OH)_2$ (100,00).
- 2.3. 0,600 M NaOH kullanılarak pH si 12,00 olan 500 mL çözeltiyi nasıl hazırlarsınız?
- 2.4. Kanda ve kaslarda toplanan bir asit olan laktik asitin 0,0284 M lik sulu çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi 6,7 olarak bulunmuştur. Asitlik sabiti nedir?
- 2.5. pH si 2,60 olan benzoik asit çözeltisinden 200 mL hazırlamak için kaç gram benzoik asitin suda çözünmesi gerekir? $K_a=6,3 \cdot 10^{-5}$, C_6H_5COOH (122).
- 2.6. $1,00 \cdot 10^{-2}$ M HIO_3 ün pH değeri nedir? $K_a=1,7 \cdot 10^{-1}$
- 2.7. $1,00 \cdot 10^{-4}$ M $HOCl$ çözeltisinin pH si nedir? $K_a=3,0 \cdot 10^{-8}$
- 2.8. Karabiberde az miktarda bulunan bir baz olan piperidinin 114 mg ı 315 mL suda çözülmüştür. Çözeltinin pH ve pOH si nedir? $K_b=1,6 \cdot 10^{-3}$, $C_5H_{11}N$ (85).
- 2.9. 0,05 M HCl çözeltisindeki hidronyum iyonu derişimini a)aktiviteleri ihmal ederek b) aktiviteleri kullanarak hesaplayınız.
- 2.10. pH si 11,50 olan trimetilamin, $(CH_3)_3N$, çözeltisindeki türlerin derişimlerini bulunuz. $K_b=6,30 \cdot 10^{-5}$
- 2.11. Kinolin, koruyucu amaçla kullanılan zayıf bir bazdır. Suda $25^\circ C$ da çözünürlüğü, 0,60 g / 100 mL dir. Buna göre kinolinle doymun çözeltinin pH ve pOH si ne olur? $pK_b=9,5$, C_9H_7N (129).
- 2.12. 0,085 M kobalt(II) perklorat, $Co(ClO_4)_2$ çözeltisinin % hidrolizi ve pH si nedir? $K_a=5,0 \cdot 10^{-10}$
- 2.13. 0,10 M potasyum hipoyodit, KIO , çözeltisinin pH si nedir? $K_{HIO}=2,3 \cdot 10^{-11}$.
- 2.14. Derişimleri 0,05 M olan $H_2C_2O_4$, $NaHC_2O_4$ ve $Na_2C_2O_4$ çözeltileri veriliyor. Bu çözeltilerin pH değerlerini bulunuz ve sonuçları tartışınız. $K_1=5,36 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,42 \cdot 10^{-5}$
- 2.15. 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde pH yi ve türlerin derişimlerini bulunuz. $K_{a1}=7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2}=6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3}=4,2 \cdot 10^{-13}$.

BÖLÜM.3

ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖKTÜRME

3.1- Çözünürlük

Beklenildiği gibi maddelerin sudaki çözünürlükleri değişiktir. Yapıca suya benzeyen yani iyonik veya polar olan katıların suda çok çözünmesi, apolar olanların ise suda hemen hemen hiç çözünmemesi gerektiği düşünülebilir. Ancak gerçek şudur ki maddelerin çoğu az da olsa suda çözünür. Bir maddenin çözünürlüğü, suda doymun çözeltilisinin miktarıyla (mol veya ağırlık olarak) ifade edilir. Eğer bir katının çözünen miktarı az ise bu katıya az çözünen katı denir. Az çözünen bir katı örneğin $BaSO_4$ suyla temas ettirildiğinde katıdan bir kısım iyon ayrılır ve çözeltiliye geçer. Diğer taraftan çözeltilideki bir kısım iyonlarda katı haline dönüşebilir. Sonuçta katı ile çözeltili arasında bir dinamik denge kurulur. Oluşan çözeltiliye doymun çözeltili denir, verilen denge koşullarında çözücü içersinde maksimum miktarda çözünenin bulunduğu hali ifade eder. Böyle bir çözeltilideki katının derişimi de çözünürlüğü gösterir. Çözünürlük genellikle litrede mol veya 100 mL de gram olarak ifade edilir ve s ile gösterilir. Her denge tepkimesinde olduğu gibi, çözünürlük çözünen ve çözgenin özelliklerine ve sıcaklığa bağlıdır. Bazı katıların çözünürlüğü sıcaklıkla azalırken, pek çok katının çözünürlüğü sıcaklıkla artar, sıcaklıkla çözünürlüğü değişmeyen maddeler de vardır.

$SrCrO_4$ katısının sudaki çözünürlüğünü ele alalım.



Bu denge sistemine ilişkin termodinamik denge sabiti

$$K' = \frac{a_{Sr^{2+}} \times a_{CrO_4^{2-}}}{a_{SrCrO_4}} \quad (3-1)$$

dir. Saf katının derişimi (etkin derişim), sabit olduğundan a_{SrCrO_4} derişimi K' ile birleştirilerek

$$K^0 = K' a_{SrCrO_4} = a_{Sr^{2+}} \times a_{CrO_4^{2-}}$$

bağıntısı elde edilir. Burada $K_{\zeta\zeta}^0$ ye termodinamik çözünürlük çarpımı sabiti denir. Analitik çalışmalarda molar derişimler daha çok kullanıldığı için etkin derişimlerden molar derişime geçmekte yarar vardır.

$$a_{Sr^{2+}} = f_{Sr^{2+}} \times [Sr^{2+}]$$

$$a_{CrO_4^{2-}} = f_{CrO_4^{2-}} \times [CrO_4^{2-}]$$

olup

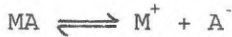
$$K_{\zeta\zeta}^0 = f_{Sr^{2+}} \times [Sr^{2+}] \times f_{CrO_4^{2-}} \times [CrO_4^{2-}]$$

dir. Bu bağıntı yeniden düzenlenerek

$$\frac{K_{\zeta\zeta}^0}{f_{Sr^{2+}} \cdot f_{CrO_4^{2-}}} = K_{\zeta\zeta} = [Sr^{2+}] [CrO_4^{2-}] \quad (3-2)$$

bağıntısı elde edilir. Burada $K_{\zeta\zeta}$ ye analitik çözünürlük çarpımı denir, aynen $K_{\zeta\zeta}^0$ de olduğu gibi sıcaklığa bağımlıdır.

Az çözünen ve +1, -1 yüklü iyonların oluşturduğu bir tuzu MA şeklinde gösterirsek, bu tuzun çözünme dengesi



olup, M^+ ve A^- suyla etkileşim göstermeyen iyonlar olduğunda

$$K_{\zeta\zeta} = [M^+] [A^-]$$

dir. Litredeki çözünürlük s mol MA ise çözeltide

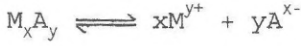
$$[M^+] = [A^-] = s \text{ M}$$

olur. O halde

$$K_{\zeta\zeta} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{\zeta\zeta}}$$

dır. Genel olarak M_xA_y türünde bir tuzun çözünürlüğü, kation ve anyon suyla etkileşim yapmayan iyonlar olduğunda,



$$K_{\text{çç}} = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

olduğu dikkate alınarak bulunur. Litrede çözünürlük s mol M_xA_y ise çözeltilerde

$$[M^{y+}] = xs$$

$$[A^{x-}] = ys$$

dir ve

$$K_{\text{çç}} = (xs)^x (ys)^y$$

olur.

$$K_{\text{çç}} = x^x y^y s^{x+y}$$

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{\text{çç}}}{x^x y^y}} \quad (3-3)$$

dir.

Şimdi $K_{\text{çç}}$ si verilen bazı tuzların çözünürlük değerleri veya çözünürlüğü verilen tuzların $K_{\text{çç}}$ değerlerinin bulunması ile ilgili örnekler üzerinde duralım.

ÖRNEK 3.1-

AgCl nin 25°C da çözünürlüğü $1,35 \cdot 10^{-5}$ mol/L dir. $K_{\text{çç}}$ nedir?

Çözüm:



$$s = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

olduğuna göre

$$K_{\text{çç}} = s^2 = (1,35 \cdot 10^{-5})^2 = 1,82 \cdot 10^{-10}$$

ÖRNEK 3.2-

SrCrO_4 ün 25°C da $K_{\text{çç}}$ değeri $3,60 \cdot 10^{-5}$ olduğuna göre 100 mL de kaç gram SrCrO_4 çözünür? SrCrO_4 (203,6)

Çözüm:



$$K_{\text{çç}} = 3,60 \cdot 10^{-5} = s^2$$

$$s = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Çözünürlük g/100 mL birimiyle verildiğine göre önce 100 mL deki mol sayısı, takiben gram miktarı bulunur.

$$\frac{6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mL}$$

$$6,00 \cdot 10^{-4} \times 203,6 = 0,122 \text{ g}$$

ÖRNEK 3.3-

CaF_2 nin 25°C da $K_{\text{çç}}$ değeri $3,90 \cdot 10^{-11}$ dir. Molar çözünürlüğünü, çözeltideki Ca^{2+} ve F^- derişimlerini bulunuz.

Çözüm:



$$K_{\text{çç}} = 3,90 \cdot 10^{-11} = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \frac{3,90 \cdot 10^{-11}}{4} = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = 2 \times 2,10 \cdot 10^{-4} = 4,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Şimdiye kadar katı bir maddenin çözeltideki iyonları ile oluşan dengesi ve buradan da çözünürlük değerleri üzerinde duruldu. Katı ile çözelti arasındaki denge, çözeltideki iyonlar temel alınarak da incelenebilir, bu durumda iyonların karıştırılması ile elde edilen bir çözeltide yeni bir katı fazın oluşma koşulları diğer bir deyimle çökmesi üzerinde durulmasında yarar vardır. Çünkü birçok analitik işlemlerde çözeltilerin karışımından çökeleğin oluşması söz konusudur. İyonların karışımında çökmenin olabilmesi için ilgili az çözünen tuzun iyon çarpımı değerinin, Q , $K_{\text{çç}}$ ye eşit ve/veya büyük olması gerekir. Burada Q ile $K_{\text{çç}}$ arasındaki ilişkiyi üç şekilde düşünmek mümkündür.

i) $Q < K_{çç}$ ise çözelti, iyonlar bakımından doymamıştır ve çökelme söz konusu değildir.

ii) $Q = K_{çç}$ ise çözelti, katı madde bakımından doygun ve dengededir.

iii) $Q > K_{çç}$ ise çözelti, iyonlar bakımından aşırı doygun ve az çözünen katı çöker. Çökme Q , $K_{çç}$ ye eşit oluncaya kadar devam eder.

ÖRNEK 3.4-

25,0 mL 0,1000 M $AgNO_3$, 35,0 mL 0,0500 M K_2CrO_4 çözeltisi ile karıştırılıyor. Ag_2CrO_4 çöker mi, inceleyiniz. $K_{çç} = 1,10 \cdot 10^{-12}$

Çözüm:

İki çözelti karıştırıldığına göre oluşan 60,0 mL lik çözeltide Ag^+ , NO_3^- , K^+ ve CrO_4^{2-} iyonları aşağıdaki derişimlerde bulunur.

$$[Ag^+] = [NO_3^-] = \frac{25,0 \times 0,1000}{60} = 0,0417 \text{ M}$$

$$[K^+] = \frac{2 \times 0,0500 \times 35,0}{60} = 0,0583 \text{ M}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0,0500 \times 35,0}{60} = 0,0292 \text{ M}$$

CrO_4^{2-} ve Ag^+ aynı çözeltide bir arada bulunduğuna göre aşağıdaki tepkime söz konusudur.



$$Q = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (0,0417)^2 (0,0292) = 5,08 \cdot 10^{-5}$$

$Q > K_{çç}$ olduğundan Ag_2CrO_4 çökecektir.

ÖRNEK 3.5-

$1,20 \cdot 10^{-4}$ M NaOH çözeltisi içinde $Cd(OH)_2$ çökmesini başlatmak için konulması gereken Cd^{2+} derişimi ne olmalıdır? $K_{çç} = 5,90 \cdot 10^{-15}$.

Çözüm:

$Cd(OH)_2$ katısının iyon çarpımının değeri $[Cd^{2+}] [OH^-]^2$ dir.

Öyleyse çökmenin başlaması için $Q > K_{çç}$ olmalıdır. Çözeltide OH^- derişimi bellidir ve NaOH derişimine eşittir.

$$[Cd^{2+}] (1,20 \cdot 10^{-4})^2 > 5,90 \cdot 10^{-15}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{5,90 \cdot 10^{-15}}{1,44 \cdot 10^{-8}} = 4,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

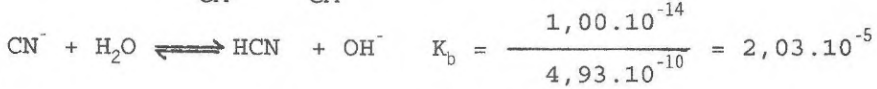
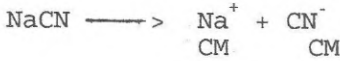
Demekki çözeltide Cd^{2+} derişimi $4,10 \cdot 10^{-7}$ mol/L yi aştığı andan itibaren $Cd(OH)_2$ çökmeye başlayacaktır.

ÖRNEK 3.6-

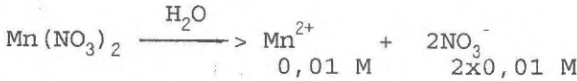
250 mL 0,01 M $Mn(NO_3)_2$ çözeltisine kaç gram NaCN ilave etmeliyiz ki $Mn(OH)_2$ çökmeye başlasın? $K_{çç} = 1,90 \cdot 10^{-13}$, $K_{HCN} = 4,93 \cdot 10^{-10}$.

Çözüm:

Bilindiği gibi NaCN, zayıf asidin (HCN), kuvvetli bazla (NaOH) oluşturduğu bir tuz olduğundan su ile etkileşim söz konusudur.



Etkileşim sonucu OH^- olduğundan Mn^{2+} nin $Mn(OH)_2$ şeklinde çökmesi mümkündür.



$$K_{çç} = [Mn^{2+}] [OH^-]^2$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{çç}}{[Mn^{2+}]} = \frac{1,90 \cdot 10^{-13}}{0,01} = 1,90 \cdot 10^{-11}$$

$$[OH^-] = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



Başlangıç: C M

Dengede : (C- $4,36 \cdot 10^{-6}$) M $4,36 \cdot 10^{-6}$ M $4,36 \cdot 10^{-6}$ M

$$2,03 \times 10^{-5} = \frac{(4,36 \cdot 10^{-6})^2}{C - 4,36 \cdot 10^{-6}}$$

$$C = 5,30 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Demekki 1 litre çözelti için $5,30 \cdot 10^{-6}$ mol NaCN ye gerek vardır. 250 mL için

$$\frac{5,30 \cdot 10^{-6}}{1000} \times 250 = 1,325 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

yani

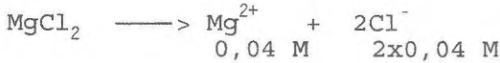
$$1,325 \cdot 10^{-6} \times 49 \times 1000 = 6,50 \cdot 10^{-2} \text{ mg NaCN}$$

gerekir.

ÖRNEK 3.7-

1 litre 0,04 M MgCl_2 ve 0,03 M NH_3 içeren bir çözeltiye kaç gram NH_4Cl eklemeyiz ki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökmesin? $K_{\text{çç}} = 1,80 \cdot 10^{-11}$, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Çözüm:

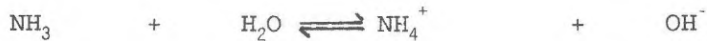


NH_3 , sudaki bazik iyonlaşma nedeniyle çözeltiye OH^- verdiği için $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nin çökmesi düşünülebilir. Ancak çözeltiye NH_3 ün konjuge asiti olan NH_4^+ ün eklenmesi çözeltideki OH^- derişimini azaltacağından, yeterli miktarda NH_4^+ tuzunun eklenmesi halinde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nin çökmesi önlenir. Bu durumda çözeltide Mg^{2+} ve NH_3 - NH_4^+ tampon sistemi bulunur. Şimdi 0,04 M Mg^{2+} yi çöktürecek olan OH^- derişimini bulalım.



$$K_{\text{çç}} = 1,80 \cdot 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0,04 [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$\begin{array}{l} \text{Başlan.:} \quad 0,03 \text{ M} \\ \text{Denge :} \quad (0,03 - 2,12 \cdot 10^{-5}) \text{ M} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{C} \\ (C + 2,12 \cdot 10^{-5}) \text{ M} \end{array} \quad \begin{array}{l} 0 \\ 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{Cx2,12 \cdot 10^{-5}}{0,03}$$

$$C = 0,025 \text{ mol/L}$$

Demek ki 1 litre çözeltiye 0,025 mol NH_4Cl yani $0,025 \times 53,5 = 1,34 \text{ g}$ NH_4Cl gerekecektir.

3.2- Çözünürlüğü Etkileyen Faktörler

Az çözünen bir tuzun çözünürlüğü çeşitli faktörlerin etkisiyle değişebilir. Bu faktörleri şu şekilde sıralayabiliriz.

- sıcaklık
- ortak iyon etkisi
- yabancı iyon etkisi
- pH
- kompleksleştirici etkisi

Burada sıcaklık etkisi üzerinde durulmayacak, diğerleri incelenecektir.

3.2.1- Ortak iyon etkisi

Az çözünen bir tuzun doymuş çözeltisine iyonlarından birini içeren bir tuz çözeltisinin eklenmesi az çözünen tuzun çözünürlüğünü değiştirir. Le Chatelier prensibine göre, çözünürlük ile oluşan iyonun fazlalaşması dengenin çökme yönüne kaymasına neden olacağından, çözünürlüğün azalması beklenir. Bu etkiye ortak iyon etkisi adı verilir. Genel olarak az çözünen bir tuzun çözünürlüğü ortak iyon etkisiyle azalır.

ÖRNEK 3.8-

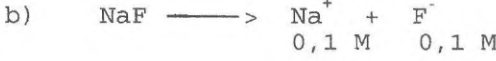
BaF_2 nin a) suda b) 0,1 M NaF içinde c) 0,4 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ deki molar çözünürlüğünü bulunuz. $K_{çç} = 1,70 \cdot 10^{-6}$ (problemde iyon şiddeti etkisi düşünülmeyecektir).

Çözüm:



$$K_{çç} = 1,70 \cdot 10^{-6} = 4s^3$$

$$s = \sqrt{\frac{1,70 \cdot 10^{-6}}{4}} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

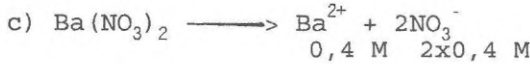


Çözeltide F^- derişimi $(2s+0,1)$ M dir, ancak $K_{\text{çç}}$ nin küçük olması nedeniyle $2s$ değeri, $0,1$ in yanında ihmal edilebilir.

$$K_{\text{çç}} = 1,70 \cdot 10^{-6} = s(0,1)^2 = 10^{-2} s$$

$$s = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi s değeri $7,52 \cdot 10^{-3}$ M den $1,70 \cdot 10^{-4}$ M ye yani $1/45$ ine inmiştir.



Çözeltide Ba^{2+} derişimi $(s+0,4)$ M dir, ancak $K_{\text{çç}}$ nin küçük olması nedeniyle $0,4$ yanında s ihmal edilir.

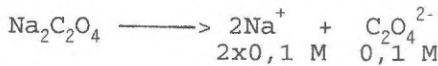
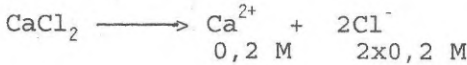
$$K_{\text{çç}} = 1,70 \cdot 10^{-6} = 0,4 (2s)^2 = 1,6 s^2$$

$$s = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol BaF}_2/\text{L}$$

ÖRNEK 3.9-

10 mL $0,2$ M CaCl_2 , 10 mL $0,1$ M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisine katılıyor. Sonuç çözeltideki Ca^{2+} ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ derişimleri nedir? $K_{\text{çç}} = 2,60 \cdot 10^{-9}$ (problemden iyon şiddeti etkisi düşünölmeyecektir).

Çözüm:



Bu iki çözelti karıştırıldığında az çözünen bir tuz olan CaC_2O_4 ün çökmesi gerekir.



Başlangıç:	10x0,2	10x0,1
(mmol)	2(aşırı)	1(sınır.)
Tep.Son. :		
(mmol)	1	0

Çökelmeden sonra çözeltide $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{k})$ ile Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- ve CaC_2O_4 ün çözünmesinden oluşan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Ca^{2+} bulunmaktadır. Problem az çözünen bir tuz ve ona ait iyonlardan birinin aşırı olarak bulunduğu (ortak iyon etkisi) problemine dönüşmüştür. Şimdi CaC_2O_4 ün çözünme dengesini düşünelim.



Çözeltide :

$$[\text{Ca}^{2+}] = s + \frac{1}{20} = s + 0,05 = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s$$

olduğundan

$$K_{\text{çç}} = 2,6 \cdot 10^{-9} = 0,05 s$$

$$s = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

dir. Öyleyse

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,05 + 5,2 \cdot 10^{-8} = 0,05 \text{ M}$$

dir.

3.2.2- Yabancı iyon etkisi

Az çözünen tuzun iyonlarından hiç birini içermeyen bir tuzun, az çözünen maddenin çözeltisine eklenmesi halinde çözünürlük değişir. Ancak buradaki değişme, iyonların molar derişimlerinin aktivitelerinden (yani etkin derişimlerinden) farklı hale gelmesi nedeniyledir. Diğer bir deyişle yabancı iyonun etkisi çözeltinin iyon şiddetini değıştirmesidir. Farklı iyonun az çözünen bir tuzun çözeltisine eklenmesi, etkin derişimi değıştirdiğinden termodinamik çözünürlük çarpımı sabiti artık çözünürlük hesabında doğrudan doğruya kullanılamaz. Yeni bir çözünürlük çarpımı sabiti hesaplamamız gerekir. Termodinamik çözünürlük çarpımı, iyonların aktiflik katsayıları çarpımına bölünerek bu yeni değıer bulunur. $K_{\text{çç}}$, yani analitik çözünürlük çarpımı

$$K_{\zeta\zeta} = \frac{K_{\zeta\zeta}^0}{\text{Aktiflik sabitleri çarpımı}} \quad (3-4)$$

dir. Örneğin $Mg_3(PO_4)_2$ için

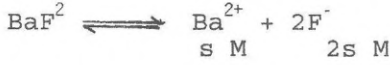
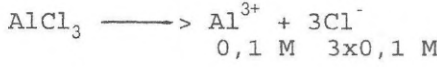
$$K_{\zeta\zeta} = \frac{K_{\zeta\zeta}^0}{f_{Mg^{2+}}^3 \cdot f_{PO_4^{3-}}^2}$$

dir.

ÖRNEK 3.10-

BaF_2 nin 0,1 M $AlCl_3$ çözeltisindeki çözünürlüğü nedir? $K_{\zeta\zeta}=1,70 \cdot 10^{-6}$.

Çözüm:



Çözeltide Al^{3+} , Cl^- , Ba^{2+} ve F^- bulunmaktadır. Ancak BaF_2 nin çözünmesiyle oluşan Ba^{2+} ve F^- derişimleri çok az olduğundan iyon şiddeti hesaplarında yer almaz.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_x Z^2 = \frac{1}{2} (0,1 \times 3^2 + 3 \times 0,1 \times 1^2) = 0,60$$

$$-\log f_{\text{baryum}} = \frac{0,5085 \times 2^2 \times \sqrt{0,60}}{1 + 0,3281 \times 5 \times \sqrt{0,60}} = 0,69$$

$$f_{\text{baryum}} = 0,20$$

$$-\log f_{\text{florür}} = \frac{0,5085 \times 1^2 \times \sqrt{0,60}}{1 + 0,3281 \times 3,5 \times \sqrt{0,60}} = 0,21$$

$$f_{\text{florür}} = 0,62$$

$$K_{\zeta\zeta} = \frac{K_{\zeta\zeta}^0}{f_{Ba^{2+}} \cdot (f_{F^-})^2} = \frac{1,70 \cdot 10^{-6}}{0,20 \times (0,62)^2} = 2,21 \cdot 10^{-5}$$

Bundan sonra çözünürlük, daha önce anlatıldığı şekilde hesaplanır.

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = s(2s)^2 = 2,21 \cdot 10^{-5}$$

$$s = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Bu değer BaF_2 için sudaki çözünürlük değeri olan $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ile karşılaştırıldığında çözünürlüğün yabancı iyon etkisiyle arttığını söyleyebiliriz.

ÖRNEK 3.11-

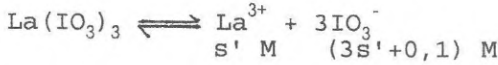
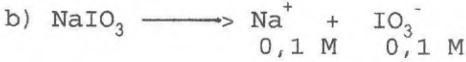
$\text{La}(\text{IO}_3)_3$ ün a) suda b) 0,1 M NaIO_3 çözeltisinde c) 0,1 M MgCl_2 çözeltisindeki molar çözünürlüklerini hesaplayınız ve karşılaştırınız. İyodatın suyla etkileşmediğini kabul ediniz. $K_{\text{çç}} = 6,20 \cdot 10^{-12}$.

Çözüm:



$$K_{\text{çç}} = s(3s)^3 = 27s^4 = 6,20 \cdot 10^{-12}$$

$$s = 6,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \text{La}(\text{IO}_3)_3/\text{L}$$



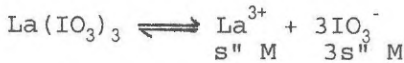
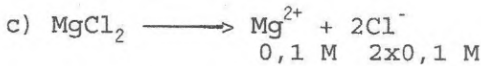
$$K_{\text{çç}} = s'(3s'+0,1)^3 = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

$3s'$, 0,1 yanında ihmal edilebilir, bu durumda;

$$s' (0,1)^3 = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

$$s' = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

dir.



Çözeltide 0,1 M Mg^{2+} , 0,2 M Cl^- , s'' M La^{3+} ve $3s''$ M IO_3^- bulunmaktadır. Çözeltinin iyon şiddetinin belirlenmesinde değeri küçük olan La^{3+} ve IO_3^- derişimlerini düşünmeye gerek yoktur.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_x Z^2 = \frac{1}{2} (0,1 \times 2^2 + 0,2 \times 1^2) = \frac{0,6}{2} = 0,30$$

$$-\log f_{\text{lantan}} = \frac{0,5085 \times 3^2 \times \sqrt{0,30}}{1 + 0,3281 \times 9 \times \sqrt{0,30}} = 0,959$$

$$f_{\text{La}} = 0,11$$

$$-\log f_{\text{iyodat}} = \frac{0,5085 \times 1^2 \times \sqrt{0,30}}{1 + 0,3281 \times 4 \times \sqrt{0,30}} = 0,162$$

$$f_{\text{IO}} = 0,69$$

$$K_{\text{çç}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-12}}{0,11 (0,69)^3} = 1,72 \cdot 10^{-10}$$

$$1,72 \cdot 10^{-10} = 27 (s'')^4$$

$$s'' = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ ün sudaki çözünürlüğü, NaIO_3 deki çözünürlükten fazla, MgCl_2 deki çözünürlükten azdır. Yani ortak iyon, çözünürlüğü azaltmakta; yabancı iyon ise çözünürlüğü artırmaktadır.

3.3- Asidik ve Bazik Karakterdeki Tuzların Çözünürlüğü

Eğer az çözünen tuzun iyonlarından biri su ile etkileşime giriyorsa (hidroliz oluyorsa), çözünürlük, çözeltinin pH (veya pOH) sinin değişiminden etkilenir. Bu etkileşme, belli ve sabit bir pH si olan diğer bir deyimle tamponlanmış çözeltilerde, tamponlanmamış olandakinden farklıdır. Dolayısıyla konuyu pH si sabit çözeltilerdeki çözünürlük ve pH si sabit olmayan çözeltilerdeki çözünürlük olarak iki ayrı başlık altında incelemekte yarar vardır.

3.3.1- Sabit pH de çözünürlük

Az çözünen, +1 ve -1 yüklü iyonların oluşturduğu bir tuzu MA şeklinde gösterelim. Çözünme dengesi



dir. A^- iyonu bir zayıf asit olan HA asidinin konjuge bazı olduğundan hidroliz olur.



Çözeltide MA'nın çözünmesi sonucu oluşan M^+ , A^- ve hidroliz sonucu oluşan HA ve OH^- bulunmaktadır. Çözünürlükle ilgili 4 farklı türün bulunmasına karşılık yukarıda 2 eşitlik yazılmıştır. Çözeltinin pH değeri sabit olduğuna göre H_3O^+ derişimi, dolayısıyla OH^- derişimi de bellidir. Problemi çözebilmemiz için bir eşitliğe daha gerek vardır ki bu da kütle dengesi eşitliğidir. Kütle dengesi eşitliğini, molar çözünürlük ve oluşan iyonların derişimleriyle ilgili olarak şu şekilde yazabiliriz.

$$s = [M^+] = [A^-] + [HA]$$

Şimdi bu eşitliklerden yararlanarak s yi bulmaya çalışalım. Önce hidroliz denge sabiti ifadesinden [HA] yı elde edelim.

$$[HA] = \frac{K_{su}}{K_a} \cdot \frac{[A^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{su}}{K_a} \cdot \frac{[A^-]}{K_{su}} \cdot [H_3O^+] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{K_a}$$

Bu değeri kütle dengesi ifadesinde yerine koyalım

$$s = [M^+] = [A^-] + \frac{[A^-][H_3O^+]}{K_a} = [A^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$[M^+] = s$$

ve

$$[A^-] = \frac{s}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)}$$

dır. M^+ ve A^- derişimlerini çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine koyarsak;

$$K_{çç} = (s) \left(\frac{s}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} \right) = \frac{s^2}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

olur, yani

$$s = \sqrt{K_{çç} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)}$$

eşitliği bulunur.

ÖRNEK 3.12-

pH değeri 4,20 olan bir çözeltide kaç gram AgNO_2 çözünür?

$$K_a = 5,10 \cdot 10^{-4}, K_{çç} = 1,20 \cdot 10^{-4}.$$

Çözüm:



$$\text{pH} = 4,20, [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,40 \cdot 10^{-5} \text{ M demektir.}$$

$$s = 1,20 \cdot 10^{-4} \left(1 + \frac{6,40 \cdot 10^{-5}}{5,10 \cdot 10^{-4}} \right)$$

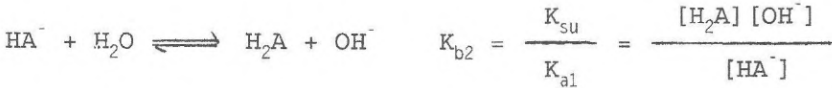
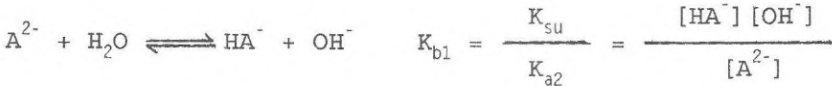
$$s = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

1 litre çözeltide $1,16 \cdot 10^{-2}$ mol, yani $1,16 \cdot 10^{-2} \times 153,8 = 1,784$ g AgNO_2 çözünür.

Az çözünen ve +2 , -2 yüklü iyonların oluşturduğu bir tuzu MA şeklinde gösterelim.



dir. A^{2-} , HA^- amfiprotik türün konjuge bazı, HA^- ise H_2A zayıf asidinin konjuge bazı olduğuna göre 2 aşamalı hidroliz dengesi düşünülebilir.



$$s = [\text{M}^{2+}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]$$

$$K_{su} = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Bütün eşitlikler kullanılarak çözünürlük bulunur.

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_{su}}{K_{a2}} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{su}}{K_{a2}} \frac{[\text{A}^{2-}]}{K_{su}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_{\text{su}}}{K_{a1}} \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{su}}}{K_{a1}} \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} \cdot K_{\text{su}}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}}$$

$$s = [\text{M}^{2+}] = [\text{A}^{2-}] + \frac{[\text{A}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}}$$

$$s = [\text{M}^{2+}] = [\text{A}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$[\text{M}^{2+}] = s$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{s}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

olup

$$K_{\text{çç}} = s \cdot \frac{s}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

$$s = \sqrt{K_{\text{çç}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

ÖRNEK 3.13-

PbS nin 0,1 M HCl deki molar çözünürlüğü nedir? $K_{\text{çç}} = 7,00 \cdot 10^{-28}$,
 $K_1 = 5,70 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1,20 \cdot 10^{-15}$.

Çözüm:

0,1 M HCl nin pH si 1 dir. Yani problem pH si 1 olan bir çözeltide PbS nin çözünürlüğünün bulunması problemidir.

$$s = \sqrt{7,00 \cdot 10^{-28} \left(1 + \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{1,20 \cdot 10^{-15}} + \frac{(1,0 \cdot 10^{-1})^2}{5,70 \cdot 10^{-8} \times 1,20 \cdot 10^{-15}}\right)}$$

$$s = \sqrt{7 \cdot 10^{-28} (1 + 8,33 \cdot 10^{13} + 1,46 \cdot 10^{20})}$$

$$s = 3,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Az çözünen ve +1 ile -2 yüklü iyonların oluşturduğu M_2A tipi bir tuzun çözünürlüğünü düşünelim.



dir. Bir önceki örnekte olduğu gibi 2 aşamalı hidroliz söz konusudur.



$$s = \frac{1}{2} [M^+] = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

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

Bu eşitlikleri kullanarak s yi bulalım.

$$s = \frac{1}{2} [M^+] = [A^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$[M^+] = 2s$$

$$[A^{2-}] = \frac{s}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

$$K_{\text{çç}} = (2s)^2 \cdot \frac{s}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}\right)}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{çç}}}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}\right)}$$

ÖRNEK 3.14-

1 M NaCH_3COO ve 1 M CH_3COOH içeren bir çözeltide kaç gram Ag_2CO_3 çözünür. $K_{\text{çç}} = 8,00 \cdot 10^{-12}$, $K_{\text{asetik asit}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11}$.

Çözüm:

Önce çözeltinin H_3O^+ derişimini bulalım. Çözelti tampon çözelti olup, H_3O^+ derişimi

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} = 1,76 \cdot 10^{-5} \times \frac{1}{1} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

dir.

$$s = \sqrt[3]{\frac{8,00 \cdot 10^{-12}}{4} \left(1 + \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{4,70 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,76 \cdot 10^{-5})^2}{4,70 \cdot 10^{-11} \times 4,45 \cdot 10^{-5}}\right)}$$

$$s = \sqrt[3]{2,0 \cdot 10^{-12} (1 + 0,37 \cdot 10^6 + 0,148 \cdot 10^6)}$$

$$s = 3,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

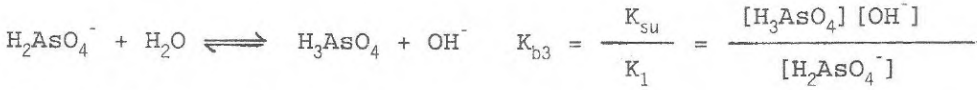
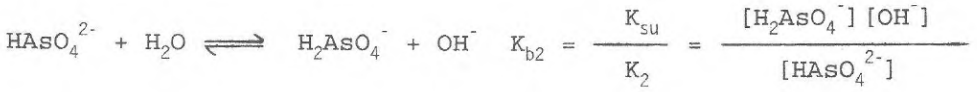
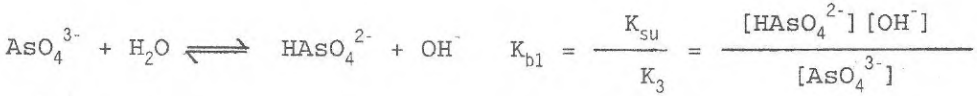
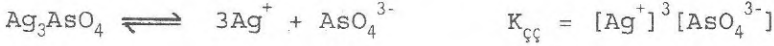
Çözünürlük litrede 0,031 mol veya $275,6 \times 0,031 = 8,54$ gram olur.

ÖRNEK 3.15-

Arsenat iyonunun analizinde, Ag_3AsO_4 çökeleğinin oluşumu önemli bir rol oynar. Ag_3AsO_4 ün H_3O^+ derişimi $2,0 \cdot 10^{-3}$ M olan bir çözeltideki çözünürlüğünü bulunuz. $K_{\text{çç}} = 1,00 \cdot 10^{-22}$, $K_1 = 6,00 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,00 \cdot 10^{-12}$.

Çözüm:

Görüldüğü gibi Ag_3AsO_4 , Ag^+ ile AsO_4^{3-} iyonlarının oluşturduğu az çözünen bir tuzdur. AsO_4^{3-} , HASO_4^{2-} nin konjuge bazı, HASO_4^{2-} , H_2AsO_4^- nin konjuge bazı, H_2AsO_4^- ise H_3AsO_4 ün konjuge bazıdır. Dolayısıyla 3 aşamalı bir hidroliz dengesi söz konusudur. Şimdi çözeltideki dengeleri düşünerek problemi çözelim.



$$K_{\text{su}} = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$s = \frac{1}{3} [\text{Ag}^+] = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$$

Değişimleri, $[\text{AsO}_4^{3-}]$ ve $[\text{H}_3\text{O}^+]$ cinsinden ifade edelim.

$$[\text{HASO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{su}}}{K_3} \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{K_{\text{su}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3}$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{K_{\text{su}}}{K_2} \frac{[\text{HASO}_4^{2-}]}{K_{\text{su}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{AsO}_4^{3-}]}{K_2 K_3}$$

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{K_{\text{su}}}{K_1} \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{K_{\text{su}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]}{K_1 K_2 K_3}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3s$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{s}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \right)}$$

$$K_{\text{çç}} = (3s)^3 \left(\frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}} \right)$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{çç}}}{27} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \right)}$$

$$s = \sqrt[4]{\frac{1,0 \cdot 10^{-22}}{27} \left(1 + \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{3,0 \cdot 10^{-12}} + \frac{4,0 \cdot 10^{-6}}{3,15 \cdot 10^{-19}} + \frac{8,0 \cdot 10^{-9}}{1,89 \cdot 10^{-21}} \right)}$$

$$s = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3.3.2- Tamponlanmamış çözeltilerde çözünürlük

Böyle bir çözeltide az çözünen bir tuzun çözünürlüğü yine çözeltideki bütün dengeler düşünülerek bulunur. Az çözünen +1 ve -1 yüklü iyonların oluşturduğu MA türü bir tuzun çözünürlüğünü inceleyelim.



A^- , zayıf asit HA'nın konjuge bazı olduğuna göre hidroliz olur.



Çözünürlük, s, kation ve anyona göre iki şekilde ifade edilir.

$$s = [\text{M}^+] = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

Çözeltide M^+ , HA, A^- , H_3O^+ ve OH^- bulunmaktadır. Problemi çözümlenmemiz için suyun iyonlaşma dengesi, ayrıca yük dengesi eşitliğini de yazmamız gerekir.

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

$$[M^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

A^- , hidroliz olduğunda OH^- verdiği göre çözelti baziktir ve $[H_3O^+]$, $[M^+]$ yanında ihmal edilebilir.

$$[M^+] = [A^-] + [OH^-]$$

ve

$$[HA] = [OH^-]$$

olduğu görülür. Şimdi $[HA]$ yı bulalım.

$$\frac{K_{su}}{K_a} = \frac{[HA]^2}{[A^-]}$$

$$[HA]^2 = \frac{[A^-] K_{su}}{K_a}$$

$$[HA] = \sqrt{\frac{K_{su}}{K_a} [A^-]}$$

HA, yük dengesi eşitliğinde yerine konursa,

$$[M^+] = \sqrt{\frac{K_{su}}{K_a} [A^-]} + [A^-]$$

olduğu görülür.

$$[A^-] = \frac{K_{çç}}{[M^+]}$$

olduğundan

$$[M^+] = \sqrt{\frac{K_{su}}{K_a} \frac{K_{çç}}{[M^+]}} + \frac{K_{çç}}{[M^+]}$$

$$[M^+]^2 = \sqrt{\frac{(M^+) K_{su} K_{\zeta\zeta}}{K_a}} + K_{\zeta\zeta}$$

$$[M^+]^2 - \sqrt{\frac{K_{su} K_{\zeta\zeta}}{K_a}} [M^+]^{1/2} - K_{\zeta\zeta} = 0$$

eşitliği elde edilir, bu eşitliğin çözümü için sistematik yaklaştırma yöntemi kullanılabilir. Denklemden kareköklü terim ihmal edilirse

$$[M^+]^2 = K_{\zeta\zeta}$$

$$[M^+] = \sqrt{K_{\zeta\zeta}}$$

dir.

Bu değer 2. terimde yerine konularak çözüm tekrarlandığında $[M^+]$ için yeni bir değer elde edilir. Bu değer tekrar ikinci terimde yerine konularak işlem tekrarlandığında son elde edilen değer bir evvelkinin aynı ise sonuca varılmış demektir ve çözünürlük s , M^+ derişimine eşit olduğundan çözünürlük değeri elde edilmiş olur.

ÖRNEK 3.16-

$AgCH_3COO$ için $K_{\zeta\zeta} = 2,00 \cdot 10^{-3}$ tür. Çözünürlüğü asetatın hidrolizini düşünerek ve bir de hidrolizini göz önüne almadan hesaplayınız. $K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Çözüm:



$$[Ag^+]^2 - \left(\frac{1,00 \cdot 10^{-14} \times 2,0 \cdot 10^{-3}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} [Ag^+]^{1/2} - 2,00 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[Ag^+]^2 - \sqrt{1,136 \cdot 10^{-12}} [Ag^+]^{1/2} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[Ag^+]^2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ag^+] = 4,47 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Ag^+]^2 - \sqrt{1,136 \cdot 10^{-12}} (4,47 \cdot 10^{-2})^{1/2} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[Ag^+]^2 - 2,25 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[Ag^+]^2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ag^+] = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

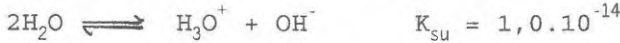
Görüldüğü gibi $AgCH_3COO$ nın çözünürlüğü oldukça fazla olduğundan asetatın hidrolizi molar çözünürlüğü etkilememektedir. Bu durum bulunan ilk değer in ikinci aşamada bulunan değere eşit olmasından da açıkça görülmektedir.

Az çözünen ve A^{2-} ile M^{2+} iyonlarından oluşan MA tuzunun çözünürlüğüne hidrolizin etkisini inceleyelim. Bu durumda da M^+A^- tuzunun çözünürlüğünde düşünülen aşamalar ele alınarak çözünürlük hesaplanır. Eşitlik yukarıda verilen eşitliğin benzeridir.

$$[M^{2+}]^2 - \frac{K_{su} K_{çç}}{K_2} [M^{2+}]^{1/2} - K_{çç} = 0$$

Burada kullanılan asitlik sabitinin K_2 olduğuna dikkat ediniz. Bu genellemeyi $BaCO_3$ örneği ile açıklayalım. Bu bileşik için

$$K_{çç} = 5,10 \cdot 10^{-9}, K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}, K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11} \text{ dir.}$$



Kütle dengesi eşitliği:

$$s = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

Yük dengesi eşitliği:

$$2[Ba^{2+}] + [H_3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

Bütün bu eşitliklerin çözümüyle çözünürlük elde edilir. Ancak hidroliz denge sabitlerine bakarak bazı yaklaşımlar yapabiliriz. Şöyleki H_2CO_3 derişimi, CO_3^{2-} ve HCO_3^- derişimlerinden çok küçüktür. Çözelti bazik olduğundan Ba^{2+} derişimi, H_3O^+ derişiminden çok büyüktür. Bunlar dikkate alınarak kütle dengesi ve yük dengesi eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$s = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

$$2[\text{Ba}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

1. eşitliğin iki katını 2. eşitlikten çıkarırsak

$$0 = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-]$$

Yani

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$$

dir. Bu eşitliği 1. hidroliz denge ifadesinde yerine koyarsak

$$2,13 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

olur ve buradan

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-4} [\text{CO}_3^{2-}]} = 1,46 \cdot 10^{-2} [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}$$

bulunur. Bu değeri kütle dengesi eşitliğinde yerine koyarsak

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + 1,46 \cdot 10^{-2} [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}$$

olur. Çözünürlük çarpımı ifadesinden

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{5,10 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

değeri elde edilir ve bu değer bir önceki eşitlikte yerine konursa

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{5,10 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ba}^{2+}]} + 1,46 \cdot 10^{-2} \times \left(\frac{5,10 \cdot 10^{-9}}{[\text{Ba}^{2+}]} \right)^{1/2}$$

dir. Her iki tarafı $[\text{Ba}^{2+}]$ ile çarpıp eşitliği düzenleyelim.

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,1 \cdot 10^{-9} + 1,04 \cdot 10^{-6} [\text{Ba}^{2+}]^{1/2}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - 1,04 \cdot 10^{-6} [\text{Ba}^{2+}]^{1/2} - 5,1 \cdot 10^{-9} = 0$$

Sistemantik yaklaştırma yöntemi uygulanarak Ba^{2+} derişimi, dolayısıyla s bulunur.

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 5,10 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 7,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - 1,04 \cdot 10^{-6} (7,14 \cdot 10^{-5})^{1/2} - 5,1 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 1,39 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - (1,04 \cdot 10^{-6}) (1,18 \cdot 10^{-4})^{1/2} - 5,1 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 - 1,13 \cdot 10^{-8} - 5,1 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 1,64 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

İşlemi tekrarlırsak bundan sonraki değer $1,30 \cdot 10^{-4}$ ve daha sonraki değer yine $1,30 \cdot 10^{-4}$ olarak bulunur, yani

$$s = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

dir.

BaCO_3 ün çözünürlüğünü hidrolizi düşünmeden hesaplırsak

$$s = \sqrt{5,10 \cdot 10^{-9}} = 7,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

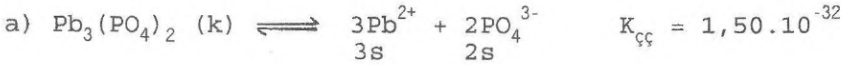
dir. İki değer karşılaştırıldığında çözünürlüğün CO_3^{2-} nin bazik etkisiyle yaklaşık 2 kat artmış olduğu görülür.

ÖRNEK 3.17-

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ katısının sudaki çözünürlüğünü a) fosfatın hidrolizini düşünmeden b) fosfatın hidrolizini de düşünerek hesaplayınız.

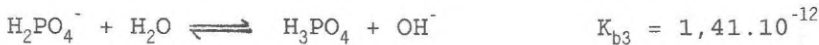
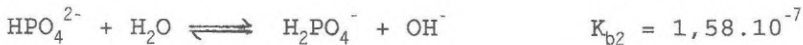
$$K_{\text{çç}} = 1,50 \cdot 10^{-32}, K_{b1} = 2,40 \cdot 10^{-2}, K_{b2} = 1,58 \cdot 10^{-7}, K_{b3} = 1,41 \cdot 10^{-12}$$

Çözüm:



$$K_{\text{çç}} = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5 = 1,50 \cdot 10^{-32}$$

$$s = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$



$$s = \frac{1}{3} [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2} ([\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}])$$

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]$$

Çözelti bazik olduğundan $[\text{Pb}^{2+}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ ve $[\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ve $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ dır. Bu yaklaşımlar düşünülerek kütle dengesi ve yük dengesi eşitlikleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$s = \frac{1}{3} [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2} ([\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}])$$

$$2[\text{Pb}^{2+}] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Kütle dengesi eşitliğini 6 ile çarpıp yük dengesinden çıkarırsak sonuçta

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$$

olur. Bu eşitlik ilk hidroliz dengesinde yerine konursa

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 2,40 \cdot 10^{-2}$$

veya

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,155 [\text{PO}_4^{3-}]^{1/2}$$

dir. Bu değeri çözünürlük ifadesinde yerine koyarsak

$$s = \frac{1}{3} [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2} (0,155 [\text{PO}_4^{3-}]^{1/2} + [\text{PO}_4^{3-}])$$

$$\frac{2}{3} [\text{Pb}^{2+}] = 0,155 [\text{PO}_4^{3-}]^{1/2} + [\text{PO}_4^{3-}]$$

bulunur. Çözünürlük çarpımı ifadesinden

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \left(\frac{K_{\zeta\zeta}}{[\text{Pb}^{2+}]^3} \right)^{1/2}$$

elde edilir. Bu değer çözünürlük ifadesinde yerine konulursa

$$\frac{2}{3} [\text{Pb}^{2+}] = 0,155 \left(\frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Pb}^{2+}]^3} \right)^{1/4} + \left(\frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Pb}^{2+}]^3} \right)^{1/2}$$

$$\frac{2}{3} [\text{Pb}^{2+}] = 0,155 \frac{(1,5 \cdot 10^{-32})^{1/4}}{[\text{Pb}^{2+}]^{3/4}} + \frac{(1,5 \cdot 10^{-32})^{1/2}}{[\text{Pb}^{2+}]^{3/2}}$$

olur. Eşitliğin her iki tarafını $[\text{Pb}^{2+}]^{3/2}$ ile çarpıp yeniden düzenleyelim.

$$\frac{2}{3} [\text{Pb}^{2+}]^{5/2} = 1,72 \cdot 10^{-8} [\text{Pb}^{2+}]^{3/4} + 1,23 \cdot 10^{-16}$$

olur. Denklemin her iki tarafını $3/2$ ile çarparsak

$$[\text{Pb}^{2+}]^{5/2} - 2,58 \cdot 10^{-8} [\text{Pb}^{2+}]^{3/4} - 1,85 \cdot 10^{-16} = 0$$

eşitliği elde edilir. Yine sistematik yaklaştırma yöntemi uygulanarak ve daima 2. terim ihmal edilerek çözünürlük bulunur.

$$[\text{Pb}^{2+}]^{5/2} = 1,85 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]^5 = 3,42 \cdot 10^{-32}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5,10 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$s = \frac{1}{3} [\text{Pb}^{2+}] = 1,70 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

olur. Görüldüğü gibi PO_4^{3-} ün bazik hidrolizi çözünürlüğü fazla etkilememektedir. Bunun nedeni çözünürlük çarpımının çok küçük olmasıdır.

Tamponlanmamış bir çözeltide bazik iyonun etkisini düşünmeden önce çözünürlük hesabını yapmakta yarar vardır. Eğer bazik iyonun derişimi 10^{-7} veya daha az çıkıyorsa iyonun su ile etkileşiminin suyun pH sini fazla değiştirmediği düşünülebilir ve pH 7 olarak ele alınabilir ve çözünürlük hesabı pH si 7 olan çözeltideki gibi yapılır.

ÖRNEK 3.18-

HgS ün sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}} = 4,0 \cdot 10^{-53}$
 $K_1 = 5,70 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1,20 \cdot 10^{-15}$

Çözüm:



S^{2-} nin bazik etkisini ihmal edersek çözünürlük

$$s = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-53}} = 6,32 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

dir. Eğer S^{2-} ün bazik etkisini düşünürsek bu etki sonucu meydana gelecek olan OH^- derişimi çok küçük olacaktır. Bu kadar küçük derişimdeki OH^- nin, suyun ayrışmasından oluşan $[\text{OH}^-]$ yanında ihmal edileceği açıktır. Dolayısıyla çözeltinin pH sinin sabit ve suyun pH si değerinde olduğu düşünülebilir ve problem, sabit pH değerinde çözünürlük probleminde döner ve çözünürlük, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ yerine $1,00 \cdot 10^{-7}$ mol/L alınarak bulunur.

$$s = K_{\text{çç}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

$$s = 4,0 \cdot 10^{-53} \left(1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{1,20 \cdot 10^{-15}} + \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{6,84 \cdot 10^{-23}} \right)$$

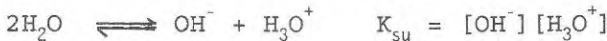
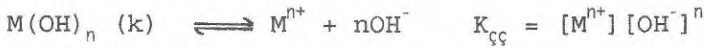
$$s = 4,0 \cdot 10^{-53} (0,83 \cdot 10^8 + 1,46 \cdot 10^8)$$

$$s = 9,57 \cdot 10^{-23} \text{ mol/L}$$

Verilen herhangi bir çözünürlük probleminde önce bazik etki düşünülmeden çözünürlük hesabı yapılmalı, sonuçta elde edilen değer, suyun oluşturduğu OH^- derişimleri düzeyinde ise bazik etki düşünülmesi, çok küçükse bazik etki yine düşünülmesi, ancak pH nin suyun pH si değerinde sabit olduğu varsayılmalıdır.

3.3.3- Metal hidroksitlerin sudaki çözünürlüğü

Metal hidroksitler suda çözüldüğünde metal iyonları ve hidroksit iyonları verirler.



Görüldüğü gibi bu tür çözeltilerde çözünürlük hesabı için her iki dengeyi de düşünmemiz gerekir. Problem üç ayrı durum için incelenir.

a) Metal hidroksitin çözünürlüğü yeterince fazla ise çözünme ile oluşan OH^- derişimi 10^{-7} mol/L den çok fazladır ve suyun etkisi düşünülmez.

b) Metal hidroksitin çözünürlüğü orta değerde ve çözünme ile oluşan OH^- derişimi 10^{-7} mol/L dolayında ise hem çözünme, hem de suyun iyonlaşma dengesini birlikte ele almamız gerekir.

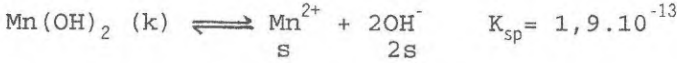
c) Metal hidroksitin çözünürlüğü çok azsa ve $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ mol/L ise çözeltinin OH^- derişiminin sabit ve 10^{-7} mol/L olduğu düşünülebilir.

Bu üç ayrı tür ile ilgili çözünme problemlerini ele alalım.

ÖRNEK 3.19-

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ in sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}} = 1,9 \cdot 10^{-13}$

Çözüm:



Önce sudan gelen OH^- derişimini düşünmeden çözünürlüğü hesaplayınız.

$$K_{\text{çç}} = \text{s}(2\text{s})^2 = 4\text{s}^3 = 1,9 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{s}^3 = 47,5 \cdot 10^{-15}$$

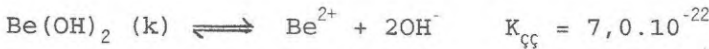
$$\text{s} = 3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi çözünürlük $1 \cdot 10^{-7}$ den büyüktür, dolayısıyla sudan gelen OH^- derişimini önemsemeyiz.

ÖRNEK 3.20-

$\text{Be}(\text{OH})_2$ nin sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}} = 7,0 \cdot 10^{-22}$

Çözüm:

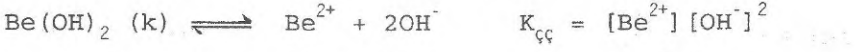


$$K_{\text{çç}} = (2\text{s})^2 \text{s} = 4\text{s}^3 = 7 \cdot 10^{-22}$$

$$\text{s} = 5,59 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi çözünürlük sudan gelen $[\text{OH}^-]$ değerine yani 10^{-7} değerine yakındır. Öyleyse çözünürlük ve suyun iyonlaşma

dengelerini birlikte düşünmemiz gerekir.



Çözümü yapabilmemiz için yük dengesi eşitliğini yazmamız gerekir.

$$2[\text{Be}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Çözünürlük denge sabiti ifadesinden Be^{2+} derişimi ve suyun iyonlaşma ifadesinden de H_3O^+ derişimi, $[\text{OH}^-]$ cinsinden ifade edilir ve kütle dengesinde yerine konursa

$$2 \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{\text{su}}}{[\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-]$$

$$\frac{2 \times 7,0 \cdot 10^{-22}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = [\text{OH}^-]$$

eşitliği bulunur. Eşitliğin her iki tarafını $[\text{OH}^-]^2$ ile çarparsak

$$[\text{OH}^-]^3 = 1,4 \cdot 10^{-21} + 1,00 \cdot 10^{-14} [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]^3 - 1,0 \cdot 10^{-14} [\text{OH}^-] - 1,4 \cdot 10^{-21} = 0$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte OH^- derişimini elde etmek için sistematik yaklaşırma yöntemini kullanmamız gerekir.

$$[\text{OH}^-]^3 = 1,4 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,12 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]^3 - 1,0 \cdot 10^{-14} \times 1,12 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-21} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 2,52 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]^3 - 1,0 \cdot 10^{-14} \times 1,35 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-21} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 2,75 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,40 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]^3 - 1,0 \cdot 10^{-14} \times 1,4 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-21} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 2,8 \cdot 10^{-21}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,40 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Bulunan bu değeri $K_{\text{çç}}$ ifadesinde yerine koyarak çözünürlüğü yani Be^{2+} derişimini bulalım.

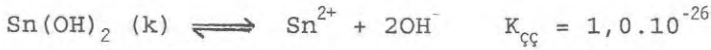
$$s = [\text{Be}^{2+}] = \frac{7,0 \cdot 10^{-22}}{(1,4 \cdot 10^{-7})^2} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi suyun etkisini düşünmeden bulunan değer, düşünülerek bulunandan biraz daha büyüktür.

ÖRNEK 3.21-

$\text{Sn}(\text{OH})_2$ nin sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$

Çözüm:



$$K_{\text{çç}} = s(2s)^2 = 4s^3 = 1,0 \cdot 10^{-26}$$

$$s^3 = 2,5 \cdot 10^{-27}$$

$$s = 1,36 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi çözünürlük 10^{-7} mol/L değerinden küçüktür, dolayısıyla suyun OH^- derişiminin çözünme, ile değişmediği düşünülebilir ve dengede $[\text{OH}^-]$ yerine $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L alınır, böylece çözünürlük hesap edilir.

$$s = [\text{Sn}^{2+}] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-26}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi suyun OH^- derişimi düşünülmeden hesaplanan çözünürlük, daha sonra bulunan gerçek çözünürlükten oldukça büyüktür.

3.4- Kompleksleşmenin Çözünürlüğe Etkisi

Az çözünen bir tuzun çözünürlüğü çözeltide metal iyonuyla kompleks verebilecek iyon veya moleküllerin bulunması halinde önemli derecede değişir. Genellikle beklenen, çözünürlüğün kompleksleşme ile artmasıdır. Metal iyonları ile komplekse giren iyon veya moleküllere ligand adı verilir, bir iyon veya molekülün ligand alabilmesi için kullanabileceği en az bir çift ortaklanmamış elektronu bulunması gerekir. Analizlerde en çok rastlanan kompleksleştiriciler su, amonyak ve halojenürlerdir.

Kompleksleşme ile çözünürlüğün değişmesi olayı 2 grup halinde incelenebilir.

1- Farklı iyon veya molekülle kompleks oluşumunun çözünürlüğe etkisi.

2- Az çözünen bileşiğin kendi iyonuyla kompleksleşmesinin çözünürlüğe etkisi.

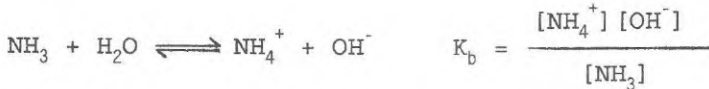
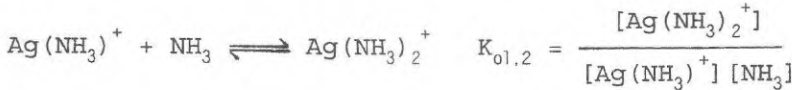
Farklı bir iyon veya molekülle kompleks oluşturmanın etkisi çözünürlüğü artırma şeklindedir. Le Chatelier prensibine göre çözünme dengesi kompleksleşme sonucu çözünme yönüne kayar. Bir örnekle bu olayı açıklayalım.

ÖRNEK 3.22-

AgCl nin $0,02$ M NH_3 çözeltisindeki çözünürlüğü nedir? $K_{çç} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $K_{ol,1} (\text{AgNH}_3^+) = 2,0 \cdot 10^3$, $K_{ol,2} (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 6,9 \cdot 10^3$

Çözüm:

Çözeltideki bütün dengeleri yazalım.



Ag^+ iyonu NH_3 molekülü ile önce $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, bu da NH_3 ile $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleksini oluşturur. Komplekslerin oluşumu ile ilişkili denge sabitleri $K_{ol,1}$ ve $K_{ol,2}$ olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi bu sabitler oldukça büyük değerdedir, bu da komplekslerin özellikle $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleksinin, çok dayanıklı olduğu göstermektedir.

$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

NH_3 için

kütle dengesi eşitliği:

$$0,02 = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+]$$

yük dengesi eşitliği:

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

NH_3 ün iyonlaşma dengesinde görüldüğü gibi

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

dir.

Denge sabitlerini karşılaştırdığımızda ise aşağıdaki yaklaştırmaları yapabiliriz.

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \gg [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \text{ ve } [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{NH}_4^+] \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \text{ ve } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \text{ ve } [\text{NH}_3]$$

Bu yaklaştırmalar göz önüne alınırsa eşitlik aşağıdaki gibi yeniden düzenlenir. Çözünürlük ve amonyağın kütle dengesi şöyle yazılabilir.

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$0,02 = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

buradan;

$$0,02 = [\text{NH}_3] + 2[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{NH}_3] = 0,02 - 2[\text{Cl}^-]$$

eşitliği elde edilir.

$K_{ol,1}$ ve $K_{ol,2}$ taraf tarafa çarpılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$K_{ol,1} \cdot K_{ol,2} = 1,38 \cdot 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}$$

Bu eşitlik yukarıdaki düzenlemeler düşünülerek yeniden yazılırsa;

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{1,8 \cdot 10^{-10} [\text{Cl}^-]} = 1,38 \cdot 10^7 (0,02 - 2[\text{Cl}^-])^2$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]^2}{(0,02 - 2[\text{Cl}^-])^2} = 1,38 \cdot 10^7 \times 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,48 \cdot 10^{-3}$$

Her iki tarafın karekökü alındığında s bulunur.

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{0,02 - 2[\text{Cl}^-]} = 4,98 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,0996 \cdot 10^{-2} - 9,96 \cdot 10^{-2} [\text{Cl}^-]$$

$$s = [\text{Cl}^-] = 9,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Eğer AgCl, NH₃ kompleksi halinde çözünmeseydi çözünürlük 1,34 · 10⁻⁵ mol/L olacaktı.

Az çözünen bileşiğin kendi iyonuyla kompleks oluşturmasının çözünürlüğe etkisi ise benzer iyon etkisi nedeniyle önce belli bir derişime kadar azaltıcı ve daha sonra artırıcı olmak durumundadır. Dolayısıyla belli bir kompleksleştirici derişimine kadar çözünürlüğün azalmasını ve bir minimum değerden geçtikten sonra çözünürlüğün artmasını beklemeliyiz.

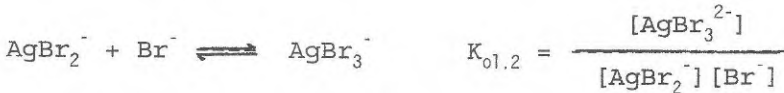
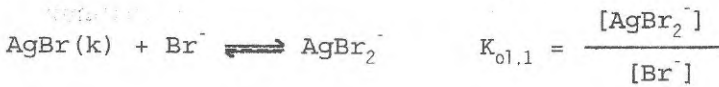
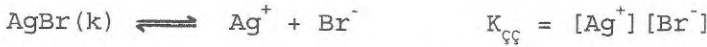
ÖRNEK 3.23-

AgBr ün 0,1 M KBr çözeltisindeki çözünürlüğü nedir?

$$K_{01,1}(\text{AgBr}_2^-) = 2,0 \cdot 10^{-5}, K_{01,2}(\text{AgBr}_3^{2-}) = 4,6, K_{\text{çç}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$$

Çözüm:

Çözeltideki dengeleri yazalım.



$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgBr}_2^-] + [\text{AgBr}_3^{2-}]$$

Br⁻ için kütle dengesi eşitliği

$$0,1 + s = [\text{Br}^-] + 2[\text{AgBr}_2^-] + 3[\text{AgBr}_3^{2-}]$$

Denge sabitlerinin değerini ve Br^- nin başlangıç derişimini düşünerek

$$[\text{Br}^-] \gg [\text{AgBr}_2^-] \text{ ve } [\text{AgBr}_3^{2-}]$$

ve $K_{\text{çç}}$ çok küçük olduğundan Br^- e ait kütle dengesi eşitliği

$$0,1 + s = 0,1 = [\text{Br}^-]$$

şeklini alır.

Çözünürlük dengesinden Ag^+ derişimini çekerek Ag^+ derişimini bulalım.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5,2 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 5,2 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgBr}_2^-] + [\text{AgBr}_3^{2-}]$$

eşitliğinde bilinenleri hesaplayıp yerine koyalım.

$$[\text{AgBr}_2^-] = 2,0 \cdot 10^{-5} \quad [\text{Br}^-] = 2,0 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{AgBr}_3^{2-}] = 4,6 \times [\text{AgBr}_2^-] \cdot [\text{Br}^-] = 4,6 \times 2,0 \times 10^{-6} \times 10^{-1}$$

$$[\text{AgBr}_3^{2-}] = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$s = 5,2 \cdot 10^{-12} + 2,0 \cdot 10^{-6} + 9,2 \cdot 10^{-7}$$

$$s = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Kompleksleşmeyi düşünmeden çözünürlük hesabı yapılsaydı çözünürlük $7,2 \cdot 10^{-7}$ mol/L olacaktı. Görüldüğü gibi Br^- , bu derişimde ortak iyon etkisini aşip kompleksleştirici iyon olarak etki etmiş ve çözünürlüğü yaklaşık dört kat artmıştır.

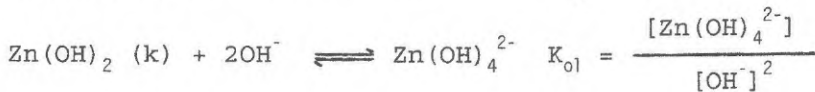
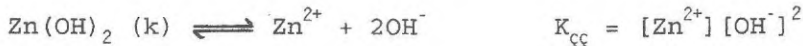
ÖRNEK 3.24-

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ nin pH 9, 10 ve 11 deki çözünürlüklerini bulunuz.

$$K_{\text{çç}} = 4,5 \cdot 10^{-17} \quad K (\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 0,13$$

Çözüm:

Çözeltideki bütün dengeleri yazalım.



$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = K_{01} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$[\text{Zn}^{2+}]$ ve $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ değerlerini yukarıdaki eşitlikte yerine koyarak s yi bulalım.

$$s = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{[\text{OH}^-]^2} + 0,13 [\text{OH}^-]^2$$

a) pH = 9 olduğunda pOH = 5 ve $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ M

dir.

$$s = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{10^{-10}} + 0,13 \cdot 10^{-10}$$

$$s = 4,5 \cdot 10^{-7} + 1,3 \cdot 10^{-11} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

b) pH = 10 olduğunda pOH = 4 ve $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ M demektir

$$s = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{10^{-8}} + 0,13 \cdot 10^{-8}$$

$$s = 4,5 \cdot 10^{-9} + 1,3 \cdot 10^{-9} = 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

c) pH = 11 olduğunda pOH = 3 ve $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ M demektir.

$$s = \frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{10^{-6}} + 1,3 \cdot 10^{-7}$$

$$s = 4,5 \cdot 10^{-11} + 1,3 \cdot 10^{-7} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Görüldüğü gibi pH nin 9 dan 10 a yükselmesinde çözünürlük düşmekte (ortak iyon etkisi fazla), pH nin 10 dan 11 e yükselmesinde ise çözünürlük artmaktadır (kompleksleştirici etkisi fazla).

PROBLEMLER

- 3.1. Aşağıda çözünürlükleri verilmiş bileşiklerin çözünürlük çarpımlarını hesaplayınız. CuI (190,4), AgI (234,8), $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (811,6), Ag_2SO_4 (311,8).
- CuI $4,4 \cdot 10^{-4}$ g/L
 - AgI $2,8 \cdot 10^{-7}$ g/100 mL
 - $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ $6,2 \cdot 10^{-10}$ g/mL
 - Ag_2SO_4 5000 mg/L
- 3.2. Aşağıda verilen bileşiklerin molar çözünürlüğünü ve çözünürlük çarpımlarını hesaplayınız. SrCrO_4 (203,6), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (89,9), $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (117,4).
- SrCrO_4 1,2 g/L
 - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ g/L
 - $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 15 mg/L
- 3.3. ThF_4 ün molar çözünürlüğünü mg/L biriminde belirtiniz. $K_{\text{çç}}=1,0 \cdot 10^{-28}$, ThF_4 (308,0)
- 3.4. 0,1 M Pb^{2+} çözeltisine 0,103 mol katı NaI ekleniyor. Çözeltide Pb^{2+} derişimi nedir? Başlangıçtaki kurşunun yüzde ne kadarı çökmemiştir. Hacmin katı ilavesi ile değişmediğini düşününüz. $K_{\text{çç}}=8,7 \cdot 10^{-9}$.
- 3.5. CaCO_3 ün 0,001M HCl deki molar çözünürlüğü nedir? Bu değeri sudaki çözünürlük değerini bularak karşılaştırınız. $K_{\text{çç}}=4,80 \cdot 10^{-9}$, $K_1=4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2=4,7 \cdot 10^{-11}$.
- 3.6. Ag_2SO_3 ün pH si 4 olan çözeltide molar çözünürlüğü nedir? $K_{\text{çç}}=1,5 \cdot 10^{-14}$, $K_1=1,72 \cdot 10^{-2}$, $K_2=6,43 \cdot 10^{-8}$.
- 3.7. $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ ün $1,0 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 deki molar çözünürlüğü nedir? Bu değeri sudaki çözünürlüğü hesaplayarak karşılaştırınız. $K_{\text{çç}}=2,1 \cdot 10^{-20}$, $K_1=6,0 \cdot 10^{-3}$, $K_2=1,05 \cdot 10^{-7}$, $K_3=3,0 \cdot 10^{-12}$.
- 3.8. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ün pH=4,8 olan ortamda molar çözünürlüğü nedir? $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ün sudaki çözünürlüğünü bularak karşılaştırınız. $K_{\text{çç}}=3,50 \cdot 10^{-11}$, $K_1=5,36 \cdot 10^{-2}$, $K_2=5,42 \cdot 10^{-5}$.

- 3.9. Ag_3PO_4 ün H_2O^+ derişimi $1,2 \cdot 10^{-6}$ M olan bir ortamdaki molar çözünürlüğünü hesaplayınız. Bu değeri sudaki çözünürlüğünü hesaplayarak karşılaştırınız. $K_{\text{çç}}=1,3 \cdot 10^{-20}$, $K_1=7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2=6,34 \cdot 10^{-8}$, $K_3=4,2 \cdot 10^{-13}$.
- 3.10. CuS ün molar çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}}=8,7 \cdot 10^{-36}$, $K_1=5,7 \cdot 10^{-8}$, $K_2=1,2 \cdot 10^{-15}$.
- 3.11. $\text{Tm}(\text{OH})_3$ için molar çözünürlüğü hesaplayınız. $K_{\text{çç}}=3,0 \cdot 10^{-24}$.
- 3.12. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nin sudaki molar çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çç}}=1,60 \cdot 10^{-19}$.
- 3.13. $\text{Th}(\text{OH})_4$ in sudaki molar çözünürlüğü nedir? $K_{\text{çç}}=1,0 \cdot 10^{-42}$.
- 3.14. $\text{Pu}(\text{OH})_3$ için molar çözünürlüğü bulunuz. $K_{\text{çç}}=1,0 \cdot 10^{-20}$.
- 3.15. $\text{La}(\text{OH})_3$ ün sudaki molar çözünürlüğünü hesaplayınız. Problemi çözerken yük dengesi eşitliğini yazınız ve ihmalin uygun olup olmadığını inceleyiniz. $K_{\text{çç}}=1,0 \cdot 10^{-19}$.
- 3.16. 40,0 mL 0,0200 M CeCl_3 e 60,0 mL a) 0,0300 M KOH , b) 0,0200 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$, c) 0,0400 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ çözeltileri ekleniyor. Her bir durumda $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ün molar derişimi nedir? $K_{\text{çç}}=2,0 \cdot 10^{-20}$

BÖLÜM.4

GRAVİMETRİK ANALİZ

Gravimetrik analiz, doğrudan doğruya analitin veya analitle ilgili bir bileşiğin kütlesinin bulunmasına dayanır. Gravimetrik yöntemleri, çöktürme yöntemleri ve buharlaştırma (uçucu hale getirme) yöntemleri diye ikiye ayırmak mümkündür. Çöktürme yönteminde analit uygun bir çöktürücü ile, az çözünen bir bileşik haline getirilir. Buharlaştırma (uçucu hale getirme) yönteminde ise analit uygun bir sıcaklıkta uçucu hale getirilir. Kütlenin çok doğru ölçülebilmesi durumunda gravimetrik yöntemler, kimyasal analizde kullanılan en doğru yöntemler olarak gösterilebilir.

4.1- Çöktürme Yöntemi

Çöktürme yoluyla analiz çeşitli aşamaları içerir. Bunlar, çözeltilinin hazırlanması, çöktürme, olgunlaştırma, süzme, yıkama, kurutma veya yakma, tartma ve hesaplama gibi işlemlerdir.

4.1.1- Çözeltinin hazırlanması

Gravimetrik analizde yararlanılacak analit çözeltisi, yeterince seyreltik, oluşan çökeleğin çözünmesini en az düzeyde tutacak, süzme için uygun koşulları sağlayacak ve çökme olayını olumsuz etkileyecek bozucu etkenlerden arınmış olmalıdır. İstenen maddenin çöktürülmesinden önce, genellikle sonuçları etkileyeceği düşünülen maddelerin ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Çökeleğin çözünürlüğünü en aza indirmek ve süzmeye uygun hale getirmek için de çözeltinin uygun koşullarda olmasında yarar vardır. Az çözünen maddelerin çoğunun çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Ancak çöktürme oldukça yüksek sıcaklıkta yapılırsa çökelek daha kolay süzülür. Bu yüzden çoğu kez çöktürme oda sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda yapılır. Çözeltinin pH si hem çökeleğin çözünürlüğü, hem de girişim yaratacak bileşikler yönünden önemlidir ve en uygun düzeye

getirilmesi gerekir. Örneğin Al^{3+} ve Mg^{2+} içeren bir örnekte pH=4 te Al^{3+} oksin (hidroksikinolin) ile çöktürülürken Mg^{2+} daha yüksek pH de çöker, pH daha çok yükseltirse (pH > 8) $Mg(OH)_2$ çökmeye başlar ve girişim yaratabilir.

Gravimetrik analizde çeşitli reaktifler çöktürücü olarak kullanılır, bunlar organik ve inorganik karakterde olabilirler. Reaktiflerin analitle olan etkileşimleri de çeşitli şekillerde olur. Bunlar üzerinde biraz durmakta yarar vardır. Bir inorganik çöktürücü analitle az çözünen bir bileşik verir. Önemli inorganik çöktürücüler ve bu çöktürücülerle analiz edilen elementler Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Bazı İnorganik Çöktürücüler, Çöktürdükleri İyonlar, Çöken Bileşiğin ve Sabit Tartıma Getirilen Bileşiğin Formülleri

Çöktürücü	İyon	Çöken Bileşik	Tartılan Bileşik
HCl	Ag^+	AgCl	AgCl
NH_3	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
	Al^{3+}	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
K_2CrO_4	Ba^{2+}	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg^{2+}	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
	Zn^{2+}	$ZnNH_4PO_4$	$Zn_2P_2O_7$
	Mn^{2+}	$MnNH_4PO_4$	$Mn_2P_2O_7$
$H_2C_2O_4$	Ca^{2+}	CaC_2O_4	$CaCO_3$ (CaO)
H_2SO_4	Ba^{2+}	$BaSO_4$	$BaSO_4$
NH_4SCN	Cu^+	$Cu_2(SCN)_2$	$Cu_2(SCN)_2$
HNO_3	Sn^{4+}	H_2SnO_3	SnO_2
$BaCl_2$	SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$
$AgNO_3$	Cl^-	AgCl	AgCl
$MgCl_2, NH_4Cl$	PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$

Bazı reaktifler ise analiti elementel şekline kadar indirgerler ve bu formda tartım yapılarak elementin analizi gerçekleştirilir.

Bu tür reaktiflerin bir kısmı da Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Gravimetrik Analizde Yararlanılan İndirgenler ve bu İndirgenlerin Kullanıldığı Elementler

İndirgen	Analit
SO ₂	Se, Au
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
SnCl ₂	Hg
Elektrolitik indirgeme	Bi, Co, Ni, Cu, Zn

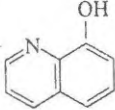
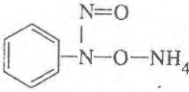
Çeşitli organik çöktürücüler de gravimetrik analizde kullanılır, iki tür organik reaktiften söz edilebilir. Bir grup, analitle az çözünen iyonik olmayan bileşikler oluşturur, bunlara koordinasyon bileşikleri de denir. Diğer grup ise analitle daha çok iyonik yapıda bileşikler oluşturur. Birinci gruba giren organik reaktiflerde en az iki fonksiyonlu grup bulunur, her fonksiyonlu grupta bağ yapmaya elverişli bir elektron çifti vardır. Bu fonksiyonlu gruplar molekülde o şekilde dağılmıştır ki sonuçta oluşan bileşik 5 veya 6 üyeli bir halka oluşturur. Bu tür reaktiflere şelatlaştırıcı, oluşan bileşiğe de şelat denir. Metal şelatlar görelî olarak apolardır, dolayısıyla sudaki çözünürlükleri azdır. Sulu ortamdan kolaylıkla ayrılmaları mümkündür. Gravimetrik analizde sıklıkla kullanılan şelatlaştırıcılar 8-hidroksikinolin ve dimetilgliksimdir. Analitle iyonik yapıda çökelek oluşturan organik reaktiflerin en önemlisi sodyum tetrafenilbördür. Reaktif sıklıkla K⁺ ve NH₄⁺ ün gravimetrik analizinde kullanılır. Organik reaktiflerle ilgili bilgi Çizelge 4.3 de verilmiştir.

4.1.2- Çöktürme

Çöktürme, çöktürücünün çözeltiye eklenmesi sonucu katı fazın yani az çözünen maddenin oluşması olayıdır. Örneğin, Ba²⁺, SO₄²⁻ iyonlarının ilavesiyle aşağıdaki tepkime gereği BaSO₄ (k) oluşturur.



Çizelge 4.3 Bazı Organik Çöktürücüler ve Çöktürdükleri İyonlar

Organik Çöktürücü	Yapısı	İyon
Dimetilglioksim	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Ni^{2+} , Pd^{2+}
8-Hidroksikinolin		Al^{3+} , Mg^{2+}
Kupferon		Fe^{3+} , Ti^{4+} , U^{4+}
Sodyumtetrafenilbor	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Tl^+
Sodyumdietilditiyokarbamat	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SNa}$	Asidik ortamda birçok metal iyonu
Tetrafenilarsonyum klorür	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , MoO_4^{2-}

Gravimetrik analizde kullanılacak ideal bir çöktürücünün analitle verdiği tepkime ürününün aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir.

i) Çözünürlüğü yeterince az olmalıdır.

ii) Kolaylıkla süzülmesi ve yıkanarak safsızlıklardan kurtarılabilmesidir.

iii) Zamanla bozunmamalı, kurutulduğunda ve gerekirse yakıldığında belirli bir bileşimde sabit tartıma getirilebilmesidir.

Analiz edilecek çözeltiye çöktürücü, çözelti halinde eklendiğinde çökeleğin oluşması bir takım aşamalar geçirir. Önce, çöktürücünün derişimi denge derişiminden azdır. Diğer bir deyimle çözelti doygun değildir, dolayısıyla çökme olmaz. Çöktürücünün

derişimi denge derişiminden fazla olduğunda, çözelti aşırı doğun olur ve ilk çökelek bu aşamada oluşmaya başlar. Oluşan katı taneciklerin büyüklüğü çok azdır, ancak (1-100 mm) çapındaki çekirdek tanecikler halindedir. Bu aşamaya çekirdek oluşumu da denir. Bundan sonraki aşama çekirdeklerin büyümesi aşamasıdır. Yeni çöken tanecikler daha önce oluşmuş bulunan çekirdekler üzerinde toplanır ve tanecikler büyür. Bu aşamaya kristal büyümesi denir. Çekirdek oluşum ve kristal büyüme hızları aşağıdaki eşitliklerle verilebilir.

$$\text{Çekirdek oluşum hızı} = k_1 \left(\frac{Q-s}{s} \right)^n \quad (4-1)$$

$$\text{Kristal büyüme hızı} = k_2 \left(\frac{Q-s}{s} \right) \quad (4-2)$$

Burada Q çözünenin her hangi bir andaki derişimi, s çözünenin çözünürlüğü (dengedeki çözünürlüğü), n sisteme bağlı bir sabit (genellikle ≥ 1) ve k_1 , k_2 orantılı katsayılarıdır. $(Q-s)/s$, bağlı aşırı doğunluğu gösterir. Normal olarak k_2 , k_1 den büyüktür, ancak bağlı aşırı doğunluğun yüksek olması halinde çekirdek oluşum hızı daha etkin olur ve çok sayıda küçük kristaller oluşur. Diğer taraftan bağlı aşırı doğunluğun az olması durumunda kristal büyümesi daha etkin olur ve az sayıda büyük kristaller oluşur. Büyük kristaller hem süzmeye daha elverişli, hem de yüzey alanının küçük olması nedeniyle adsorplama olasılığı daha az olan kristallerdir. Bağlı aşırı doğunluğu azaltmak için çöktürme işleminde aşağıda belirtilen koşullara uymakta yarar vardır.

- i) Analit çözeltisi seyreltik olmalıdır. Böylece Q nun değeri düşük tutulabilir.
- ii) Çöktürücü çözeltisi seyreltik olmalı ve analite yavaş yavaş ve çözelti sürekli karıştırılarak eklenmelidir. Böylece çöktürücünün çözeltiye katıldığı bölgelerde aşırı doğunluk yaratması önlenir yani Q değeri azaltılır.
- iii) Çöktürme, çözelti sıcakken yapılmalıdır, böylece s değeri artar, bağlı aşırı doğunluk azalır.

Çöktürme işlemi sonucu, bazen alınan bütün önlemlere rağmen, elde edilen çökelek kolloidal yapıda olur. Bu tür çökeltme, özellikle çözünürlüğü çok az olan tuzlarda ($AgCl$, $BaSO_4$ gibi) görülür. Kolloidal çökelek, büyüklüğü 10^{-7} - 10^{-4} cm arasında olan tanecikler içerir, bu tanecikler herhangi bir süzgeç kağında tutulamazlar. Kolloidal tanecikler çıplak gözle görülemezler, ışığı saçma özellikleri sonucu görülür hale gelirler (Tindal olayı). Kolloidal tanecikler birbirine yaklaşılarak büyüüp çökebilirler. Bazı koşullarda, kolloidal çökelekler uzun süre dayanıklı halde kalabilir ve homojen bir çözelti gibi görünürler. Bu tür

sistemlerde kararlılık, taneciklerin aynı tür yüklü tanecikler oluşturmaları ve böylece birbirlerini itmeleri ile açıklanabilir. Tanecikler üzerindeki yükün kaynağı iyon adsorpsiyonudur. İyonik bir katının yüzeyine iyon adsorpsiyonu, kristalin büyümesini sağlayan bağ kuvvetlerinin etkisiyle olur. Örneğin, AgCl taneciğinin yüzeyinde yer alan gümüş iyonları, yüzeyde bulunmaları nedeniyle doyurulmamış bağ kapasitesine sahiptirler, çözeltideki eksi yüklü iyonları (anyonlar) kendilerine doğru çekerler. Aynı şekilde yüzeyde yer alan klorür iyonları da çözeltideki artı yüklü iyonları (kasyonlar) çekerler.

Katı taneciğinin yüzeyindeki yükün türü ve miktarı bir çok değişikene karmaşık bir şekilde bağlıdır. Ancak bu konuda bazı genellemeler yapmak mümkündür. Çözeltide bulunan iyonlardan, kristal örgüyü oluşturan iyonların aynı olanları katı yüzeyine kolaylıkla adsorplanır. Örneğin, AgCl tanecikleri gümüş iyonunu aşırı olarak içeren çözeltelerde Ag⁺ yi adsorplar ve artı yüklü olur, klorür iyonunu aşırı olarak içeren çözeltelerde ise Cl⁻ yi adsorplar ve eksi yüklü olur. Adsorpsiyon, adsorplanan iyonun çözeltideki derişimi arttıkça artar, bu artış adsorplanma bölgeleri doyuruluncaya kadar devam eder, ondan sonra durur. Çünkü önce adsorbe olmuş iyonlar sonradan gelen iyonları iterler. Sonuçta tanecik yüzeyi ile çözelti arasında bir denge kurulur. Bu denge taneciğın yüzeyine bağlı olduğundan tanecik ne kadar küçük veya yüzeyi ne kadar büyükse denge o kadar adsorpsiyon lehine kurulur. Diğer bir deyişle aynı miktar bir madde kolloidal halinde, büyük kristal haline göre binlerce kez daha çok iyon adsorplar.

Adsorbe edilen iyonlar yüzeyde sıkıca tutularak bir tabaka oluşturur, buna primer adsorpsiyon tabakası denir. Primer tabaka çözeltideki karşıt yüklü iyonları kendine çeker ve karşıt yüklü iyonlar da ikinci bir tabaka oluşturur. İkinci tabaka birinciye nazaran daha kalındır. Çünkü bu tabakada bulunan iyonlar, birinci tabakada bulunan iyonlara göre hem daha çok hem de daha hareketlidirler.

Birinci tabakanın yüküne göre iki cins kolloidal çözeltiden söz edilebilir. Genellikle metal hidroksitler pozitif, metaller, kükürt ve gümüş halojenürler negatif yüklü kolloidleri meydana getirirler.

Çözücünün su olduğu kolloidal sistemleri hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Hidrofilik suyu seven anlamına gelir. Bu durumda kolloidal taneciğın su ile etkileşimi fazladır ve su yüzeyde kuvvetle adsorplanır, kolloidal sistem jelimsi, viskoz bir görünümde dir. Hidrofobik, suyu sevmeyen anlamına gelir ve bu durumda taneciğın su ile etkileşimi çok azdır. Al(OH)₃ kolloidi hidrofilik, AgCl kolloidi ise hidrofobiktir.

Kolloidal taneciklerin bir araya gelebilmesi için önce bunların çarpışmaları gerekir. Ancak ilk adsorpsiyon tabakaları nedeniyle aynı cinsten yüklü tanecikler oluşturdıkları için

birbirlerini iterler. Ayrıca geniş bir dengeleyici ikinci tabaka ile sarıldıklarından, birbirlerine yaklaşımları çoğu kez mümkün değildir. Taneciklerin birbirlerine yaklaşım daha büyük boyutta tanecikler oluşturması olayına koagülasyon denir ve analizlerde istenen bir olaydır. Koagülasyon başlıca üç şekilde sağlanır.

- a) Ortama elektrolit eklenmesi
- b) Çözeltiyi ısıtma
- c) Çözeltiyi karıştırma

Ortama elektrolit ilavesi taneciklerin çevresindeki ikinci tabakayı sıkıştırır, taneciklerin birbirine yaklaşması dolayısıyla koagülasyonu mümkün kılar.

Isıtma ve karıştırma taneciklerin kinetik enerjisini arttırır, dolayısıyla çarpışma olasılıkları artar ve koagülasyon mümkün olur.

4.1.3- Olgunlaştırma

Çöktürme işleminden sonra çökelek, çözeltisiyle birlikte sıcakta bir süre tutulur. Buna olgunlaştırma veya dinlendirme işlemi denir. Dinlendirme süresince çökeleğin çözünürlüğü artar, küçük tanecikler çözünür ve büyük tanecikler üzerinde yeniden kristallenerek daha büyük kristaller oluşturur. Ayrıca yüzeyi fazla olan küçük kristallerin çözünmesi sırasında adsorplanmış olan maddeler de çözüneceğinden yeniden kristallenme olayında daha saf kristaller oluşabilir. Sonuçta olgunlaştırma, çökeleğin hem boyutunu hem de saflığını artırır.

4.1.3.1- Çökeleklerde bulunan safsızlıklar

Daha önce de belirtildiği gibi çökelekler genellikle çeşitli tür ve miktarda safsızlık içerir. Bunların bir kısmı çöken taneciklerin yüzeyinde yer alır ve yıkama ile uzaklaştırılabilir. Bir kısmı da olgunlaştırma sırasında çözünerek uzaklaştırılır. Ancak bir kısmı ise kolaylıkla uzaklaştırılmaz veya hiç uzaklaştırılamaz. Konuya daha çok açıklık getirebilmek için safsızlık türleri ve oluşumları üzerinde durmakta yarar vardır. Safsızlık oluşumu başlıca üç yolla olur.

- a) Birlikte çökme
- b) Sonradan çökme
- c) İzomorf madde halinde çökme

Birlikte çökme, iki veya daha fazla maddenin birlikte çökmesi demektir. Çökelekler çoğu kez çökerken çözeltideki maddeleri de birlikte taşırlar, böylece safsızlıkları bünyelerine almış olurlar. Bu safsızlıklar, karakterlerine bağlı olarak çökeleğin ağırlığında artma veya azalmaya neden olabilirler. Safsızlıklar çökelekte çeşitli şekillerde bulunurlar. Kristal içinde hapsolabilir, kristal boşluklarına yerleşir ve bir katı çözelti oluştururlar. Örneğin $BaSO_4$ çökeleği içinde $PbSO_4$ bu şekilde yer alan bir safsızlıktır, yıkama veya olgunlaştırma ile uzaklaştırılmaz. Safsızlık bütün kristal içinde gelişigüzel dağılmış iyon ve moleküller halinde olabilir. Örneğin Na_2SO_4 çözeltisine yavaş yavaş $BaCl_2$ çözeltisi ilave edilerek $BaSO_4$ çökeleği elde edilirken, çökme süresince sülfat SO_4^{2-} iyonu aşırı miktarda bulunacağından ilk adsorplama tabakasını SO_4^{2-} oluşturur. İkinci tabaka sodyum iyonlarıyla oluşturulur. Fazla $BaCl_2$ eklendiğinde zayıf bağlı olan Na^+ , Ba^{2+} ile yer değiştirir ve kristal büyümeye devam eder. Ancak $BaCl_2$ eklenmesi çok hızlı olursa çekirdek oluşum hızı çok artar ve sodyum iyonlarının bir kısmı Ba^{2+} ile yer değiştirecek zaman bulamaz, çökelekte kalır. Na^+ nın ağırlığı Ba^{2+} ninkinden daha az olduğundan çökeleğin ağırlığı beklenen değerden küçük olur.

Yüzeyde adsorpsiyon da birlikte çökmede önemli rol oynayan safsızlık oluşum kaynağıdır. Örneğin $BaSO_4$ ün Na_2SO_4 e $BaCl_2$ ilavesiyle çöktürülmesinde çökme sonucunda baryum iyonları aşırı miktarda bulunuyorsa ilk adsorplama tabakası baryum iyonları ile oluşturulur, klorür iyonları ikinci tabakada yer alır. Bu tür safsızlıklar yıkama ile uzaklaştırılabilir.

Çökelek kendi çözeltisi içinde uzun süre bırakılırsa çözeltideki başka maddeler de çökebilir. Buna sonradan çökme denir. Örneğin Ca^{2+} ve Mg^{2+} nin bulunduğu bir çözeltide Ca^{2+} , kalsiyum oksalat, CaC_2O_4 , halinde çöktürülebilir. Ancak, CaC_2O_4 hemen süzülüp alınmazsa çökelek, MgC_2O_4 adsorplar ve daha da fazla MgC_2O_4 ün çökmesine neden olur. Ayrıca süzme işlemi uzatılırsa çözelti havadan CO_2 adsorplar, çözeltinin pH si değişir ve MgC_2O_4 ün çökmesine uygun hale gelebilir.

Sonradan çökme olayı sülfür çökelekleri arasında da görülür. Asidik bir çözeltide Zn^{2+} , ZnS halinde çökmediği halde çözeltide CdS , CuS veya HgS çökelekleri bulunduğu kolaylıkla ve önemli oranda çöker. Bunun nedeni aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Çözeltideki sülfür, çökeleğin yüzeyine çinko iyonlarını adsorplar, böylece bu bölgedeki S^{2-} derişimi ZnS nin çökmesini sağlayacak değere yükselir ve ZnS çöker.

Sonradan çökme, çökeleğin bekletilmeden süzülmesi yoluyla en aza indirgenebilir.

Kristal yapı türü aynı olan maddelere izomorf maddeler denir. Aynı yükte ve birbirine yakın büyüklükte iyonlar, birbirlerinin yerine geçtiğinde yapı değişmez. Bu tür yer değiştirme olayına

izomorf yer değiştirme denir. Örneğin NH_4^+ ve K^+ aynı büyüklüktedir. Dolayısıyla MgNH_4PO_4 ün çökmesi sırasında potasyum iyonları amonyum iyonlarının yerine geçebilir ve karışık kristaller oluşturur. Bu iki halin formül ağırlıkları farklıdır ve tartımda hatalı sonuçlar alınır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta ısıtıldıklarında farklı şekilde davranırlar.



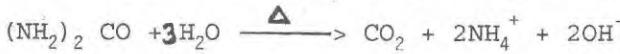
Bu tür safsızlıklar yıkamayla veya olgunlaştırmayla uzaklaştırılmaz. Çöktürme işleminde önce girişim yapacak iyon uzaklaştırılır veya yeniden kristallendirme yoluyla çökelek saflaştırılmaya çalışılır.

Büyük tanecikli ve daha saf çökelek elde etmenin diğer bir yolu da çöktürmeyi homojen ortamda yapmaktır.

4.1.3.2- Homojen çöktürme

Homojen çöktürme, aşırı doğunluğu önlemek için en çok başvurulan yöntemdir. Bu yöntemde reaktif, analiz çözeltisi içinde oluşturulur. Bu işlem çeşitli yollarla yapılabilir.

1. Çöktürücü bir zayıf asidin anyonu ise, asidik çözeltiden başlayarak pH nin yavaş yavaş yükseltilmesiyle çöktürücü oluşturulur. Örneğin Fe^{3+} ve Al^{3+} gibi iyonların hidroksitleri halinde çöktürülmesi başlangıçta asidik olan çözeltide ürenin 90-100°C da ısıtılması sonucu hidrolizi ile sağlanır.



Yukarıda verilen tepkime gereği çözeltinin OH^- derişimi yavaş olarak artar, aşırı doğunluk önlenir, daha az çöktürücü çözeltisi kullanılır ve daha saf çökelek elde edilebilir.

2. Çöktürücü bir başka maddenin bozunmasıyla oluşur ve homojen çökmeyi sağlar. Örneğin tiyoasetamid, CH_3CSNH_2 , bozunarak Cu, Cd, Sb, Mo gibi elementlerin sülfürleri halinde homojen olarak çökmesini sağlar.



Homojen çöktürme sağlayan bazı çöktürücüler ve çöktürdüğü elementler Çizelge 4.4. de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Çöktürücüyü Homojen Bir Şekilde Sağlayan Bazı Reaktifler ve Çöktürdüğü İyonlar

Reaktif	Çöktürücü	İyon
Üre	OH^-	Al^{3+} , Fe^{3+}
Dimetilsülfat	SO_4^{2-}	Ba^{2+} , Pb^{2+}
Trikloroasetik asit	CO_3^{2-}	La^{3+} , Ra^{2+} , Ba^{2+}
Tiyoasetamid	H_2S	Cu^{2+} , Cd^{2+}
8-Asetoksikinolin	8-Hidroksikinolin	Al^{3+} , Mg^{2+}
Etilokzalit	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ca^{2+} , Mg^{2+}

4.1.4- Süzme İşlemi

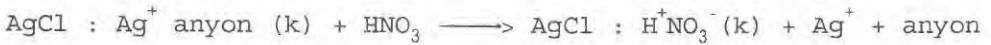
Gravimetrik analizde çökelek, genellikle süzgeç kağıdı veya tabanı gözenekli yapıda cam krozedden süzülerek çözeltisinden ayrılır. Süzgeç kağıtları saf selülozdan yapılmış olup yakıldığında önemsenmeyecek kadar az (< 0,2 mg) kül bırakırlar, böylece tartımda gözönüne alınabilecek bir hata yaratmazlar. Süzgeç kağıtları geniş gözenek boyutlarına göre üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar, geniş gözenekli (siyah bant, No: 584 veya No: 41), orta boyutta gözenekli (beyaz bant, No:549 veya No:40), İnce gözenekli (mavi bant No:589 veya No: 42) dir. Tabanı gözenekli cam krozeler de gözenek boyutuna göre geniş, orta ve ince gözenekli olmak üzere üç gruba ayrılır. Cam filtreler çok bazik çözeltilerin süzülmesinde kullanılmamalıdır, bazın camla etkileşime girmesi söz konusudur.

Süzme işleminden önce çökeleğin tabana çökmesi beklenir, üstteki berrak çözelti aktarılır ve çökelek olabildiğince hızlı olarak süzülür, böylece gözeneklerin tıkanması önlenir. Gerektiğinde süzme işlemi sıcakta yapılır veya vakum uygulanabilir.

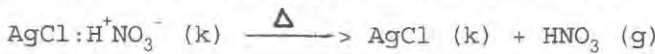
4.1.5- Yıkama işlemi

Süzme işleminden sonra çökeleğin tam anlamıyla yıkanması gerekir. Böylece ana çözelti ve safsızlıklar çökelekten uzaklaştırılmış olur. Yıkamanın daha etkin olması için yıkama

çözeltisini küçük miktarlarda tutmakta, ancak yıkama sayısını artırmakta yarar vardır. Çözeltinin yeniden eklenmesinden önce akmanın tamamlanmasını beklemek gerekir. Son yıkama ile safsızlıkların tamamen uzaklaştırıldığından emin olunmalıdır. Bunun için süzültüde uygun testler yapılabilir. Örneğin SO_4^{2-} analizinde $BaCl_2$ çözeltisi çöktürücü olarak kullanıldığına göre, süzültüde Cl^- iyonu $AgNO_3$ ile test edilebilir ve yıkama, süzültüde $AgCl$ çökeleği görünmez oluncaya kadar devam ettirilir. Yıkama amacıyla genelde saf su kullanılmaz. Çünkü saf suda bazı çökelekler tekrar kolloidal hale geçebilir (peptitleşme olayı) ve hataya neden olurlar. Çökelekler genellikle NH_4NO_3 gibi inert bir elektrolit içeren su ile yıkanır. Kullanılan elektrolitin ısıtma sırasında kolayca buharlaşan bir madde olması ve çökeleği çözmemesi gerekir. Örneğin $AgCl$ çökeleğini yıkamak için seyreltik HNO_3 çözeltisi kullanılır ve yıkama işleminde aşağıda verilen değişme olabilir.



Isıtma sırasında ise aşağıdaki değişme olur.

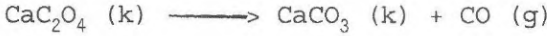


HNO_3 ortamdan uzaklaşır ve $AgCl$ çökeleği saflaştırılmış olur. $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ gibi çökelekler için NH_4NO_3 ın seyreltik çözeltisi kullanılır. Isıtma sırasında NH_4NO_3 , NH_3 , HNO_3 , N_2 veya azot oksitlerine dönüşür ve çökelekten uzaklaşır. Çökelek kristal yapıda ise ve çözünürlüğü azsa ($BaSO_4$ gibi) saf su yıkama amacıyla kullanılabilir. Çökeleğin çözünürlüğü oldukça fazla ise bunu azaltmak için yıkama çözeltisini oluşan çökelek maddesiyle doyurmak veya yıkama çözeltisine çöktürücü maddeden eklemek gerekir. Böylece ortak iyon etkisiyle çökeleğin yıkama sırasında çözünürlüğü azaltılır.

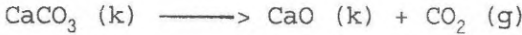
4.1.6- Kurutma ve yakma

Süzme işleminden sonra çökelek, sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Isıtma çözücünün ve çökelekle birlikte taşınmış bulunan uçucu maddelerin çökelekten uzaklaşmasını sağlar. Bazı çökelelerde ısıtma sırasında çökeleğin yapısı bozularak yeni bir bileşiğe dönüşür ve bu bileşik halinde de tartılır. Çökeleği uygun forma (tartım formuna) dönüştürmek için gereken sıcaklık maddeden maddeye değişir. Çökelek, tartıma uygun formda ise genellikle $110-120^\circ C$ de bir kaç saat ısıtılarak adsorplanmış durumda olan uçucu elektrolitlerden ve suyundan kurtarılır. Bazı çökelelerde suyun ortamdaki uzaklaşması için daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekir. Örneğin $Al(OH)_3$ veya $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ da suyun tamamen uzaklaşması

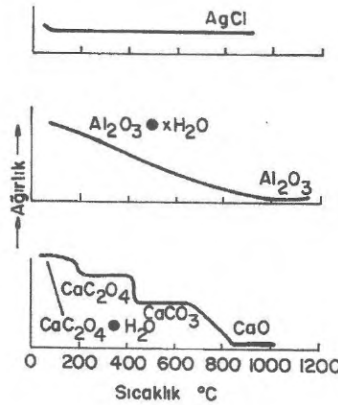
için sıcaklığı 1000°C nin üstüne çıkarmak gerekir. BaSO₄ için bu değer 800°C dolayındadır. Bazı çökeleklerde değişik sıcaklıklarda değişik bozunma ürünleri oluşur. Örneğin kalsiyum okzalata 135°C ye kadar ısıtıldığında suyunu kısmen kaybederek kalsiyum okzalata monohidrat, CaC₂O₄.H₂O, verir. Bu bileşik 225°C de susuz kalsiyum okzalata, CaC₂O₄, dönüşür ve bu bileşik de 450°C de bozunarak CaCO₃ a dönüşür.



CaCO₃ ise 800°C dolayında bozunarak son değişim formu olan CaO yu verir.



Karşılaştırma için AgCl, Al₂O₃.xH₂O ve CaC₂O₄ çökeleklerinin sıcaklığa bağlı olarak ağırlıklarındaki değişim Şekil 4.1 de verilmiştir. Çökeleklerin 110-120°C deki ısıtılmaları etüvde, daha yüksek derecelerde ısıtımlar ise fırınlarda yapılır.



Şekil 4.1. AgCl, Al₂O₃.xH₂O ve CaC₂O₄ çökeleklerinin ağırlıklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

4.2- Buharlaştırma Yöntemi

Bir çok nicel analiz bir karışım veya bileşiğin bileşenlerinden bir veya birkaçının buharlaştırılmasına dayanır. Analiz uçucu hale getirilen bileşenin doğrudan ya da dolaylı olarak tartılmasıyla yapılır.

Doğrudan tayin yönteminde uçucu madde uygun bir ortama adsorplanır, ortamın ağırlığındaki artış tayin edilir. Maddenin 105-115°C de ısıtılmasıyla adsorplanmış durumdaki su uzaklaştırılır. Daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılması durumunda kristal suyu uçurulabilir. Örneğin $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ yu bu amaçla 600°C da ısıtmak gerekir. Uçucu hale gelen su uygun bir adsorplayıcı (susuz magnezyum perklorat gibi) üzerinde adsorplanır. Adsorplayıcıdaki ağırlık artışı buharlaşan su miktarını verir. Karbonat veya bikarbonatlar yeterince asidik çözeltide ısıtılırsa CO_2 gazı açığa çıkar, uygun bir adsorplayıcı örneğin soda-kireç karışımı tarafından adsorplanır ve ağırlık artışı tayin edilir. Buharlaştırma yöntemi sülfür ve sülfidlerin analizinde de kullanılabilir. Bunun için örneğin asitle tepkimeye girmesi sonucu oluşan H_2S ve SO_2 gazları uygun birer adsorplayıcıda adsorplanmalıdır. Organik bileşiklerin yapısında bulunan karbon ve hidrojen tayininde de bir tür uçucu hale getirme yöntemi olan yakma yöntemi kullanılır. Bu yöntemde örnek oksijen atmosferinde yakılarak yapıdaki karbon CO_2 , hidrojen H_2O , azot, N_2 ve kısmen azot oksitleri oluşturur. Yanma ürünleri P_4O_{10} üzerinden geçirilerek H_2O , askarit (asbest üzerinde adsorplanmış $NaOH$) üzerinden geçirilerek CO_2 tutulur. Dolayısıyla tayin yönteminde uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan madde tartılır, ağırlık değişiminden yararlanılarak analizi istenen madde miktarı bulunur. Birden fazla bileşen uçucu hale geliyorsa bu yöntemle bu bileşiklerin miktarları tayin edilemez.

4.3- Gravimetride Hesaplar

Bir gravimetrik analizde sonuçlar iki deneysel ölçüme dayanır, bunlar örneğin ağırlığı ve bileşimi belli ürünün ağırlığıdır. Ürün aynı zamanda analit ise sonuç, analitin yüzde derişimi olarak genellikle ifade edilir.

$$\% A = \frac{A \text{ nın ağırlığı}}{\text{örnek ağırlığı}} \times 100$$

Burada A analiti göstermektedir.

Tartılan madde genellikle analit olmaz. Bu durumda analitin ağırlığının, ürün ağırlığından yararlanılarak hesaplanması gerekir.

Bunun için A ile tartılan ürün arasında bir eşitlik kurmak mümkündür.

$$\% A = \frac{\text{Ürün ağırlığı} \times GF}{\text{Örnek ağırlığı}} \times 100$$

Burada GF gravimetrik faktörü göstermektedir, aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$GF = \frac{\text{analizi istenen maddenin formül ağırlığı}}{\text{tartılan maddenin formül ağırlığı}} \times \frac{a}{b}$$

Bağintıda a ve b analit ile tartılan maddeyi kimyasal olarak eşdeğer hale getirmek için kullanılan küçük tam sayılardır. Bazı gravimetrik faktör değerleri Çizelge 4.5 de verilmiştir.

ÖRNEK 4.1-

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ve safsızlık içeren bir örnekten 2,1463 g tartılıyor, çözünürleştirme işleminden sonra demir, Fe^{3+} e yükseltgeniyor ve 8-hidroksikinolin ile $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ halinde çöktürülüyor. Çökelek süzülüp yakılarak Fe_2O_3 halinde tartılıyor. Ağırlığı 0,4216 g olarak bulunduğuna göre örnekteki Fe ve S nin % leri nedir? Fe(55,85), S(32,06)

Çözüm:

Fe ile Fe_2O_3 arasındaki G.F aşağıdaki gibidir.

$$G.F = \frac{\text{Fe formül ağırlığı}}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ formül ağırlığı}} \times \frac{2}{1}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ağırlığı} \times \frac{\text{Fe formül ağırlığı}}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ formül ağırlığı}} \times \frac{2}{1}}{\text{Örneğin ağırlığı}} \times 100$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,4216 \times \frac{55,85 \times 2}{159,69}}{2,1463} \times 100 = \%13,74$$

S ile Fe_2O_3 arasındaki G.F aşağıdaki gibidir.

$$G.F = \frac{S \text{ formül ağırlığı}}{Fe_2O_3 \text{ formül ağırlığı}} \times \frac{4}{1}$$

dolayısıyla

$$\% S = \frac{Fe_2O_3 \text{ ağırlığı} \times \frac{S \text{ formül ağırlığı}}{Fe_2O_3 \text{ formül ağırlığı}} \times \frac{4}{1}}{\text{Örneğin ağırlığı}} \times 100$$

ve

$$\% S = \frac{0,4216 \times \frac{32,06 \times 4}{159,69}}{2,1463} \times 100 = \% 15,78$$

ÖRNEK 4.2-

Verilen bir süt örneği %88,41 su ve % 4,28 yağ içermektedir. Buharlaştırma ile su yüzdesi 18,62 ye indirildiğinde örnekteki yağın yüzde derişimi ne olur?

Çözüm:

İlk durumda sütteki katı madde miktarı $100 - 88,41 = 11,6$ g dir. Bu miktar, suyun buharlaştırılması ile değişmeyecektir. Buharlaştırmadan sonra 100 g sütteki su miktarını w_{su} ile gösterirsek

$$\% H_2O = \frac{w_{su}}{w_{su} + 11,6} \times 100 \text{ olur}$$

$$18,62 = \frac{w_{su}}{w_{su} + 11,6} \times 100 \text{ eşitliğinin çözümünden}$$

$w_{su} = 2,65$ g bulunur.

Çizelge 4.5. Bazı Gravimetrik Faktörler

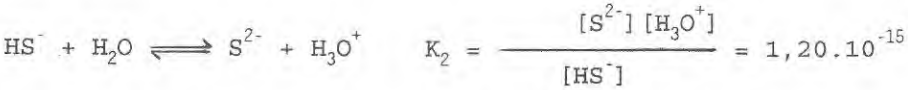
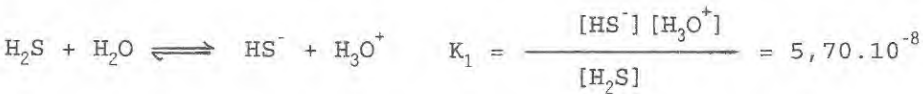
Analit	Tartılan Bileşik	Gravimetrik Faktör, GF
SO ₃	BaSO ₄	$\frac{SO_3}{BaSO_4}$
Ca	CaCO ₃	$\frac{Ca}{CaCO_3}$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$\frac{2xFe_2O_3}{3xFe_2O_3 + 2xFe_3O_4}$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{P_2O_5}{Mg_2P_2O_7}$
Cl ₂	AgCl	$\frac{Cl_2}{2xAgCl}$
HgO	Hg ₅ (IO ₆) ₂	$\frac{5xHgO}{Hg_5(IO_6)_2}$
CaCO ₃	CaC ₂ O ₄	$\frac{CaCO_3}{CaC_2O_4}$
K ₂ Cr ₂ O ₇	BaCrO ₄	$\frac{K_2Cr_2O_7}{2xBaCrO_4}$
NaIO ₃	PbI ₂	$\frac{NaIO_3}{2xNaIO_3}$
K ₃ Fe(CN) ₆	Fe ₂ O ₃	$\frac{Fe_2O_3}{2xK_3Fe(CN)_6}$
Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ O ₃	$\frac{Na_2B_4O_7}{2xB_2O_3}$
KMnO ₄	Mn ₃ O ₄	$\frac{KMnO_4}{3xKMnO_4}$
KI	Ba(IO ₃) ₂	$\frac{KI}{2xKI}$
MgSO ₄	Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂	$\frac{MgSO_4}{Mg(C_9H_6ON)_2}$
HgO	Hg ₂ I ₂	$\frac{HgO}{2xHgO}$
		$\frac{Hg_2I_2}{2xHgO}$

100 g sütteki yağın ağırlığı 4,28 g olduğuna göre buharlaştırmadan sonra

$$\% \text{ yağ} = \frac{4,28}{w_{su} + 11,6} \times 100 = \frac{4,28}{(2,65+11,6)} \times 100 = \% 30,04$$

4.4- Seçimli Çöktürme

Bir çözeltide ele alınan çöktürücü ile çökebilecek birden fazla tür bulunabilir. Bu durumda çöktürücünün azar azar eklenmesi sürecinde en az çözünen maddenin en önce çökmesi beklenir. Ancak farklı türlerin çözünürlükleri arasındaki fark yeterince fazla ise nicel bir ayırma söz konusu olur ve ilk çöken madde diğerleri çökmeden ortamdaki uzaklaştırılabilir. Genel bir kural olarak, ilk çöken maddenin çözeltideki derişimi 1×10^{-6} M ye indiginde diğer maddeler hala çökmüyorsa ayırmanın nicel olduğu düşünülür. Son yıllarda nicel ayırma için kullanılan kural şu şekilde değiştirilmiştir. Çökerek ayrılması düşünülen maddenin her 1000 taneciğinden birisi çözeltide kalıyor 999 u çökerek ortamdaki uzaklaşıyorsa bu çökme olayı niceldir ve seçimli çöktürmelerde de aynı kural geçerlidir. Yani en az çözünen maddenin her 1000 tanesinden sadece biri çözeltide kaldığı halde diğer madde(maddeler) için çökme olayı gerçekleşmiyorsa ($Q \leq K_{cc}$ ise) ayırma nicel olarak düşünülür. Seçimli çöktürme, analizlerde çok kullanılan yöntemlerden biridir. Sülfür, hidroksit ve karbonat iyonları ile katyonların birbirinden ayrılması bu yöntemin en çok kullanılan örneklerini oluşturur. Şimdi sülfür ile olan ayırma üzerinde biraz duralım. Sülfür H_2S asidi ile ilgili olduğundan, çözeltideki S^{2-} derişimi çözeltinin pH si ile yakından ilgilidir. H_2S ile S^{2-} arasındaki ilişkiyi veren iyonlaşma dengelerini düşünelim.



Bu iki dengeyi birlikte düşünüp toplamını alırsak



eşitliği elde edilir. Bu dengenin denge sabiti K,

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 6,84 \cdot 10^{-23}$$

olur. Gazların sudaki çözeltilerindeki doygun derişimin 0,1 M olduğu düşünülürse

$$6,84 \cdot 10^{-23} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{0,1}$$

ve

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,84 \cdot 10^{-24}$$

olur. Görüldüğü gibi çöktürücü S^{2-} nin derişimi H_3O^+ derişimine, dolayısıyla pH ye bağılı olarak değişir. Sülfürle yapılan çöktürmelerde pH gerekli değere ayarlanarak seçimli çöktürme yapılabilir.

ÖRNEK 4.3-

Cd^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını 0,1 M derişimlerde içeren bir çözelti H_2S ile doyuruluyor. Cd^{2+} ve Mn^{2+} iyonları sülfürleri halinde nicel olarak ayrılabilir mi? Bunun için çözeltinin pH değeri ne olmalıdır?

Çözüm:



CdS nin çökmesi için S^{2-} derişimi

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-28}}{0,1} = 2,0 \cdot 10^{-27} \text{ M}$$

MnS nin çökmesi için S^{2-} derişimi

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{3,0 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

olmalıdır. CdS ün çökmesi için gerekli S^{2-} derişimi daha küçük olduğundan önce CdS çöker. Ayırmanın nicel olması için Cd^{2+} derişiminin $1 \cdot 10^{-6}$ M a inmesi gerektiği düşünülürse bu durumda S^{2-} derişimi

$$[S^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-28}}{1 \cdot 10^{-6}} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$

olur. $2,0 \cdot 10^{-22} \ll 3,0 \cdot 10^{-12}$ olduğundan MnS çökmez ve ayrılma niceldir. Çözeltideki S^{2-} derişimini $2,0 \cdot 10^{-22} \text{ M}$ ile $3,0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ arasında tutmamız için H_3O^+ derişimini hangi değerler arasında tutmalıyız? Şimdi bunu hesaplayalım.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6,84 \cdot 10^{-24}}{2,0 \cdot 10^{-22}}} = 0,19 \text{ M}$$

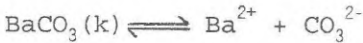
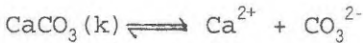
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{6,84 \cdot 10^{-24}}{3,0 \cdot 10^{-13}}} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Demekki Cd^{2+} ve Mn^{2+}, S^{2-} çökeleği halinde birbirlerinden nicel olarak ayrılabilir. Bunun için çözeltinin H_3O^+ derişimi $0,19-4,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ arasında veya pH $0,72-4,33$ arasında olmalıdır.

ÖRNEK 4.4-

Bir çözelti $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M Ca}^{2+}$ ve $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M Ba}^{2+}$ içermektedir. Çöktürücü olan $0,1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ ün kullanıldığını düşününüz. Bu iki iyon karbonat çökeleklerinden yararlanılarak birbirinden nicel olarak ayrılabilir mi? $K_{çç}(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $K_{çç}(\text{BaCO}_3) = 8,1 \cdot 10^{-9}$

Çözüm:



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{8,1 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 8,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi BaCO_3 ün çökmesi için gerekli karbonat derişimi daha küçüktür, dolayısıyla önce BaCO_3 çöker. Nicel ayırma koşulu Ba^{2+} derişiminin $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ a inmesi olduğuna göre bu derişim için CO_3^{2-} derişimi

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{8,1 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

dır, görüleceği gibi bu değer Ca^{2+} için gerekenden daha büyüktür, ayırma nicel değildir.

ÖRNEK 4.5-

NaCl , NaBr ve NaI derişimleri bakımından $1,0 \cdot 10^{-3}$ M olan bir çözeltiye yavaş yavaş katı AgNO_3 ekleniyor. Her bir halojenürün gümüş halojenür halinde çökmesi için gerekli olan başlangıç gümüş iyonu derişimi nedir? Hangi halojenür en önce çöker? $K_{\text{çç}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{çç}}(\text{AgBr}) = 3,3 \cdot 10^{-13}$, $K_{\text{çç}}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$

Çözüm:



$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$



$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi AgNO_3 çözeltiye yavaş yavaş eklendiğinde önce AgI , daha sonra AgBr ve en sonra da AgCl çöker.

ÖRNEK 4.6-

Soru 4.5 de verilen çözeltide AgBr çökelmeye başladıığında I^- nin % kaçının çöktüğünü bulunuz. Aynı işlemi AgCl çökelmeğe başladığında I^- ve Br^- için yapınız.

Çözüm:

AgBr nin çökmesi için gerekli Ag^+ derişimi $3,3 \cdot 10^{-10}$ dur, bu değeri kullanarak bu noktada çözeltilerde kalan I^- derişimini bulalım.

$$[Ag^+][I^-] = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

$$[I^-]_{\text{çözelti}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{3,3 \cdot 10^{-10}} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\%I^-_{\text{çözelti}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-3}} \times 100 = \%0,045$$

AgCl ün çökmesi için gerekli Ag^+ derişimi $1,8 \cdot 10^{-7}$ M dır. AgI ve AgBr için olayı inceleyelim.

$$[I^-]_{\text{çözelti}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 8,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\%I^-_{\text{çözelti}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} \times 100 = \%0,000083$$

$$[Br^-]_{\text{çözelti}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\%Br^-_{\text{çözelti}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-3}} \times 100 = \%0,18$$

Görüldüğü gibi AgBr çökmeye başladığında I^- nin çökme yüzdesi

$$100 - 0,045 = \%99,959$$

AgCl çökmeye başladığında I^- nin çökme yüzdesi

$$100 - 0,000083 = \%99,99991$$

ve Br^- ün çökme yüzdesi ise

$$100 - 0,18 = 99,82$$

$$100 - 0,18 = 99,82$$

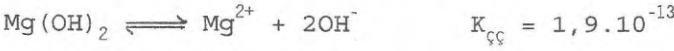
dir. Sonuç olarak I^- nin Br^- den ve Cl^- den nicel olarak ayrılabilirdi, ancak Br^- nin Cl^- den nicel olarak ayrılamadığı söylenebilir.

ÖRNEK 4.7-

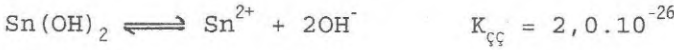
Bir çözeltide Sn^{2+} ve Mg^{2+} derişimleri 0,1 M olarak verilmiştir. Bu iki iyonu hidroksit çökeleklerinden yararlanarak ayırmak mümkünmüdür? Mümkünse nicel ayırma hangi pH değerleri arasında yapılabilir. $K_{çç}(Mg(OH)_2) = 1,9 \cdot 10^{-13}$, $K_{çç}(Sn(OH)_2) = 2,0 \cdot 10^{-26}$

Çözüm:

Verilen iyonların hidroksitleri halinde çökmesi için gereken OH^- derişimlerini hesaplayalım.



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{0,1}} = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-26}}{0,1}} = 4,47 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi $Sn(OH)_2$ nin çökmesi için gerekli minimum OH^- derişimi $Mg(OH)_2$ nin çökmesi için gerekenden daha az olduğundan önce $Sn(OH)_2$ çöker. Çökmenin nicel olması için koşul Sn^{2+} nin çözeltide $1 \cdot 10^{-6}$ M a indiği andaki OH^- derişiminin $Mg(OH)_2$ yi çöktürmeye yetecek kadar olmamasıdır. Bu durumu inceleyelim.

$$(10^{-6}) [OH^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-26}$$

$$[OH^-]^2 = 2,0 \cdot 10^{-20}$$

$$[OH^-] = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Bu derişim $1,30 \cdot 10^{-6}$ M dan küçük olduğuna göre bu iki iyon nicel olarak hidroksit çökelekleri kullanılarak ayrılabilir. pH aralığı 4,15-8,14 dür.

PROBLEMLER

- 4.1. Çökeleğin olgunlaştırılması ne demektir, niçin yapılır?
- 4.2. Süzülen çökelek neden yıkanır, bu işlemde nelere dikkat edilir?
- 4.3. BaO ve CaO içeren bir karışımdan 2,00 g tartılıyor. Oksitler, sülfatları halinde çöktürülerek tayin edilmek isteniyor ve 4,00 g. sülfat karışımı elde ediliyor. Karışımda BaO ve CaO yüzdeleri nedir? BaO(233,0), CaO(56,0).
- 4.4. Bir demir mineralinde %11-15 demir olduğu tahmin ediliyor. Fe^{3+} , hidroksit halinde çöktürülüp Fe_2O_3 halinde sabit tartıma getirilerek tayin edileceğine göre 100 mg Fe_2O_3 elde etmek için kaç gram mineral örneği kullanılır? $Fe_2O_3(159,7)$, Fe(55,85).
- 4.5. Homojen çöktürmenin avantajları nedir, homojen çöktürücülere hangi reaktifleri örnek olarak verebilirsiniz?
- 4.6. KBr ve inert safsızlık içeren bir örnekten 0,523 g, fazlaca $AgNO_3$ ile etkileştiriliyor ve 0,815 g AgBr elde ediliyor. KBr yüzdesi nedir? KBr(119,0), AgBr(187,7).
- 4.7. Bir alüminyum alaşımında Al^{3+} , 8-hidroksikmolün ile $Al(C_9H_6ON)_3$ halinde çöktürülüyor ve bu yapıda sabit tartıma getiriliyor. 2,021 g alaşım 0,2862 g çökelek verdiği göre Al yüzdesi nedir? $Al(C_9H_6ON)_3(459,0)$, Al(27).
- 4.8. Bir örnekte Al^{3+} tayininde 0,944 g üre kullanılıyor. Bu çözeltide Al^{3+} miktarı nedir? $(H_2N)_2CO(60,0)$.
- 4.9. Bir mineralde %85 Cu olduğu tahmin ediliyor ve gravimetrik yöntemle analizinde çöktürücü olarak tiyoasetamit kullanıyor. Bu mineralden 1,00 g numune alınıyor. Ne kadar tiyoasetamit gerekir? Cu(63,5), $CH_3CSNH_2(75,1)$.
- 4.10. Bir çözelti 0,1 M Cu^+ , 0,1 M Ag^+ ve 0,1 M Au^+ içeriyor. NaCl katısı ekleniyor(hacim değişmiyor). Hangisi önce çöker? AgCl çökmeye başladığında ortamda kalan Au derişimi ve yüzdesi nedir? CuCl çökmeye başladığında ortamda kalan Au ve Ag derişimleri ve çözeltide kalan yüzdeleri nedir? $K_{çç}(AgCl)=1,82 \cdot 10^{-10}$, $K_{çç}(AuCl)=2,0 \cdot 10^{-13}$, $K_{çç}(CuCl)=1,9 \cdot 10^{-7}$.
- 4.11. Fe^{3+} bakımından 0,1 M ve Mg^{2+} bakımından 0,1 M olan bir çözeltiden hidroksitleri halinde çöktürülerek bu iki iyon kantitatif olarak ayrılabilir mi, çökmeleri için gerekli hidroksit derişimlerini bularak cevap veriniz. $K_{çç}(Fe(OH)_3)=4,0 \cdot 10^{-38}$, $K_{çç}(Mg(OH)_2)=1,8 \cdot 10^{-11}$.

- 4.12. Bir çözelti Cd^{2+} ve Tl^+ içeriyor. Her birinin derişimi 0,1 M olan bu çözeltide iki iyonun birbirinden kantitatif olarak ayrılabilmesi için pH aralığı ne olmalıdır? $K_{\text{çç}}(\text{CdS})=2,0 \cdot 10^{-28}$, $K_{\text{çç}}(\text{Tl}_2\text{S})=1,0 \cdot 10^{-22}$.
- 4.13. 0,30 M HCl li bir ortamda 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ bulunuyor. Ortama H_2S gönderiliyor. ZnS çöker mi? $K_{\text{çç}}(\text{ZnS})=1,1 \cdot 10^{-21}$.
- 4.14. Bir çözeltinin Cl^- derişimi 0,1 M, CrO_4^{2-} derişimi 0,1 M dir. Çözeltiye AgNO_3 katılınca AgCl ve Ag_2CrO_4 den hangisi önce çöker? $K_{\text{çç}}(\text{AgCl})=1,82 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{çç}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1,90 \cdot 10^{-12}$.
- 4.15. 4.14 de verilen problemde Ag_2CrO_4 çökmeye başladığında Cl^- derişimi nedir? Çözeltide başlangıçtaki Cl^- nin ne kadarı kalmıştır?
- 4.16. Bir çözelti 0,1 M K_2SO_4 ve 0,1 M K_2CrO_4 içeriyor. Bu çözeltiye $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ekleniyor. Hangi çökelek önce çöker? İkinci çökelek çökmeye başladığında anyonun çökme yüzdesi nedir? $K_{\text{çç}}(\text{PbSO}_4)=1,8 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{çç}}(\text{PbCrO}_4)=1,8 \cdot 10^{-14}$.

BÖLÜM.5

NÖTRALİZASYON TİTRASYONLARI

Hacim ölçümüne dayanan analize volumetrik analiz denir. Bu tür analizler oldukça çabuk yapılabilir ve yeterli doğrulukta sonuçlar verir. Volumetrik analiz işlemine titrasyon denir. Titrasyon, bir çözeltiyi (buna genellikle titrant adı verilir), büret kullanarak diğer bir maddenin çözeltisine (buna genellikle analit adı verilir) yavaş yavaş ilave etmek demektir. Titrasyonları tepkime türlerine göre asit-baz (nötralizasyon), çöktürme, kompleksleştirme ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonları şeklinde gruplara ayırmak mümkündür. Bu bölümde asit-baz yani nötralizasyon titrasyonları ele alınacaktır.

5.1- Titrasyonda Genel Prensipler

Titrant, analitin nicel analizini sağlayabilecek özelliklere sahip olan bir standard çözeltidir, bu çözeltiler için ayarlı çözelti ifadesi de kullanılabilir. Bir çözelti, primer standard olarak kabul edilebilen bir maddeden yola çıkılarak hazırlanabilir, bu durumda bu çözeltiyi tekrar ayarlamaya gerek yoktur, aksi takdirde primer standard olarak kabul edilen bir madde ile tepkimeye sokularak derişimi tam olarak belirlenir. İkinci işleme ayarlama işlemi (standardizasyon) denir. Her iki olay için de primer standard olabilecek maddelerin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin primer standard olabilmesi için aşağıda önemli olanları sıralanan bazı özelliklere sahip olması gerekir.

1- Madde en az %99,8 saflıkta olmalı ve safsızlıkların miktarı ve türü tam olarak bilinmelidir.

2- Madde oda sıcaklığında ve kurutma sıcaklığında kararlı

olmalı ve kristal sulu olanlarda ise belirgin bir yapı belli bir sıcaklıkta sağlanabilmelidir.

3- Maddenin formül ağırlığı mümkün olduğunca yüksek olmalıdır.

4- Kendisi suda çözünmeli ve titrasyon ürünü de yine suda çözünür olmalıdır (susuz ortam titrasyonlarında ise uygun çözücüde hem kendisi hem de titrasyon ürünü çözünür olmalıdır).

Nötralizasyon titrasyonlarında en çok kullanılan ayarlı asit çözeltisi HCl çözeltisi, en çok kullanılan ayarlı baz çözeltisi ise NaOH çözeltisidir. Bunların ayarında kullanılan primer standartlar genellikle HCl için sodyum karbonat, Na_2CO_3 , NaOH için ise potasyum asit ftalat, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$ dır.

Bir tepkimenin volumetrik analizde kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1- Tepkime çabuk olmalı, titrasyon kısa bir zaman dilimi içerisinde bitirilebilmelidir.

2- Titrasyonda tek bir tepkime oluşmalı, yan tepkimeler olmamalıdır.

3- Tepkime stokiyometrik olmalıdır.

4- Tepkimenin tamamlanması herhangi bir fiziksel değişim ile gözlenebilmeli ve tam olarak belirlenebilmelidir.

5- Tepkimede bozucu iyonlar titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılabilmeli veya uygun koşullar sağlanarak bozucu etkileri giderilebilmelidir.

Bir titrasyonda titrant, primer standard çözeltisine veya analiz edilecek madde ortamına en az tam olarak tepkimeye girecek kadar ilave edilmelidir. Çözeltiden kullanılan hacim, bürerin ilk ve son noktaları arasındaki farktan tesbit edilir. Titrantın tam olarak analit ile tepkimeye girdiği nokta eşdeğer nokta olarak isimlendirilir. Bu noktada ilave edilen ayarlı titrantın miktarı, analitin miktarına eşdeğerdir. Ancak pratikte titrasyon eşdeğer noktada durmayabilir. Eşdeğer noktayı belirleyebilmek için kullandığımız bir maddenin (indikatör), tepkimenin tam olduğunu belirttiği noktaya kadar titrasyon devam eder. Dolayısıyla titrasyonu bitirdiğimiz nokta ile eşdeğer nokta birbirinden farklı olabilir. Amaç bu iki noktayı mümkün olduğunca üst üste getirmektir. Titrasyonu bitirdiğimiz noktaya dönüm noktası adı verilir. Dönüm noktası ile eşdeğer nokta arasındaki fark titrasyon hatası olarak da belirtilebilir. Titrasyon hatasını minimuma indirmek ancak uygun bir indikatör seçimi ile mümkündür. İndikatör, genelde analit çözeltisine eklenir ve eşdeğer nokta veya civarında gözlenebilir bir değişiklik verir. Asit-baz

titrasyonlarında genel olarak pH indikatörleri kullanılır. Asit-baz indikatörleri veya pH indikatörleri, organik boya maddeleridir. Bunlar ya zayıf bir asit (fenolftaleyn gibi) veya zayıf bir baz (metil oranj gibi) karakterinde olabilirler. Çizelge 5.1 de bazı pH indikatörlerine ait özellikler verilmiştir. pH indikatörleri buldukları ortamda aynen zayıf asit ve bazlar da olduğu gibi iyonlaşırlar, iyonlaşma ürünlerinin derişimi çözeltinin pH si ile değişir. Örneğin zayıf bir asit olan bir indikatörü HIn ile gösterirsek, sulu çözeltide aşığıdaki iyonlaşma dengesi düşünölmelidir.



Bu tepkimenin denge sabiti, K_a ,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

olup H_3O^+ derişimi,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

ve

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

dir. Çıplak gözle bir ortamdaki renk değişimini fark edebilmemiz için $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ değerinin 10/1 veya 1/10 olması gerekir. Diğer bir deyişle

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

olur ve pH, $\text{p}K_a - 1$ den $\text{p}K_a + 1$ e değiştiiğinde renk asit renginden baz rengine dönüşecektir.

5.2- Kuvvetli Asit-Kuvvetli Baz Titrasyonları

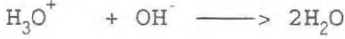
Nötralizasyon titrasyonu, bir çözücöde doğrudan veya dolaylı olarak tepkimeye girip hidrojen ve hidroksil iyonları veren analitlerin derişimlerinin tayininde en çok kullanılan titrasyon türüdür. Bu bölümde kuvvetli bir monoprotik asitin, kuvvetli bir tek fonksiyonlu bazla titrasyonu ile kuvvetli bir tek fonksiyonlu bazın, kuvvetli bir monoprotik asitle titrasyonu incelenecektir.

Çizelge 5.1. Bazı asit baz indikatörleri

İsmi	Hazırlanışı	Renk (düşük pH- yüksek pH)	pH aralığı	pK _a
Krezol kırmızısı	%0,1 (suda)	kırmızı-sarı	0,2-1,8	-
Timol mavisi	%0,1 (suda)	kırmızı-sarı	1,2-2,8	1,7
Metil sarısı	%0,1 (%90 alkol)	kırmızı-sarı	2,4-4,0	3,1
Metil oranj	%0,1 (suda)	kırmızı-sarı	3,1-4,4	3,7
Bromofenol mavisi	%0,1 (suda)	sarı-mavi	3,0-4,6	4,2
Bromokrezol yeşili	%0,1 (suda)	sarı-mavi	3,8-5,4	4,7
Metil kırmızısı	%0,1 (suda)	pembe-sarı	4,4-6,2	5,1
Bromokrezol moru	%0,1 (suda)	sarı-mor	5,2-6,8	6,3
Bromotimol mavisi	%0,1 (suda)	sarı-mavi	6,0-7,6	7,0
Fenol kırmızısı	%0,1 (suda)	sarı-kırmızı	6,8-8,4	7,9
Krezol kırmızısı	%0,1 (suda)	sarı-kırmızı	7,2-8,8	8,3
Timol mavisi	%0,1 (suda)	sarı-mavi	8,0-9,6	8,9
Fenolftaleyn	%0,1 (%70 alkol)	renksiz-kırmızı	8,3-10,0	9,6
Timolftaleyn	%0,1 (%70 alkol)	renksiz-mavi	9,0-10,5	9,2
Alizarin sarısı	%0,1 (suda)	sarı-leylak	10,1-12,0	-

5.2.1- Kuvvetli asitin kuvvetli bazla titrasyonu

Bu tür titrasyonda titrant ve analit %100 iyonlaşmış durumda olduğundan, titrasyon tepkimesi, H_3O^+ ile OH^- nin birleşerek su oluşturması şeklinde gösterilebilir. Örneğin HCl nin NaOH ile titrasyonu



şeklinde dir. Cl^- ve Na^+ iyonlarının çözeltinin pH si üzerinde etkileri yoktur.

Titrasyon olayını teorik olarak incelemek için titrantı yavaş yavaş ilave ettiğimizde pH deki değişimi hesaplamamız ve eşdeğer noktadaki pH veya pOH değerini bulmamız gerekir. Böylece pH nin titrant hacmine karşı değişimini veren teorik eğri (titrasyon eğrisi) çizilebilir ve eşdeğer noktadaki pH değeri kullanılarak uygun indikatör veya indikatörler seçilebilir.

Şimdi 50,0 mL 0,100 M HCl nin 0,100 M NaOH ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim. Titrasyondaki pH değişimini belirlemek için çeşitli noktalardaki pH değerlerini bulmamız gerekir.

1- Başlangıç pH si, $V_{NaOH} = 0,0$ mL

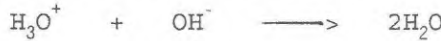


$$[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,100 \text{ M}$$

$$pH = -\log 1,00 \cdot 10^{-1} = 1,00$$

2- Orta nokta pH si, $V_{NaOH} = 25,0$ mL

Titrant ilave edildiği andan itibaren H_3O^+ ile OH^- arasında su oluşumu tepkimesini düşünmemiz gerekir.



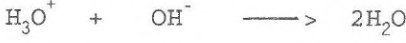
Başlangıç:	50x0,1	25x0,1
(milimol)	5	2,5
Tep.Son.		
(milimol)	2,5	0

Çözeltide 2,5 mmol HCl vardır, yani başlangıç derişiminin yarısı nötralleşmiştir.

$$[H_3O^+] = \frac{2,5}{75} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 3,30 \cdot 10^{-2} = 1,48$$

- Eşdeğerlik öncesinde pH, $V_{\text{NaOH}} = 49,9 \text{ mL}$



başlangıç:	50x0,1	49,9x0,1
(milimol)	5	4,99
tep.Son.		
(milimol)	0,01	0

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,01}{99,9} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,00 \cdot 10^{-4} = 4,00$$

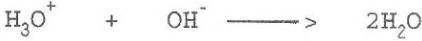
- Eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$



başlangıç :	50x0,1	50x0,1
(milimol)	5	5
tep.Son.:		
(milimol)	0	0

Çözeltide sadece Na^+ ve Cl^- vardır. Çözelti pH si suyun pH si dir, yani 7,00 dir.

- Eşdeğerlikten hemen sonra pH, $V_{\text{NaOH}} = 50,1 \text{ mL}$



başlangıç	50x0,1	50,1x0,1
(milimol)	5	5,01
tep.Son.:		
(milimol)	0	0,01

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = \frac{0,01}{100,1} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,00 \cdot 10^{-4}} = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10,00$$

- Eşdeğerlikten oldukça ilerde pH, $V_{\text{NaOH}} = 60,0 \text{ mL}$



Başlangıç: 50x0,1 60x0,1
(milimol) 5 6
Tep.Son.:
(milimol) 0 1

$$[\text{OH}^-] = \frac{1}{110} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{9,09 \cdot 10^{-3}} = 1,10 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 11,96$$

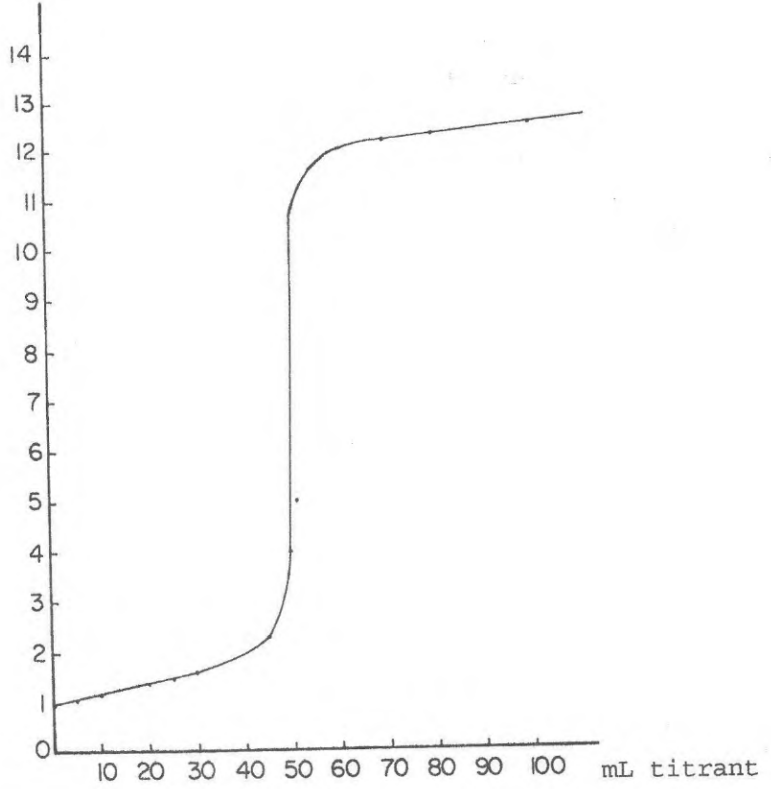
Bundan sonra NaOH ilave ettikçe çözelti, 0,1 M NaOH çözeltisi gibi davranmaya başlar ve sonuçta pH 13,00 olur.

Titrasyonla ilgili çeşitli noktalardaki pH değerleri Çizelge 5.2 de ve titrasyon eğrisi Şekil 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.2. 50,0 mL 0,100 M HCl nin 0,100 M NaOH ile titrasyonunda titrant hacmine karşı pH değerleri

$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH	$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH
0,0	1,00	50,0	7,00
10,0	1,18	50,1	10,00
20,0	1,37	60,0	11,96
25,0	1,48	70,0	12,22
30,0	1,60	80,0	12,36
40,0	1,95	100,0	12,52
49,9	4,00	∞	13,00

Hesaplamalardan ve titrasyon eğrisinden de görüldüğü gibi kuvvetli bir asitin, kuvvetli bir bazla titrasyonunda pH değişimi önce yavaştır, ancak eşdeğer nokta civarında pH de büyük bir sıçrama göze çarpar. Eşdeğer noktanın pH si mutlaka 7 dir. Ancak bunun hemen altında pH 3-4 e kadar düşmekte, hemen üstünde ise pH 11-12 ye kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla eşdeğer nokta dolayında pH değişimi 6-7 pH birimi kadar olabilmektedir. pH nin titrant hacminin çok az bir değişimi ile asidik bölgeden bazik bölgeye değişmesi, bu tür titrasyonda, titrasyon hatasına neden olmadan çeşitli indikatörlerin kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Örneğin çizdiğimiz titrasyon eğrisi için metil oranj (asit bölge indikatörü), bromotimol mavisi (nötr bölge indikatörü) ve fenolftalein (baz bölge indikatörü) rahatlıkla kullanılabilir. Titre edilen asit ve bazın derişimleri titrasyon eğrisinin şekli.



Şekil 5.1. 50,0 mL 0,100 M HCl nin 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi

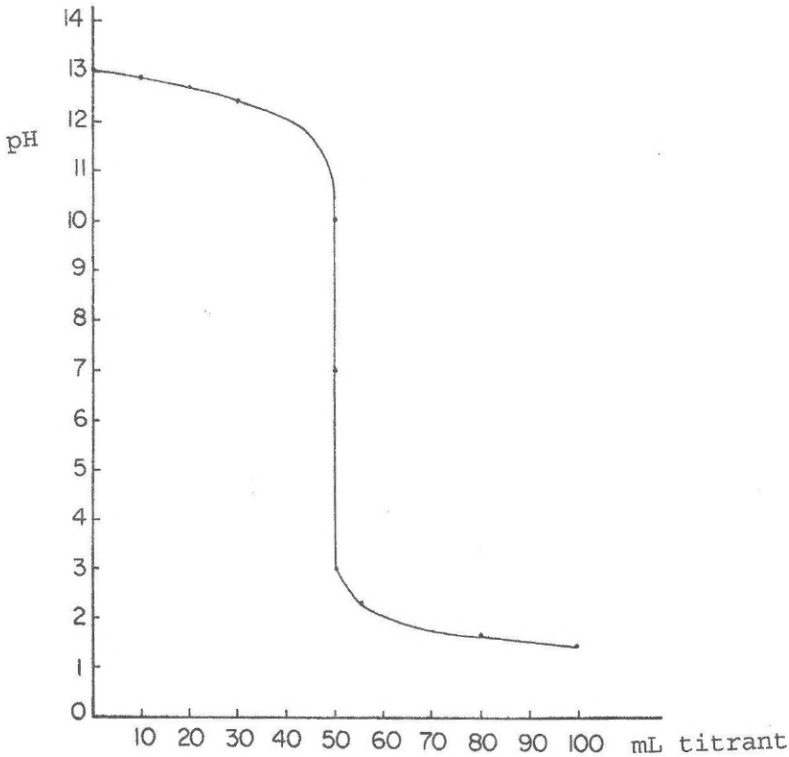
için önemli rol oynar. Değişim düştükçe sıçrama aralığı düşer, değişmeyen eşdeğer nokta pH sidir. Örneğin 10^{-4} M HCl nin 10^{-4} M NaOH ile titrasyonunda pH sıçraması çok azdır ve ancak bromoşimol mavisi indikatörü kullanılabilir (10^{-4} M 50,0 mL HCl nin 10^{-4} M NaOH ile titrasyon eğrisini çiziniz ve sıçrama aralığını görünüz).

5.2.2- Kuvvetli bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu

5.2.1. de belirtildiği gibi bu titrasyonda da tepkime OH^- ile H_3O^+ nın birleşerek su oluşturması şeklinde ifade edilebilir. Titrasyon eğrisi aynı şekilde çizilir. Ancak eğrinin şekli, Şekil 5.1 de verilenin tam tersidir, yani pH yüksek değerden yavaş yavaş aşağı inerek, yine pH 7 dolayında bir atlama yaparak düşük pH değerine dönüşür. Bu tür bir titrasyona ait pH değerleri Çizelge 5.3 de ve titrasyon eğrisi de Şekil 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 5.3. 50,0 mL 0,100 M NaOH nin 0,100 M HCl ile titrasyonu, titrant hacmine karşı pH değerleri

V, mL	pH	V, mL	pH
0,0	13,00	50,0	7,00
10,0	12,82	50,1	4,00
20,0	12,63	60,0	2,04
25,0	12,52	70,0	1,78
30,0	12,40	80,0	1,64
40,0	12,05	100,0	1,48
49,9	10,00	∞	1,00



Şekil 5.2. 50,0 mL 0,100 M NaOH nin 0,100 M HCl ile titrasyon eğrisi.

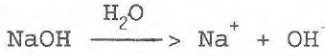
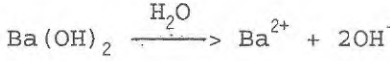
Titrasyon eğrilerinin çiziminde görüldüğü gibi molariteler, 3 anlamlı rakama kadar verilmiştir ve 0,100 M kullanılmıştır. Pratikte derişimlerin mutlaka 0,100 M olması gerekmez, ancak 3 veya 4 anlamlı rakama kadar derişimin tayin edilip ifade edilmesinde yarar vardır.

ÖRNEK 5.1-

%26,4 Ba(OH)₂ ve %73,6 NaOH den oluşan bir karışımın 0,6425 gramı 0,1216 M HCl ile titre edilmektedir. Kaç mL titrant kullanılmıştır? Ba(OH)₂ (171,36), NaOH(40,00).

Çözüm:

Ba(OH)₂ ve NaOH kuvvetli bazlar olup suda %100 iyonlaşırlar.



Çözeltideki OH⁻ mol sayısı, Ba(OH)₂ den gelen OH⁻ ile NaOH den gelen OH⁻ mol sayılarının toplamı olmalıdır. Şimdi hesaplamaları yapalım.

$$\text{Çözeltide Ba(OH)}_2 \text{ mol sayısı} = 0,6425 \times \frac{26,4}{100} \times \frac{1}{171,36} = 9,90 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Hidroksit mol sayısı} = 2 \times 9,90 \cdot 10^{-4} = 1,98 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Çözeltide NaOH mol sayısı} = 0,6425 \times \frac{73,6}{100} \times \frac{1}{40,00} = 1,18 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Hidroksit mol sayısı} = 1,18 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Hidroksit}_{\text{toplam}} = 1,98 \cdot 10^{-3} + 1,18 \cdot 10^{-2} = 13,78 \cdot 10^{-3}$$

OH⁻ mol sayısı, H₃O⁺ mol sayısına eşit olacağından

$$13,78 \cdot 10^{-3} = V_{\text{HCl}} \times 0,1216$$

$$V_{\text{HCl}} = 113,32 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 113,3 \text{ mL}$$

dir.

5.3- Zayıf asit ve zayıf baz titrasyonları

Bu bölümde de zayıf bir monoprotik asitin kuvvetli bir bazla ve zayıf bir tek fonksiyonlu bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu üzerinde durulacaktır.

5.3.1- Zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonu

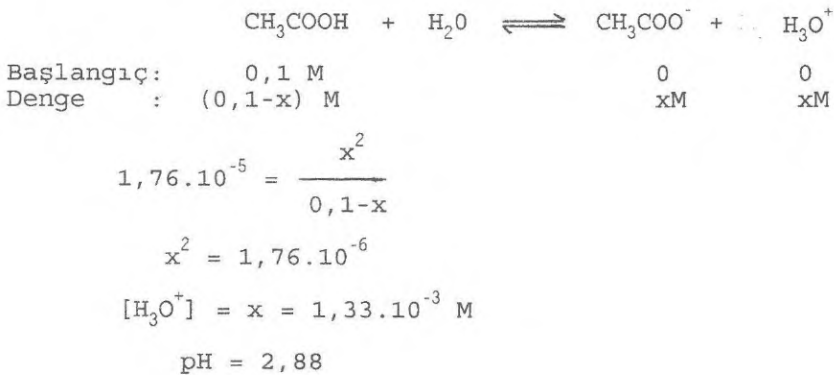
Zayıf asidin kuvvetli bazla titrasyonunda tepkime, zayıf asit molekülü ile OH^- arasındaki tepkime olarak gösterilebilir. Örneğin CH_3COOH nin NaOH ile titrasyonu



şeklindedir. Tepkimede CH_3COO^- konjuge bazı oluştuğundan çözelti pH si üzerinde etkilidir. Şimdi titrasyon eğrisini çizmeye çalışalım. 50,0 mL 0,100 M CH_3COOH nin 0,100 M NaOH ile titrasyonunu düşünelim. Daha önce yaptığımız gibi çeşitli noktalardaki pH değerlerini bulalım ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

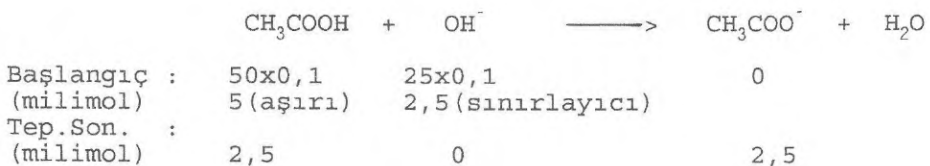
1- Başlangıç pH si, $V_{\text{NaOH}} = 0,0$ mL

Bu noktada pH, zayıf asit olan CH_3COOH tarafından belirlenir.



2- Orta nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 25,0$ mL

Titrant ilave edildiği andan itibaren CH_3COOH , NaOH ile tepkimeye girer ve çözeltide zayıf asidin (CH_3COOH), konjuge bazı (CH_3COO^-) ile bir tampon sistemi oluşturduğu düşünülebilir.



$$5,68.10^{-10} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

$$x^2 = 2,84.10^{-11}$$

$$[OH^-] = x = 5,33.10^{-6} \text{ M}$$

$$pOH = 5,27$$

$$pH = 8,73$$

Eşdeğer noktanın ötesinde pH, $V_{NaOH} = 60,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	60x0,1	
(milimol)	5	6	0
Tep.Son. :			
(milimol)	0	1	5

Görüldüğü gibi çözelti pH sini çözeltideki NaOH nin aşırısından gelen OH^- ve CH_3COO^- nin su ile tepkimesinden oluşacak OH^- belirler. Genellikle birinci etki, diğerinden daha fazladır. Şimdi hesaba geçelim.

$$[OH^-] = \frac{1}{110} = 9,09.10^{-3} \text{ M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{5}{110} = 4,54.10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{Denge : } (4,54.10^{-2} - x) \text{ M} \qquad x \text{ M} \qquad (9,09.10^{-3} + x) \text{ M}$$

$$5,68.10^{-10} = \frac{(9,09.10^{-3} + x) \cdot x}{(4,54.10^{-2} - x)}$$

$$x = 2,84.10^{-9} \text{ M}$$

$$[OH^-]_{\text{toplam}} = 9,09.10^{-3} + 2,84.10^{-9} = 9,09.10^{-3} \text{ M}$$

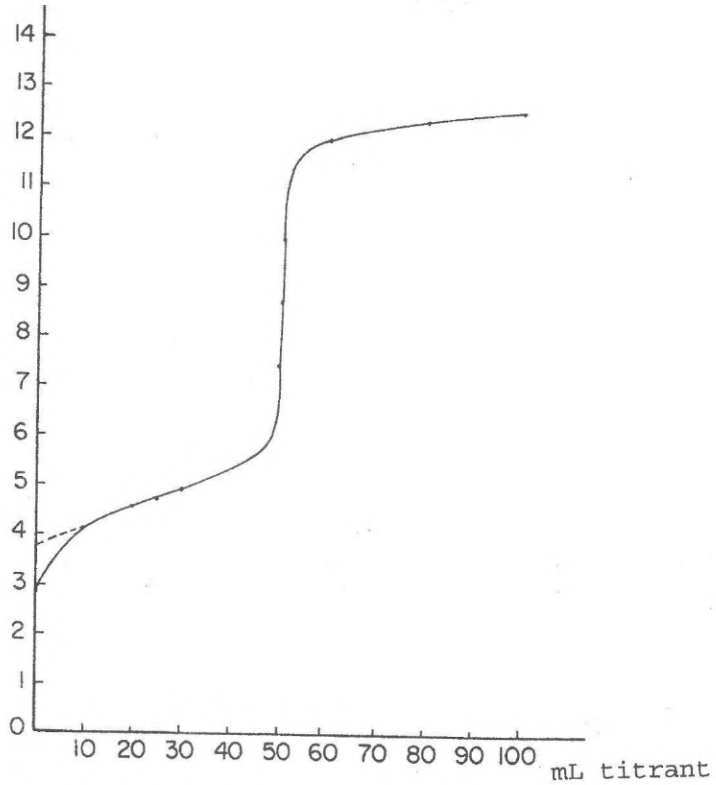
dir.Görüldüğü gibi asetatin su ile tepkimesinin pH ye etkisi, kuvvetli baz yanında ihmal edilecek kadar azdır.

$$pOH = 2,04$$

$$pH = 11,96$$

Burada sadece 4 önemli noktada pH hesapları verilmiştir. Titrasyon eğrisinde kullanılmak üzere çeşitli noktalardaki pH değerleri Çizelge 5.4 de ve titrasyon eğrisi de Şekil 5.3 de verilmiştir. Çizelge 5.4- 50,0 mL 0,100 M CH_3COOH nin 0,100 M NaOH ile titrasyonunda çeşitli noktalarda pH değerleri

$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH	$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH
0,0	2,88	50,0	8,73
10,0	4,15	50,1	10,00
20,0	4,58	60,0	11,96
25,0	4,75	70,0	12,22
30,0	4,93	80,0	12,36
40,0	5,36	100,0	12,52
49,9	7,45	∞	13,00



Şekil 5.3. 50,0 mL 0,100 M CH_3COOH nin 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi

Genel olarak zayıf asit veya zayıf baz titrasyon eğrileri, kuvvetli asit kuvvetli baz eğrileri gibi keskin bir pH değişimi göstermezler. Zayıf asitin kuvvetli bazla titrasyonunda eşdeğer noktada pH mutlaka yediden büyük olur. Dolayısıyla bu tür titrasyonlarda baz bölge indikatörlerinin kullanılması gerekir.

5.3.2- Zayıf bazın kuvvetli asitle titrasyonu

Bu durumda tepkime, zayıf baz molekülü ile H^+ arasındaki tepkime olarak gösterilebilir. Örneğin NH_3 ün HCl ile titrasyonu



şeklinde verilebilir. pH hesaplamaları 5.3.1 de anlatıldığı gibidir. Ancak burada eşdeğer noktada pH yediden küçüktür. 50,0 mL 0,100 M NH_3 çözeltisinin 0,100 M HCl ile titrasyonuna ait pH değerleri Çizelge 5.5 de ve titrasyon eğrisi de Şekil 5.4 de verilmiştir.

Çizelge 5.5. 50,0 mL 0,100 M NH_3 ün 0,100 M HCl ile titrasyonunda çeşitli noktalarda pH değerleri.

V_{HCl} , mL	pH	V_{HCl} , mL	pH
0,0	11,12	50,0	5,27
10,0	9,85	50,1	4,00
20,0	9,42	60,0	2,04
25,0	9,25	70,0	1,78
30,0	9,07	80,0	1,64
40,0	8,64	100,0	1,48
49,9	6,55		1,00

Zayıf bazın titrasyonunda eşdeğer noktada pH yediden küçük olur. Dolayısıyla asit bölge indikatörlerinden birinin kullanılması gerekir.

ÖRNEK 5.2-

HA zayıf asidi içeren 2,000 gram örnek 60,0 mL suda çözülmüş ve 0,100 M NaOH ile titre edilmiştir. HA nın mol kütlesi 125,0 dir. Titrasyonda orta nokta pH si 6,00; eşdeğer nokta pH si ise 9,30 olarak bulunmuştur. Buna göre asidin K_a sı ve HA nın örnekteki yüzdesi nedir.

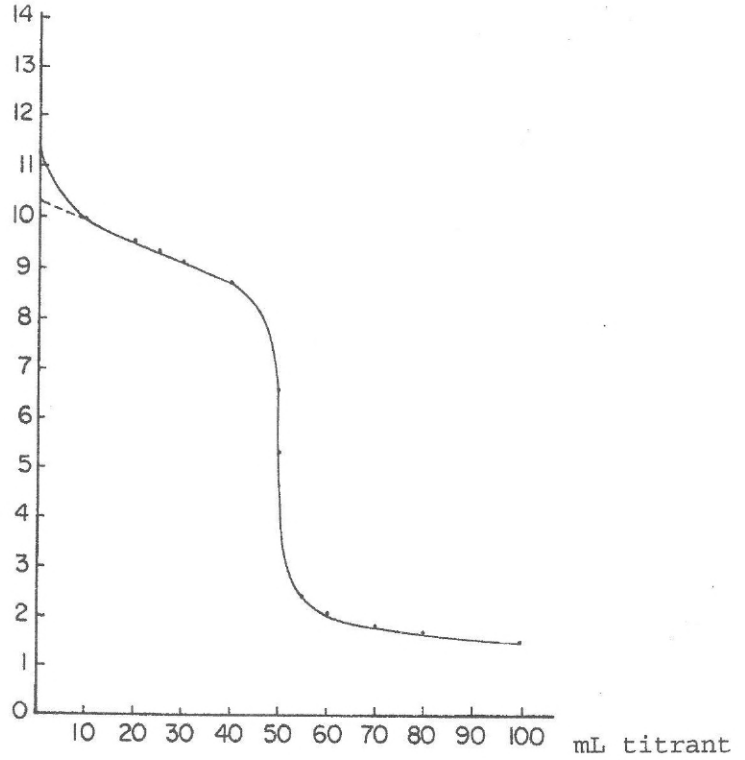
Çözüm:



Orta nokta demek çözültide

$$[HA] = [A^-]$$

demektir. Çözültinin tampon olduğunu varsayarak



Şekil 5.4. 50,0 mL 0,100 M NH_3 ün 0,100 M HCl ile titrasyon eğrisi

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

yazılabilir. O halde bu noktada

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \text{ ve } \text{pH} = \text{p}K_a = 6,00 \text{ olup}$$

$$K_a = 1,00 \cdot 10^{-6}$$

dır. Eşdeğer noktada HA nın tamamı A^- ye dönüşmüştür ve pH, A^- nin su ile tepkimesiyle belirlenir. A^- nin derişimine C_t diyelim.

$$0,0667 \times \frac{60}{1000} \times 125,0 = 0,500 \text{ g.}$$

dir ve

$$\%HA = \frac{0,500}{2,000} \times 100 = \% 25,0$$

dir.

ÖRNEK 5.3-

50,0 mL 0,100 M NH_3 ün 0,060 M HCl ile titrasyonunda indikatör olarak fenolftaleyn kullanılıyor. Titrasyonda yapılan hatayı HCl nin hacim yüzdesi olarak bulunuz. $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$

Çözüm:

Problemde verilen titrasyon zayıf bir bazın (NH_3), kuvvetli bir asitle (HCl) tepkimesine dayanır. Eşdeğer noktada pH yediden küçük olmalıdır. Tepkimede fenolftaleyn indikatörü kullanıldığından titrasyon pH 9 da (Bak. Çizelge 5.1) durdurulmuştur. Diğer bir deyişle yeterli miktarda titrant ilave edilmemiştir. Şimdi ilave edilmesi gereken ve deneyde ilave edilen HCl hacimlerini bulalım.

Eşdeğer noktada analitin mol sayısı, titrantın mol sayısına eşit olmalıdır, yani ilave edilmesi gereken HCl hacmi,

$$50 \times 0,100 = V_{HCl} \cdot 0,060$$

$$V_{HCl} = 83,3 \text{ mL}$$

dir.

Tepkime



dur. Eşdeğer noktada NH_4^+ un derişimi

$$[NH_4^+] = \frac{50 \times 0,100}{50 + 83,3} = 0,0375 \text{ M}$$

dir. Şimdi eşdeğer nokta pH sini bulalım



Denge : $(0,0375 - x) \text{ M}$ $x \text{ M}$ $x \text{ M}$

$$K_a = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,0375-x}$$

$$x^2 = 2,13 \cdot 10^{-11}$$

$$[H_3O^+] = x = 4,62 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 4,62 \cdot 10^{-6} = 5,33$$

Hesaplamalarda da bulunduğu gibi eşdeğer nokta pH si 5,33 dür, işlem pH 9 da durdurulduğuna göre bu noktada çözeltide $\text{NH}_3\text{-NH}_4$ tampon sistemi bulunmaktadır. Buna göre hesabımızı yapalım.



Başlangıç:	50x0,1	0,06xV	
(milimol)	5 (aşırı)	(sınırlayıcı)	
Tep.Son. :			
(milimol)	5-0,06xV	0	0,06xV

O halde

$$[\text{NH}_3] = \frac{5-0,06xV}{50+V} \text{ M ve } [\text{NH}_4^+] = \frac{0,06xV}{50+V} \text{ M}$$

dir.



$$\text{Denge: } \left(\frac{5-0,06.V}{50+V} - x \right) \text{ M} \quad \left(\frac{0,06.V}{50+V} + x \right) \text{ M} \quad x\text{M}$$

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x \left(\frac{0,06.V}{50+V} + x \right)}{\left(\frac{5-0,06.V}{50+V} - x \right)}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M dir.}$$

Bu değer yerine konarak bulunur.

$$V = 53,1 \text{ mL}$$

dir. Titrant hacminde yapılan hata

$\Delta V = 83,3 - 53,1 = 30,2$ mL
olup,

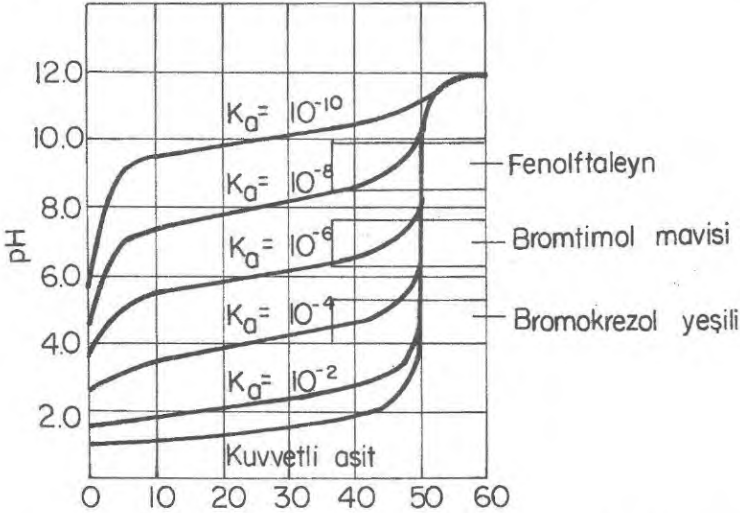
$$\% \text{ hata} = \frac{30,2}{83,3} \times 100 = \%36,3$$

dir.

5.4- Çok zayıf asitlerin ve bazların titrasyonları

Kuvvetli asit ve bazların titrasyonunda, eşdeğer nokta yakınında pH veya pOH sıçramasının değeri, analit ve titrantın derişimine bağlıdır. Derişim azaldıkça sıçrama aralığının azaldığını ancak titrasyonun eşdeğer noktasının pH sinin değişmediğini belirtmiştik. Eşdeğer nokta dolayında sıçrama aralığının değişmesi hatta eşdeğer noktanın gözlenemez hale gelmesi, derişim dışında, çok zayıf asitlerin ve bazların titrasyonlarında da görülür. Asitlik veya bazlık sabiti 10^{-7} den küçük olan sistemlerde nötralizasyon titrasyonu yapmak zordur ve hatta imkansızdır. Bir örnek olarak çeşitli K_a değerlerindeki zayıf asitlerin 50,0 mL 0,100 M çözeltilerinin 0,100 M NaOH ile titrasyon grafiklerini inceleyelim, Şekil 5.5.

Şekilde de görüldüğü gibi asit zayıfladıkça eşdeğer nokta civarında pH değişimi azalır ve uygun indikatör bulmak giderek imkansız hale gelir. İyi bir titrasyon için eşdeğer nokta dolayında pH değişimi (pOH değişimi) en az iki birim olmalıdır. Açıkta ki eşdeğer nokta pH si çok zayıf asitin (veya bazın) K_a (veya K_b) değerine göre farklı değerlerde olacaktır.



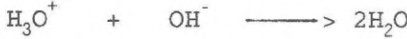
Şekil 5.5. Asit kuvvetinin titrasyon eğrilerine etkisi. Her eğri 50,0 mL 0,100 M asitin 0,100 M NaOH ile titrasyonunu göstermektedir.

2- İlk eşdeğer noktadan önce pH, $V_{\text{NaOH}} = 10,0$ mL

Titrasyon önce HCl ile NaOH arasında olur.



İlk eşdeğer noktaya kadar pH, çözeltilde kalan HCl ile CH_3COOH tarafından belirlenir.



Başlangıç:	50x0,1	10x0,1
(milimol)	5	1
Tep.Son. :		
(milimol)	4	0

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{4}{60} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{5}{60} = 8,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Denge: $(8,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$ $x \text{ M}$ $(6,67 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$

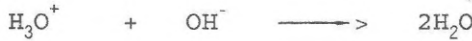
$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x(6,67 \cdot 10^{-2} + x)}{(8,33 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi CH_3COOH nin iyonlaşmasından gelen H_3O^+ $6,67 \cdot 10^{-2}$ M nin yanında ihmal edilebilir.

$$\text{pH} = 1,18$$

3- İlk eşdeğer noktaya yeterince yakın bir noktada pH, $V_{\text{NaOH}} = 49,0$ mL



Başlangıç:	50x0,1	49,0,1
(milimol)	5	4,9
Tep.Son. :		
(milimol)	0,1	0

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,1}{99} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{Denge : } (5,05 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \qquad \qquad \qquad x\text{M} \qquad (1,01 \cdot 10^{-3} + x) \text{ M}$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x(1,01 \cdot 10^{-3} + x)}{(5,05 \cdot 10^{-2} - x)}$$

Burada x , $1,01 \cdot 10^{-3}$ M yanında ihmal edilemez, ikinci derece denkleminin çözümü gerekir.

$$x^2 + 1,028 \cdot 10^{-3}x - 8,888 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{toplam}} = 1,01 \cdot 10^{-3} + 5,60 \cdot 10^{-4} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,80$$

Görüldüğü gibi eşdeğer noktaya doğru yaklaştıkça zayıf asidin iyonlaşma etkisi çözeltinin pH sinde etkin olmaktadır.

4. İlk eşdeğer noktadaki pH, $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$



$$\text{Başlangıç: } 50 \times 0,1 \quad 50 \times 0,1$$

$$(\text{milimol}) \quad 5 \quad 5$$

$$\text{Tep.Son.:}$$

$$(\text{milimol}) \quad 0 \quad 0$$

Bu noktada çözeltide HCl kalmamıştır ve çözeltinin pH sini sadece CH_3COOH nin iyonlaşması tayin eder.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{5}{100} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{Denge : } (5,00 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \qquad \qquad \qquad x\text{M} \qquad \qquad \qquad x\text{M}$$

$$1,76 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{5,00 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 = 8,8 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 9,38 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,03$$

5- İkinci eşdeğer noktadan önce pH, $V_{\text{NaOH}} = 60,0 \text{ mL}$

İlk eşdeğer noktadan sonra titrasyon CH_3COOH nin NaOH ile titrasyonuna dönüşür. Eklenen ilk 50 mL NaOH , HCl nin titrasyonunda harcanmıştır.



Başlangıç: $50 \times 0,1$ $10 \times 0,1$
(milimol) 5 1
Tep.Son. :
(milimol) 4 0 1

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{4}{110} = 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1}{110} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,76 \cdot 10^{-5} \times \frac{3,64 \cdot 10^{-2}}{9,09 \cdot 10^{-3}} = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,15$$

6- İkinci eşdeğer noktadaki pH, $V_{\text{NaOH}} = 100,0 \text{ mL}$.

(Bir önceki basamakta olduğu gibi eklenen bütün 50 mL si, HCl nin titrasyonunda harcanmıştır).



Başlangıç: $50 \times 0,1$ $50 \times 0,1$
(milimol) 5 5
Tep.Son. :
(milimol) 0 0 5

Bu anda ortamın pH sini, CH_3COO^- nin su ile tepkimesi belirler.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{5}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Denge : $(3,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$ $x \text{ M}$ $x \text{ M}$

$$K_b = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{3,33 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 = 1,89 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 4,35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,36$$

$$\text{pH} = 8,64$$

7- İkinci eşdeğer noktadan sonra pH, $V_{\text{NaOH}} = 120,0 \text{ mL}$.
Eklenen bazın ilk 50 mL si HCl için harcanmıştır.



Başlangıç:	50x0,1	70x0,1	
(milimol)	5	7	
Tep.Son.:			
(milimol)	0	2	5

$$[\text{OH}^-] = \frac{2}{170} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{5}{170} = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Asetatın su ile tepkimesinin etkisini inceleyelim.



$$\text{Denge: } (2,94 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \qquad x \text{ M} \qquad (1,18 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$$

$$5,68 \cdot 10^{-10} = \frac{x(1,18 \cdot 10^{-2} + x)}{(2,94 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1,42 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{toplam}} = 1,18 \cdot 10^{-2} + 1,42 \cdot 10^{-9} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Görüldüğü gibi $1,42 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ değeri $1,18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ yanında ihmal edilebilir.

$$\text{pOH} = 1,93$$

$$\text{pH} = 12,07$$

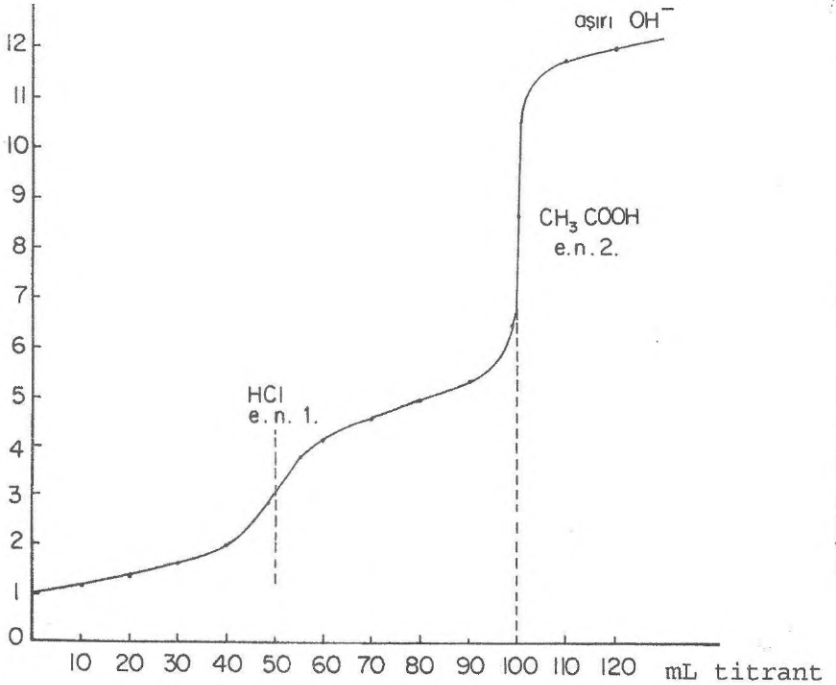
Eşdeğer noktadan sonra çözeltinin pH si ortamdaki aşırı kuvvetli baz, asetat iyonunun su ile tepkimesi tarafından

belirlenir, genellikle ikinci etkiden gelen OH^- ihmal edilebilir. Sonuçta pH, 13 olur.

Titrasyonun çeşitli noktalarındaki pH değerleri Çizelge 5.6 ve titrasyon eğrisi Şekil 5.6 da verilmiştir.

Çizelge 5.6. HCl ve CH_3COOH bakımından 0,100 M derişimde 50,0 mL çözeltinin 0,100 M NaOH ile titrasyonunda titrant hacmine karşı pH değerleri.

V_{NaOH} , mL	pH	V_{NaOH} , mL	pH
0,0	1,00	55,0	3,79
10,0	1,18	60,0	4,15
20,0	1,37	70,0	4,58
30,0	1,60	80,0	4,93
40,0	1,95	90,0	5,36
49,0	2,80	100,0	8,64
50,0	3,03	120,0	12,07



Şekil 5.6. HCl ve CH_3COOH bakımından 0,100 M derişimde 50,0 mL çözeltinin 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi, e.n.1 ve e.n.2 titrasyondaki eşdeğer noktaları ifade etmektedir.

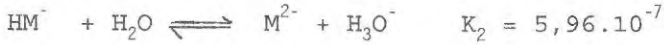
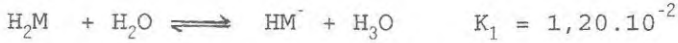
Kuvvetli bir baz olan NaOH ile zayıf bir baz olan NH₃ ün titrasyonunda da işlem HCl-CH₃COOH karışımının titrasyonunda olduğu gibidir. Amonyakın bazik iyonlaşma sabiti 1,76.10⁻⁵ olduğundan titrasyonda yine 2 eşdeğer nokta belirlenir. Birinci eşdeğer noktada, önce NaOH titre edildiğinden, pH NH₃ tarafından belirlenir. Dolayısıyla pH yediden büyüktür. İkinci eşdeğer noktada ise NH₃ titre edilip NH₄⁺ ya dönüştüğünden pH yediden küçük olur. Sonuçta titrasyon eğrisi Şekil 5.6 ya benzer, ancak tersi bir durum söz konusudur.

5.5.2- Polifonksiyonlu Asit Ve Bazların Titrasyonları

Burada birden fazla proton verebilen veya birden fazla proton alabilen analitlerin titrasyonları anlatılacaktır.

5.5.2.1- Diprotik asitlerin kuvvetli bazla titrasyonu

Örnek olarak H₂M genel formülü ile gösterebileceğimiz maleik asiti, cis-2-bütendioik asit, C₂H₂(COOH)₂, alalım. Bu asit için iyonlaşma dengeleri



dir ve

$K_1 / K_2 > 10^3$ olduğundan asidin titrasyonunda 2 eşdeğer nokta görülür. Şimdi 50,0 mL 0,100 M maleik asitin, 0,100 M NaOH ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim.

1. Başlangıç pH si, $V_{NaOH} = 0,0$ mL



Başlangıç: 0,1 M

Denge : (0,1-x) M xM xM

$$1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{0,1-x}$$

$$x^2 + 1,2 \cdot 10^{-2} x - 1,2 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$[H_3O^+] = x = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$pH = 1,54$$

(ikinci iyonlaşma dengesinin gözönüne alınmadığına dikkat ediniz)

2. İlk orta nokta pH si, $V_{NaOH} = 25,0$ mL



Başlangıç: 50x0,1 25x0,1
(milimol) 5,0 2,5

Tep.Son. :
(milimol) 2,5 0 2,5

Çözelti H_2M ve HM^- içeren bir tampon çözelti olarak görünmektedir.

$$[\text{H}_2\text{M}] = \frac{2,5}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HM}^-] = \frac{2,5}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Denge : $(3,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$ $(3,33 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$ $x \text{ M}$

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x(3,33 \cdot 10^{-2} + x)}{(3,33 \cdot 10^{-2} - x)}$$

İkinci derece denkleminin çözümü ile pH hesaplanır.

$$x^2 + 4,53 \cdot 10^{-2} x - 4,00 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,12$$

3. İlk eşdeğer noktada pH, $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$



Başlangıç: 50x0,1 50x0,1
(milimol) 5 5

Tep.Son. :
(milimol) 0 0 5

Çözelti pH si HM^- amfiprotik türü ile belirlenir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{5,96 \cdot 10^{-7} \times 5,00 \cdot 10^{-2}}{1 + \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{1,20 \cdot 10^{-2}}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,59 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,12$$

4. İkinci orta nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 75,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	75x0,1		
(milimol)	5	7,5		
Tep.Son.:				
(milimol)	0	2,5	5	



Başlangıç:				
(milimol)	5	2,5		
Tep.Son.:				
(milimol)	2,5	-	2,5	

Çözeltinin pH si, HM^- ve M^{2-} türlerinin oluşturduğu tampon sistemi ile belirlenir.

$$[\text{HM}^-] = \frac{2,5}{125} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{M}^{2-}] = \frac{2,5}{125} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{Denge} : (2 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \qquad (2 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M} \quad x \text{ M}$$

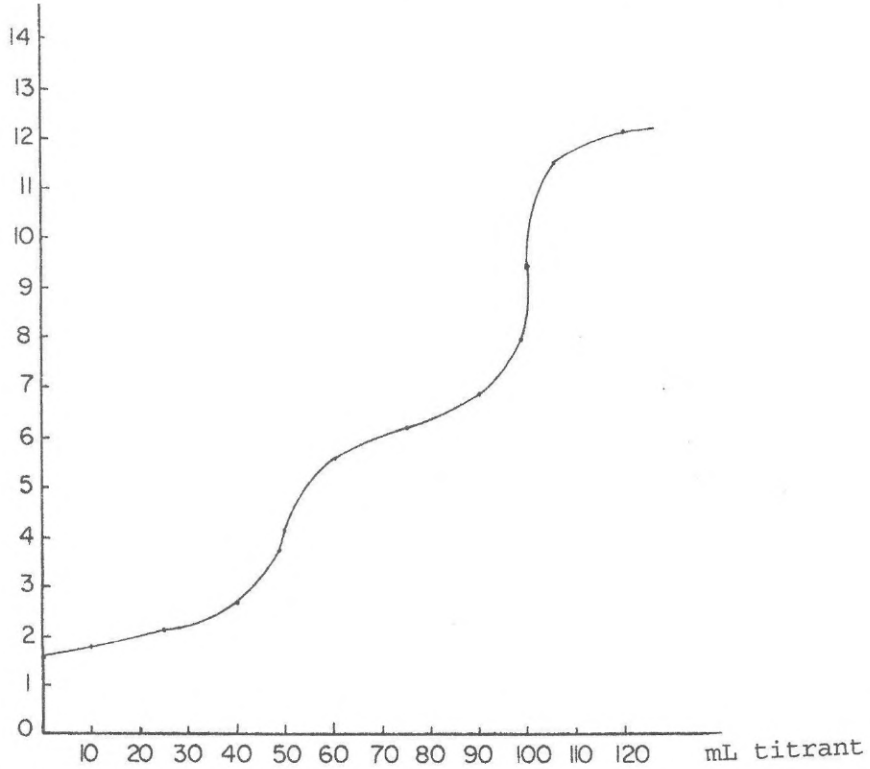
$$5,96 \cdot 10^{-7} = x \frac{x(2,0 \cdot 10^{-2} + x)}{(2 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 5,96 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,22$$

Çizelge 5.7. 50,0 mL 0,100 M maleik asitin 0,100 M NaOH ile titrasyonunda titrant hacmine karşı pH değerleri.

$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH	$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH
0,0	1,54	60,0	5,62
10,0	1,80	75,0	6,22
25,0	2,12	90,0	6,83
40,0	2,64	100,0	9,37
49,0	3,70	120,0	12,07
50,0	4,12	∞	13,00



Şekil. 5.7. 50,0 mL 0,100 M Maleik asitin 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi.

5.5.2.2- İki fonksiyonlu bazların kuvvetli asitle titrasyonu

Örnek olarak, primer standard olarak da kullanılan Na_2CO_3 çözeltisinin titrasyonunu inceleyelim. 50,0 mL 0,100 M Na_2CO_3 ün 0,100 M HCl ile titrasyonunu düşünelim.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2,5}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{Denge: } (3,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \qquad (3,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M} \quad x \text{ M}$$

$$4,7 \cdot 10^{-11} = \frac{x(3,33 \cdot 10^{-2} + x)}{(3,33 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 10,33$$

3. İlk eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{HCl}} = 50,0 \text{ mL}$



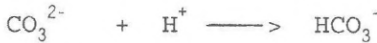
Başlangıç :	50x0,1	50x0,1	
(milimol)	5	5	
Tep.Son. :			
(milimol)	0	0	5

pH, sadece HCO_3^- amfiprotik türü tarafından belirlenir.

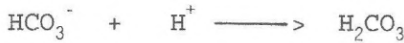
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \times 4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8,34$$

4. İkinci orta nokta pH si, $V_{\text{HCl}} = 75,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	75x0,1	
(milimol)	5	7,5	
Tep.Son.:			
(milimol)	0	2,5	5

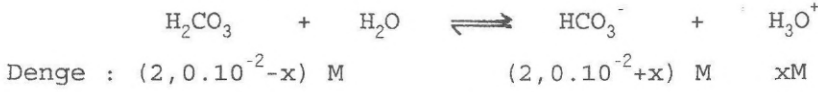


Başlangıç:	5	2,5	
(milimol)			
Tep.Son.:			
(milimol)	2,5	-	2,5

Çözelti pH si, H_2CO_3 , HCO_3^- tampon sistemi ile belirlenir.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{2,5}{125} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{2,5}{125} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$4,45 \cdot 10^{-7} = \frac{x(2,0 \cdot 10^{-2} + x)}{(2,0 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,35$$

5. İkinci eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{HCl}} = 100,0 \text{ mL}$



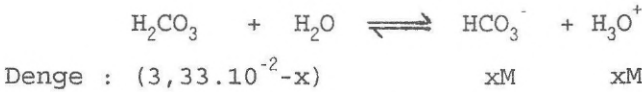
Başlangıç:	50x0,1	100x0,1	
(milimol)	5	10	
Tep.Son. :			
(milimol)	0	5	5



Başlangıç:			
(milimol)	5	5	
Tep.Son. :			
(milimol)	0	0	5

Çözeltinin pH si, H_2CO_3 ün ilk iyonlaşma dengesi ile belirlenir.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{5}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$4,45 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{3,33 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 = 1,48 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

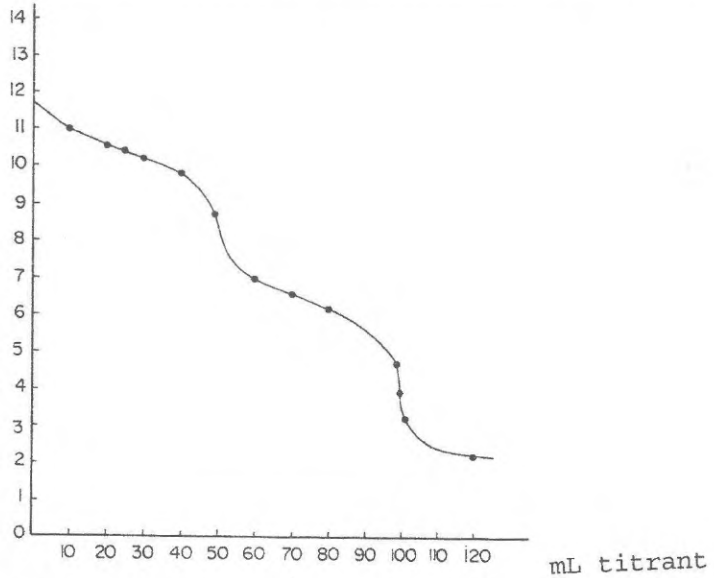
$$\text{pH} = 3,91$$

6. İkinci eşdeğer noktadan sonra pH, aşırı olarak bulunan HCl ve H₂CO₃ ün iyonlaşmasıyla belirlenir. Ancak zayıf asitin iyonlaşma etkisi ihmal edilebilir. Sonuç pH 1 olur.

Titrasyonla ilgili çeşitli noktalardaki pH değerleri Çizelge 5.8 de ve titrasyon eğrisi Şekil 5.8 de verilmiştir.

Çizelge 5.8. 50,0 mL 0,100 M Na₂CO₃ ün 0,100 M HCl ile titrasyonunda çeşitli hacimde asit ilaveleri ve gözlenen pH değerleri

V _{HCl} , mL	pH	V _{HCl} , mL	pH
0,0	11,65	50,0	8,34
10,0	10,93	60,0	6,95
20,0	10,50	75,0	6,35
25,0	10,33	80,0	6,18
30,0	10,15	100,0	3,91
40,0	9,73	120,0	2,20
49,0	8,64	∞	1,00



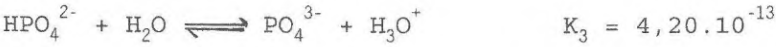
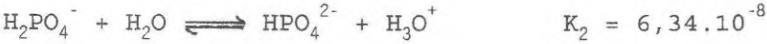
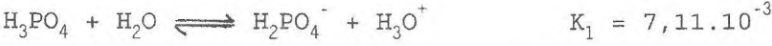
Şekil 5.8. 50,0 mL 0,100 M Na₂CO₃ ün 0,100 M HCl ile titrasyonuna ait eğri.

5.5.3- Kompleks sistemlerin nötralizasyon titrasyonları

Burada fosforik asitin, sülfirik asitin, çok fonksiyonlu asit ve bazların karışımlarının, amfiprotik karakterde tuz çözeltilerinin ve dolaylı nötralizasyon titrasyonlarının üzerinde durulacaktır.

5.5.3.1- Triprotik asitlerin kuvvetli bazla titrasyonu

H₃A genel formülü ile gösterebileceğimiz triprotik asitlerden H₃PO₄ örneğini inceliyelim. Asidin iyonlaşma dengeleri aşağıda verildiği gibidir.



Ka değerleri arasındaki oran yeteri kadar büyük olduğundan H₃PO₄ titrasyonunda üç farklı eşdeğer nokta beklenir. Ancak K₃ değeri suyun iyonlaşma sabiti düzeyinde olduğundan, üçüncü eşdeğer noktayı gözlemek mümkün değildir. Dolayısıyla H₃PO₄ titrasyonunda 2 eşdeğer nokta görülür. Şimdi 50,0 mL 0,100 M H₃PO₄ ün 0,100 M NaOH ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim.

1- Başlangıç pH si V_{NaOH} = 0,0 mL

Burada pH, H₃PO₄ ün ilk iyonlaşma dengesi düşünülerek hesap edilir (ikinci ve üçüncü dengelerin etkisinin neden önemsenmediğini düşününüz).



Başlangıç: 0,1

Denge : (0,1-x)M

-

xM

-

xM

$$7,11 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{(0,1-x)}$$

İkinci derece denkleminin çözümü yapılarak pH bulunur.

$$x^2 + 7,11 \cdot 10^{-3} x - 7,11 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,63$$

2- İlk orta nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	0,1x50	0,1x25	
(mmol)	5	2,5	-
Tep.Son. :			
(mmol)	2,5	-	2,5

Görüldüğü gibi çözelti pH si, $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ sistemi ile tayin edilir.

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{2,5}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Başlangıç:	$3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	
Dengede :	$(3,33 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$		$(3,33 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$	$x \text{ M}$

$$7,11 \cdot 10^{-3} = \frac{(3,33 \cdot 10^{-2} + x) \cdot x}{(3,33 \cdot 10^{-2} - x)}$$

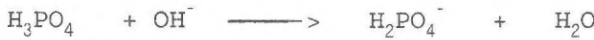
ikinci derece denklemin çözümü ile pH bulunur.

$$x^2 + 4,04 \cdot 10^{-2} x - 2,37 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,28$$

3- İlk eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	50x0,1	
(mmol)	5	5	-
Tep.Son. :			
(mmol)	-	-	5

Çözeltinin pH si H_2PO_4^- amfiprotik türü ile belirlenir, yaklaşık formül kullanılarak pH hesabı aşağıdaki gibi yapılır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 6,34 \cdot 10^{-8}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,67$$

ihmal yapılmadan H_3O^+ derişimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C + K_1K_{su}}{K_1+C}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{7,11 \cdot 10^{-3} \times 6,34 \cdot 10^{-8} \times 0,05 + 7,11 \cdot 10^{-3} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{7,11 \cdot 10^{-3} + 0,05}}$$

$$[H_3O^+] = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,70$$

Görüldüğü gibi, yaklaştırma yapılarak elde edilen pH değeri yaklaştırma yapılmadan elde edilen değere çok yakındır ve çoğu kez yaklaşık formül kullanılır, ancak duyarlı hesaplamalar için gerçek eşitliği kullanmak daha uygundur.

4- İkinci orta nokta pH si, $V_{NaOH} = 75,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	75x0,1	-
(mmol)	5	7,5	
Tep.Son. :			
(mmol)	-	2,5	5



Başlangıç:			
(mmol)	5	2,5	-
Tep.Son. :			
(mmol)	2,5	-	2,5

Görüldüğü gibi çözeltilde $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} tampon sistemi bulunmaktadır ve pH bu tamponla belirlenir.

$$[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-] = \frac{2,5}{125} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = 6,34 \cdot 10^{-8} \times \frac{2,00 \cdot 10^{-2}}{2,00 \cdot 10^{-2}} = 6,34 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7,20$$

5- İkinci eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 100,0$ mL

İkinci eşdeğer noktada H_3PO_4 , HPO_4^{2-} ye dönüşmüştür, pH, HPO_4^{2-} amfiprotik türü ile belirlenir.

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{5}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Yine yaklaşık eşitliği kullanarak pH yi belirleyelim.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6,34 \cdot 10^{-8} \times 4,20 \cdot 10^{-13}} = 1,63 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,79$$

Bu noktada pH daha doğru bulunmak istendiğinde,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 \cdot C + K_2 K_{\text{SU}}}{K_2 + C}}$$

bağıntısı kullanılır ve aşağıdaki değer elde edilir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,14 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,67$$

6- İkinci eşdeğer noktadan sonra baz ilavesiyle HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ye dönüşür ve pH, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} tampon sistemiyle belirlenir. Ancak bu sistemin pH si 14 değerine çok yakındır ve üçüncü eşdeğer nokta gözlenemez. Bir örnek olarak 120 mL NaOH ilavesinde çözeltinin pH sinin ne olacağını bulalım. Eklenen 120 mL bazın 100 mL si ikinci eşdeğer noktaya ulaşmak için kullanılmıştır, geriye kalan 20 mL si ise HPO_4^{2-} nin PO_4^{3-} ye dönüşümü için kullanılır.



Başlangıç:

(mmol)	5	2	-
Tep.Son. :			
(mmol)	3	-	2

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{3}{170} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{2}{170} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

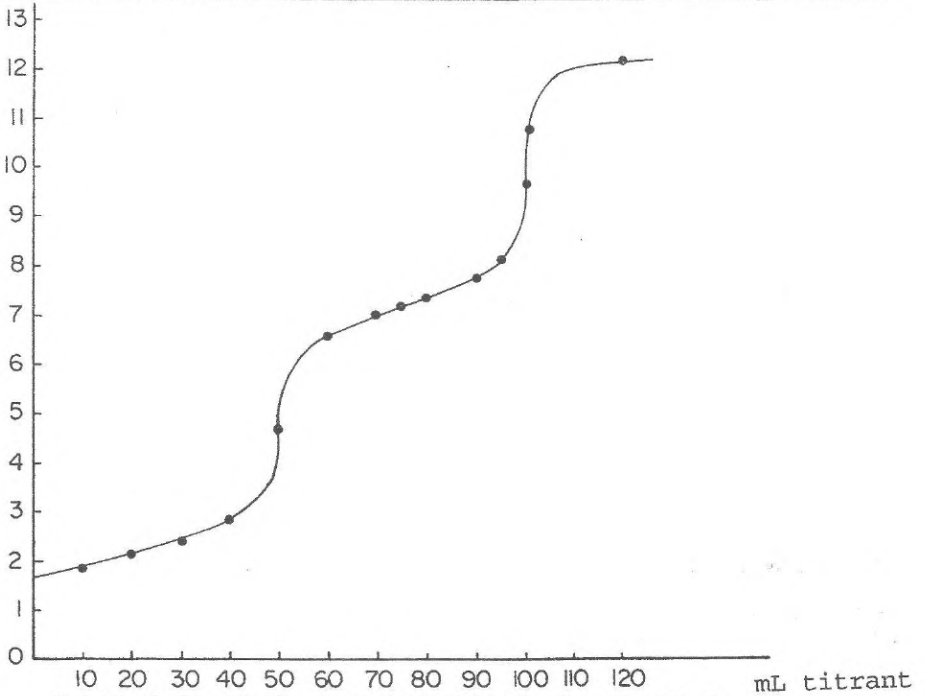
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,20 \cdot 10^{-13} \times \frac{1,77 \cdot 10^{-2}}{1,18 \cdot 10^{-2}} = 6,30 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12,20$$

Sonuç pH 0,1 M NaOH nin pH si yani 13 olacaktır. Titrasyonla ilgili çeşitli noktalarda hesaplanan pH değerleri (Çizelge 5.9) titrasyon eğrisi için kullanılır ve aşağıdaki titrasyon eğrisi elde edilir, (Şekil 5.9).

Çizelge 5.9. 50,0 mL 0,100 M H_3PO_4 ün 0,100 M NaOH ile titrasyonunda çeşitli noktalarda pH değerleri

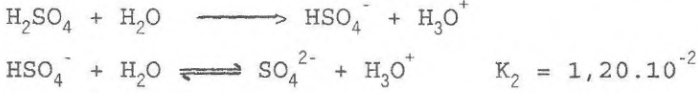
$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH	$V_{\text{NaOH}}, \text{ mL}$	pH
0,0	1,63	60,0	6,60
10,0	1,89	70,0	7,02
20,0	2,15	75,0	7,20
25,0	2,28	80,0	7,37
30,0	2,42	90,0	7,80
40,0	2,83	100,0	9,67
50,0	4,70	120,0	12,20



Şekil 5.9. 50,0 mL 0,100 M H_3PO_4 ün 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisi

5.5.3.2- Sülfürik asit çözeltisinin titrasyonu

Sülfürik asit birinci asitliği çok kuvvetli, ikinci asitliği de yeterince kuvvetli olan 2 protonlu bir asittir.



Sülfürik asit titrasyonunda 2 eşdeğer nokta beklenir, ancak 2. asitliği de yeterince kuvvetli olduğundan titrasyonda tek bir eşdeğer nokta vardır. 50,0 mL, 0,100 M H_2SO_4 ün 0,200 M NaOH ile titrasyonunu inceleyelim ve titrasyon eğrisini çizerek bunu doğrulayalım.

1- Başlangıç pH si, $V_{\text{NaOH}} = 0,0$ mL



Başlangıçta: 0,1 M

Çözeltide : - - -
0,1 M 0,1 M



Başlangıç: 0,1 M

Denge : (0,1-x) M xM 0,1 M
(0,1+x) M

$$K_2 = 1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x(0,1+x)}{0,1-x}$$

$$x^2 + 1,12 \cdot 10^{-2} x - 1,2 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = 9,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 + 9,76 \cdot 10^{-3} = 0,110 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0,96$$

2- $V_{\text{NaOH}} = 12,5$ mL olduğunda pH



Başlangıç: 0,1x50 (mmol)

12,5x0,2 (mmol)

-

Tep.Son. :

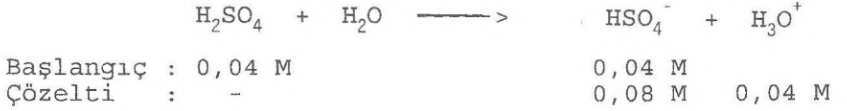
(mmol) 2,5

-

2,5

Çözelti pH si H_2SO_4 ve HSO_4^- türleriyle belirlenir.

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{HSO}_4^-] = \frac{2,5}{62,5} = 0,04 \text{ M}$$



$$1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x(0,04+x)}{(0,08-x)}$$

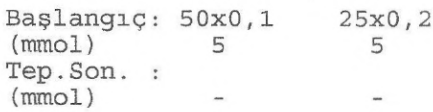
$$x^2 + 5,2 \cdot 10^{-2} x - 9,6 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,00 \cdot 10^{-2} + 1,44 \cdot 10^{-2} = 5,44 \cdot 10^{-2}$$

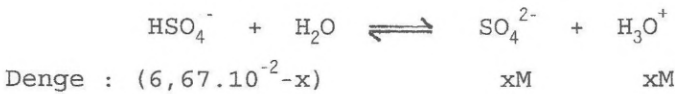
$$\text{pH} = 1,26$$

3- Beklenen ilk eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ mL}$



Çözelti pH si HSO_4^- asidik türü ile belirlenir.

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{5}{75} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{6,67 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 + 1,2 \cdot 10^{-2}x + 8,0 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = x = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,64$$

4- Eşdeğer nokta öncesinde pH, $V_{\text{NaOH}} = 37,5 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	37,5x0,1	
(mmol)	5	7,5	5
Denge :	-	2,5	



Başlangıç :	5	2,5	
Çözelti :	2,5	-	2,5

Çözelti pH si, HSO_4^- , SO_4^{2-} türleri ile tayin edilir.

$$[HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] = \frac{2,5}{87,5} = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Başlangıç :	$2,86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2,86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	
Denge :	$(2,86 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$	$(2,86 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$	$x \text{ M}$

$$1,20 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (2,86 \cdot 10^{-2} + x)}{(2,86 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$x^2 + 4,06 \cdot 10^{-2}x - 3,43 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = x = 7,18 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,14$$

5- Eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$



Başlangıç :	50x0,1	50x0,2	
(mmol)	5	10	
Tep. Son. :	-	5	5



Başlangıç: 0,1 M

Denge : (0,1-x) M xM (0,1+x) M

$$7,11 \cdot 10^{-3} = \frac{x(0,1+x)}{0,1-x}$$

$$x^2 + 0,1071x - 7,11 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 6,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + 6,33 \cdot 10^{-3} = 0,106 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 0,97$$

Görüldüğü gibi H_3PO_4 ün pH ye etkisi hemen hemen önemsenmeyecek düzeydedir.

Ancak H_3PO_4 ün K_1 değeri 10^{-4} den büyük olduğundan titrasyonda ilk eşdeğer nokta HCl ile H_3PO_4 ün birinci iyonlaşmasına aittir.

2- Eşdeğer nokta öncesinde pH, $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ mL}$



Başlangıç: 50x0,1 25x0,1
(milimol) 5 2,5

Tep.Son.:
(milimol) 2,5 0

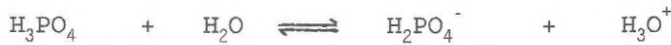
Ortamda

$$[\text{HCl}] = \frac{2,5}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{5}{75} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



Çözeltide: $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$



Başlangıç: $6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Denge : $(6,67 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$ $(3,33 \cdot 10^{-2} + x) \text{ M}$ xM

$$7,11 \cdot 10^{-3} = \frac{x(3,33 \cdot 10^{-2} + x)}{(6,67 \cdot 10^{-2} - x)}$$

$$x^2 + 0,0404 x - 4,74 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 9,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,32 \cdot 10^{-2} + 9,49 \cdot 10^{-3} = 4,28 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1,37$$

3- $V_{\text{NaOH}} = 50,0 \text{ mL}$ olduğunda pH



Başlangıç:	50x0,1	50x0,1
(milimol)	5	5
Tep.Son.:		
(milimol)	0	0

Bu noktada ortamın pH si sadece H_3PO_4 ün 1. iyonlaşma dengesi ile belirlenir.

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{0,1}{100} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



Başlangıç: $1,00 \cdot 10^{-3}$

Denge : $(1,00 \cdot 10^{-3} - x) \text{ M}$ $x \text{ M}$ $x \text{ M}$

$$7,11 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{1,00 \cdot 10^{-3} - x}$$

$$x^2 + 7,11 \cdot 10^{-3} - 7,11 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,05$$

4- Eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 100,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	100x0,1
(milimol)	5	10
Tep.Son.:		
(milimol)	0	5



Başlangıç:	50x0,1		
(milimol)	5	5	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	0	

Çözelti pH si, H_2PO_4^- amfiprotik türü tarafından belirlenir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \times 6,34 \cdot 10^{-8}} = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,67$$

5- $V_{\text{NaOH}} = 125,0 \text{ mL}$ olduğunda pH

Birinci eşdeğer noktadan sonra titrasyon H_2PO_4^- nin titrasyonu gibi olacaktır. İlk 100 mL HCl ve H_3PO_4 ün birinci asitliğinde kullanılacak, geriye kalan 25 mL ise H_2PO_4^- yi kısmen HPO_4^{2-} ye dönüştürecek ve bir tampon sistemi oluşacaktır.



Başlangıç:	50x0,1	25x0,1	
(milimol)	5	2,5	
Tep.Son.:			2,5
(milimol)	2,5	0	

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{2,5}{1,75} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,34 \cdot 10^{-8} \times \frac{1,43 \cdot 10^{-2}}{1,43 \cdot 10^{-2}} = 6,34 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7,20$$

6- İkinci eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{NaOH}} = 150,0 \text{ mL}$



Başlangıç:	50x0,1	50x0,1	
(milimol)	5	5	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	0	

Çözeltinin pH si HPO_4^{2-} amfiprotik türü ile belirlenir.

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{5}{200} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6,34 \cdot 10^{-8} \times 4,20 \cdot 10^{-13}} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,79$$

Bir kez de yaklaştırma yapmadan H_3O^+ derişimini hesaplayalım.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6,34 \cdot 10^{-8} \times 4,20 \cdot 10^{-13} \times 2,50 \cdot 10^{-2} + 6,34 \cdot 10^{-8} \times 1,00 \cdot 10^{-14}}{6,34 \cdot 10^{-8} + 2,50 \cdot 10^{-2}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,28 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,64$$

Görüldüğü gibi K_2 ve K_3 değerleri oldukça küçüktür, suyun iyonlaşma etkisini gözönüne almak gerekir.

7- İkinci eşdeğer nokta sonrasında pH, $V_{\text{NaOH}} = 200,0 \text{ mL}$

İlk 150 mL birincj ve ikinci eşdeğer nokta için kullanılır, geriye kalan 50 mL HPO_4^{2-} nin titrasyonu içindir.



Başlangıç:			
(milimol)	5	5	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	0	

Görüldüğü gibi pH, PO_4^{3-} nin su ile olan tepkimesiyle belirlenir.

$$[PO_4^{3-}] = \frac{5}{250} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_b = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,20 \cdot 10^{-13}} = 2,38 \cdot 10^{-2}$$



Başlangıç: $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 Denge : $(2,00 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$ $x \text{ M}$ $x \text{ M}$

$$2,38 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{2,00 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 + 2,38 \cdot 10^{-2}x - 4,76 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[OH^-] = 1,29 \cdot 10^{-2}$$

$$pOH = 1,89$$

$$pH = 12,11$$

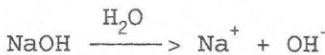
Sonuç pH, aşırı ilave edilen NaOH ve PO_4^{3-} nin su ile olan tepkimesiyle belirlenir.

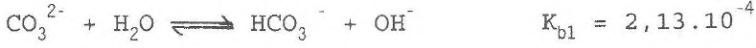
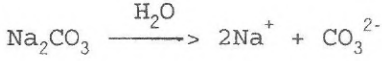
5.5.3.4- Sodyum hidroksit ve sodyum karbonat karışımının titrasyonu

NaOH kuvvetli baz, Na_2CO_3 ise iki fonksiyonlu bir baz olup bunların karışımı birden fazla eşdeğer nokta üzere titre edilir. Titrasyonda ilk eşdeğer nokta NaOH ve diğer iki eşdeğer nokta karbonatın 1. ve 2. bazlık değerleri ile ilişkilidir. Sonuçta titrasyon eğrisinde 3 eşdeğer nokta gözlenir.

Örnek olarak, 50,0 mL NaOH bakımından 0,100 M ve Na_2CO_3 bakımından yine 0,100 M olan bir çözeltinin 0,100 M HCl ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim.

1- Başlangıç pH si, $V_{HCl} = 0,0 \text{ mL}$



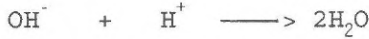


Başlangıç pH si NaOH kuvvetli bazı tarafından belirlenir. CO_3^{2-} nin etkisi ihmal edilir.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 13$$

2- İlk eşdeğer nokta pH si $V_{\text{HCl}} = 50,0 \text{ mL}$



Başlangıç: $50 \times 0,1$ $50 \times 0,1$
(milimol) 5 5

Tep.Son.:
(milimol) 0 0

Çözelti pH sini CO_3^{2-} ün 1.iyonlaşması belirler.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{50 \times 0,1}{100} = 0,05 \text{ M}$$



Denge: $(0,05-x) \text{ M}$ $x\text{M}$ $x\text{M}$

$$2,12 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

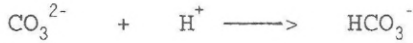
$$x^2 + 2,12 \cdot 10^{-4} x - 1,06 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = x = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 11,50$$

3- İkinci eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{HCl}} = 100,0 \text{ mL}$

Eklenen asitin 50 mL si NaOH ı titre eder. Geriye kalan 50 mL ise CO_3^{2-} yi HCO_3^- ye dönüştürür ve ortamın pH si HCO_3^- türü tarafından belirlenir.



Başlangıç:	50x0,1	50x0,1	
(milimol)	5	5	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	0	

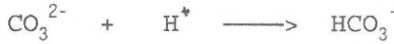
$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{5}{150} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{4,45 \cdot 10^{-7} \times 4,70 \cdot 10^{-11}} = 4,57 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

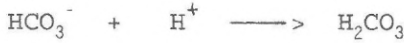
$$\text{pH} = 8,34$$

4- Üçüncü eşdeğer nokta pH si, $V_{\text{HCl}} = 150,0 \text{ mL}$

Asitin 50 mL si NaOH ı titre eder, geriye kalan 100 mL ise CO_3^{2-} nin H_2CO_3 e dönüşümünde kullanılır.



Başlangıç:	50x0,1	100x0,1	
(milimol)	5	10	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	5	



Başlangıç:			
(milimol)	5	5	
Tep.Son.:			5
(milimol)	0	0	

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{5}{200} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

pH, H_2CO_3 ün 1. iyonlaşma dengesi ile belirlenir.



Başlangıç:	$2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		
Denge	$(2,50 \cdot 10^{-2} - x) \text{ M}$	xM	xM

$$4,45 \cdot 10^{-7} = \frac{x^2}{2,50 \cdot 10^{-2} - x}$$

$$x^2 = 1,11 \cdot 10^{-8}$$

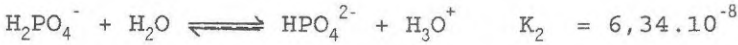
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,98$$

Daha sonraki pH değerleri aşırı HCl ve H₂CO₃ tarafından belirlenir ve H₂CO₃ ün etkisi ihmal edilecek düzeydedir.

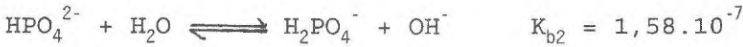
5.5.3.5- Amfiprotik türlerin titrasyonu

Amfiprotik bir madde, uygun bir çözücüde çözüldüğünde hem asit hem de baz gibi hareket eden bir maddedir, eğer asidik veya bazik karakterinden birisi yeterli derecede kuvvetliyse titrasyon yolu ile doğru olarak analiz edilmesi mümkündür. Örneğin NaH₂PO₄ çözeltisinde aşağıdaki dengeleri yazmak mümkündür.



Görüldüğü gibi K_{b3} çok küçük bir değerdedir, dolayısıyla H₂PO₄⁻ nin asitle titre edilmesi mümkün değildir. Diğer taraftan K₂ oldukça büyük olduğundan H₂PO₄⁻ nin bazik bir titrant ile başarılı olarak titre edilmesi mümkün olur.

Diğer bir örnek olarak Na₂HPO₄ ü alalım. Buradaki dengeler şöyledir;



Değerler karşılaştırılırsa HPO₄²⁻ nin standart bir asitle başarılı olarak titre edilebileceği anlaşılır.

5.5.3.5- Dolaylı nötralizasyon titrasyonları

İlgili denge sabitinin çok küçük olması nedeniyle başarılı bir titrasyon yapılmasına olanak tanınmadığı durumlarda titrasyon, dolaylı yollarla da yapılabilir. Örneğin HPO_4^{2-} çözeltisinin bazla titrasyonu başarılı olarak yapılamadığından, dolaylı titrasyon yolu denenir. Bu amaçla HPO_4^{2-} çözeltisine Ca^{2+} çözeltisi eklenir ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ çökmesi esnasında açığa çıkan H^+ nın bazla titrasyonu yapılır.



Tepkimede oluşan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ süzülüp ayrılır, süzüntü standard NaOH çözeltisiyle titre edilir. Titre edilen H^+ nın mol sayısı, HPO_4^{2-} nin mol sayısının aynıdır.

Dolaylı titrasyona bir diğer örnek de H_3BO_3 titrasyonudur. H_3BO_3 ün K_a değeri $5,00 \cdot 10^{-10}$ gibi çok küçük bir değerdir, bu durumda bazla doğrudan titrasyonu mümkün değildir. Bu nedenle ortama mannit, gliserin gibi maddeler katılarak orta kuvvette, bir asit gibi hareket etmesi sağlanır, tepkimede açığa çıkan H^+ , standard NaOH çözeltisiyle titre edilir.

PROBLEMLER

- 5.1. 25,0 mL 0,200 M NaOH; 0,100 M HCl ile titre ediliyor. 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 51,0 ve 60,0 mL asit ilavelerinde pH nedir? verilerinizi kullanarak titrasyon grafiğinizi çiziniz.
- 5.2. 25 mL 0,100 M amonyağın 0,100 M HClO₄ ile titrasyonunda ±0,1 mL den fazla titrasyon hatasına imkan vermeyen indikatörü çizelge verilerinizi kullanarak seçiniz. $K_b=1,76 \cdot 10^{-5}$.
- 5.3. Aşağıda verilen çözelti çiftlerinden hangisi 0,100 M HCl ile titrasyonunda daha kesin dönüm noktası verir.
- a) 0,100 M NaOCl veya 0,100 M NH₂OH
 $K(\text{HClO})=1,00 \cdot 10^{-8}$ $K(\text{NH}_2\text{OH})=1,10 \cdot 10^{-8}$
- b) 0,100 M NaOC₆H₅ veya 0,100 M NH₃
 $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1,00 \cdot 10^{-10}$ $K(\text{NH}_3)=1,80 \cdot 10^{-5}$
- 5.4. NaOCl içeren bir çözeltiden 50,0 mL alınıyor ve 60,0 mL 0,500 M HCl ile nötrleştiriliyor. NaOCl nin molaritesini ve bu çözeltinin pH sini bulunuz.
- 5.5. Aşağıda verilen çözelti çiftlerinden hangisi 0,100 M NaOH ile titre edildiğinde daha keskin dönüm noktası verir.
- a) 0,05 M C₆H₅NH₃Cl veya 0,05 M C₆H₅COOH
 $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)=3,90 \cdot 10^{-10}$ $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=6,1 \cdot 10^{-5}$
- b) 0,02 M C₆H₅OH veya C₆H₅COOH
 $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1,00 \cdot 10^{-10}$ $K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=6,1 \cdot 10^{-5}$
- 5.6. 50,0 mL 0,100 M C₆H₅COOH 0,0800 M NaOH ile titre ediliyor. Orta nokta ve eşdeğer noktadaki pH nedir? Metil oranj, bromotimol mavisi ve fenolftaleyn indikatörülerinden hangisi bu titrasyon için uygundur? $K_a=6,10 \cdot 10^{-5}$.
- 5.7. 2,00 mmol HF nin 100 mL suda çözülmesiyle hazırlanan çözelti 0,100 M NaOH ile titre ediliyor. 0,0 mL, 10,0 mL, 19,9 mL, 20,0 mL ve 20,1 mL baz ilavelerinde pH nedir? Bu titrasyon için uygun indikatörleri seçiniz. $K_a=7,2 \cdot 10^{-4}$.
- 5.8. 20,0 mL 0,200 M propiyonik asit 20,0 mL 0,200 M KOH ile titre ediliyor. Eşdeğer noktadaki pH yi hesaplayarak indikatörü seçiniz. $K_a=1,30 \cdot 10^{-5}$
- 5.9. 0,5239 g primer standard C₆H₅COOH, 50,0 mL KOH çözeltisinde çözülüyor, bazın fazlası 0,102 M HCl ile geri titre ediliyor ve geri titrasyonda 1,93 mL asit kullanılıyor. Kullanılan bazın molar derişimi nedir? C₆H₅COOH (122).
- 5.10. Zayıf bir asitin (başlangıç pH si 3,12), 0,100 M NaOH ile titrasyonunda eşdeğer nokta pH si 8,74 dür. Bu anda toplam hacim asidin ilk hacminin 2,5 katı ise bu asitin asitlik sabiti nedir?

- 5.11. Yoğunluğu 1,05 g/mL olan bir sirkeden alınan 40,0 mL örneğin titrasyonunda 18,6 mL 0,0384 M NaOH gerekiyor. Sirkede asetik asit yüzdesi nedir ?
- 5.12. 100,0 mL 0,100 M CH_3COOH nin 0,100 M NH_3 ile titrasyonunda 0,0 mL; 50,0 mL; 80,0 mL; 90,0 mL; 100,0 mL ve 110,0 mL NH_3 ilavelerine karşı gelen pH değerleri nedir ?
- 5.13. 50,0 mL Na_2CO_3 çözeltisinin titrasyonunda ikinci eşdeğer noktaya kadar olan sarfiyat 0,102 M HCl için 57,4 mL dir. Eşdeğerlik noktasında pH 3,79 olduğuna göre Na_2CO_3 çözeltisinin başlangıç derişimi nedir ? $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,70 \cdot 10^{-11}$.
- 5.14. pH si 7,50 olan 500,0 mL tampon çözeltiyi 0,600 M NaH_2PO_4 ve 0,600 M Na_2HPO_4 kullanarak hazırlamak istediğimizde bu çözeltilerden kaç mL almalıyız?
- 5.15. Bir HCl çözeltisinin ayarında 0,2329 g primer standard Na_2CO_3 kullanılıyor. Eşdeğer noktanın tespiti metil oranj indikatörü kullanılarak yapıldığına ve titrasyonda 42,87 mL asit gerektiğine göre asitin molaritesi nedir ? $\text{Na}_2\text{CO}_3(106)$.
- 5.16. KH_2PO_4 içeren bir örnekten 0,492 g alınmış ve 0,112 M NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyonda 25,6 mL baz kullanıldığına göre KH_2PO_4 yüzdesi nedir ? $\text{KH}_2\text{PO}_4(136,1)$.
- 5.17. HCl ve H_3PO_4 içeren bir çözeltinin 100,0 mL sinin 0,200 M NaOH ile titrasyonunda metil oranj eşdeğer noktasına kadar 25,0 mL, bromotimol mavisi eşdeğer noktasına kadar 10,0 mL harcanmıştır. HCl ve H_3PO_4 derişimleri nedir ?
- 5.18. Bir gıdadan alınan 0,600 g lık bir örnekte Kjeldahl yöntemiyle protein tayini yapılmıştır. Titrasyonda 25,0 mL 0,100 M HCl kullanılmıştır. Azot içeriğinin 6,25 katı protein içeriğini verdiğiğine göre bu gıdanın protein yüzdesi nedir ? N(14) .
- 5.19. NaOH ve Na_2CO_3 içeren bir karışımdan alınan bir örnek 0,500 M HCl ile titre ediliyor. Fenolftaleyn eşdeğer noktasına kadar 13,1 mL, metil oranj eşdeğer noktasına kadar 7,6 mL asit harcandığına göre NaOH ve Na_2CO_3 miktarları nedir ?

BÖLÜM. 6

ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

Çöktürme titrasyonu, bir volumetrik analiz türü olup, burada analit titrant çözeltisiyle az çözünen bir çökelek oluşturur. Ancak bir çökeltme tepkimesinin volumetrik analizde kullanılabilmesi için tepkimenin çabuk ve çökeltmenin tam olması gerekir. Ayrıca titrasyon sonunun gözlenebilmesini sağlayacak uygun bir indikatörün bulunması gerekir. Titrasyon sonunun gözlemi görsel, potansiyometrik, kondüktometrik veya amperometrik yöntemle yapılabilir. Gerçekte çok az çöktürme tepkimesi, onun volumetrik analizde kullanılmasını sağlayacak çabuklukta olmaktadır. Buna ek olarak uygun görsel indikatör bulmakta oldukça zordur. Çöktürme titrasyonlarında kullanılan en önemli titrant gümüş nitrattır. Bu nedenle çoğu kez çöktürme titrasyonlarından söz ederken arjantometrik yöntemler yani titrant olarak gümüş nitratı kullanan yöntemlerden söz edilir. Diğer önemli çöktürme titrasyonları için baryum klorür, lantan nitrat, toryum nitrat gibi titrantlar kullanılır.

Yukarıda da belirttiğimiz gibi çöktürme titrasyonu, titrasyon sırasında çökmenin olmasını gerektirir. Eğer, analit veya titrant çözeltisi seyreltik ve çökeltme tepkimesinin hızı azsa, çökeltme tepkimesi titrasyon için uygun değildir. Çünkü eşdeğer noktaya yaklaştıkça yani titrant daha yavaş ilave edildikçe yeterince aşırı doygunluk oluşmaz ve çökeltme çok yavaş olur. Bu nedenle bu tür titrasyonlar için ilk önemli gereksinim, tepkimenin çabuk olmasıdır. Gerçekte bu gereksinim bütün volumetrik titrasyonlar için geçerlidir. İkinci gereksinim çökeltme tepkimesinin stokiometrik olmasıdır. Ancak çoğu kez birlikte çökme olayı nedeniyle oluşan çökeleğin bileşimi tam olarak belli değildir ve bu tür titrasyonlar analizde kullanılamaz. Örneğin metal katyonlarının çoğu, az çözünen hidroksitler oluştururlar. Dolayısıyla bu elementlerin standard sodyum hidroksit çözeltisiyle çöktürme titrasyonu yöntemiyle tayin edilebileceği düşünülebilir, ancak oluşan hidroksitler, önemli miktarda safsızlık absorpladıklarından bu yöntem bu katyonların analizinde kullanılamaz. Çöktürme titrasyonu için üçüncü gereksinim, eşdeğer noktanın belirlenmesine uygun ve basit bir indikatörün bulunmasıdır.

Tipik çöktürme titrasyonları ile ilgili genel bilgiler Çizelge 6.1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Çöktürme Titrasyonlarına Bazı Örnekler

Analit	Yöntem	Önemli Notlar
$AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, SCN^-$	Volhard	Çöken gümüş tuzunu ortamdan uzaklaştırmaya gerek yoktur.
$CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, C_2O_4^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}$	Volhard	Aşırı $AgNO_3$ ilave edilip oluşan çökelek ayrıldıktan sonra Ag^+ nın fazlası geri titre edilir.
Br^-, Cl^-	Mohr	
Br^-, Cl^-, I^-	Fajans	
F^-	Volhard	$PbCl_2$ ilavesiyle $PbClF$ çöktürülür, süzülür, çökelek asitte çözülür, aşırı $AgNO_3$ eklenir, fazlası geri titre edilir.
Zn^{2+}	Volhard	$ZnHg(SCN)_4$ halinde çöktürülür, süzülür, asitte çözülür, aşırı $AgNO_3$ eklenir ve fazlası geri titre edilir.
F^-		$Th(NO_3)_4$ ile titre edilir, ThF_4 çöker, titrasyonda alizarin kırmızısı indikatörü kullanılır.
Cl^-, Br^-		$Hg_2(NO_3)_2$ ile titre edilir, Hg_2Cl_2 veya Hg_2Br_2 çöker, titrasyonda bromofenol mavisi indikatörü kullanılır.
Hg_2^{2+}		$NaCl$ ile titre edilir, Hg_2Cl_2 çöker, titrasyonda bromofenol mavisi indikatörü kullanılır.

6.1- Titrasyon Eğrileri

Bütün titrasyonlarda olduğu gibi çöktürme titrasyonlarında da eşdeğer noktada gözlenebilir fiziksel bir değişimin olması gerekir. En çok kullanılan fiziksel değişim titrant, analit veya indikatörün renk değişimi ve titrant ya da analite duyarlı bir elektrodun potansiyelindeki değişimdir. Eşdeğer noktanın teorik olarak belirlenmesi ve hata kaynaklarının bulunması için titrasyon eğrilerinin çizilmesinde yarar vardır. Çöktürme titrasyonlarında da titrasyon eğrisi, titrant hacmini yatay ekseninde, analit veya titrantın derişimine bağlı bir değişkeni dikey ekseninde gösteren bir egridir.

En çok kullanılan yöntem olması nedeniyle burada AgNO_3 ün titrant olarak kullanıldığı halojenürlerin analizi üzerinde duralım. Örnek olarak 50,0 mL 0,100 M NaCl çözeltisinin 0,100 M AgNO_3 ile titrasyonunu inceleyelim ve titrasyon eğrisini çizelim.

Burada titrasyonun başlangıcı, titrasyon başladıktan sonraki herhangi bir nokta, eşdeğer nokta ve eşdeğer noktadan sonra herhangi bir noktadaki analit ve titrant derişimleri hesaplanacaktır.

1- Başlangıç noktası, $V_{\text{titrant}} = 0,0$ mL

Bu noktada Cl^- derişimi, NaCl nin %100 iyonlaşması nedeniyle NaCl derişimine eşittir.

$$[\text{Cl}^-] = 0,100 \text{ M}$$

$$p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-] = -\log 0,100 = 1,00$$

2- Eşdeğer nokta öncesi, $V_{\text{titrant}} = 10,0$ mL

AgNO_3 ilave edildiği andan itibaren AgCl çökeleğinin oluşumu düşünölmelidir. Dolayısıyla toplam Cl^- , çözülden gelen Cl^- ile çökeleden gelen klorür derişimlerinden oluşur.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{toplam}} = [\text{Cl}^-]_{\text{çözülden}} + [\text{Cl}^-]_{\text{çökeleden}}$$

Tepkimeyi dikkate alarak çözülden gelen Cl^- derişimini bulalım.



Başlangıç:	50x0,1	10x0,1
(mmol)	5	1
Tep.Son. :		
(mmol)	4	0

$$[\text{Cl}^-]_{\text{çözülden}} = \frac{4 \text{ mmol}}{60 \text{ mL}} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Çökeleden gelen Cl^- , çözüdeki aşırı Cl^- derişiminden dolayı (ortak iyon etkisi) önemsenmeyecek kadar azdır. Örneğın burada

$$[\text{Cl}^-]_{\text{çökeleden}} = [\text{Ag}^+]_{\text{çökeleden}} = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{çözülden}}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{çökeleden}} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{6,67 \cdot 10^{-2}} = 2,73 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

dir ve göröldüğü gibi çözülden gelen Cl^- yanında ihmal edilebilir. Sonuçta

$$[\text{Cl}^-]_{\text{toplam}} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$p\text{Cl} = 1,18$$

dir. Sonuç $p\text{Ag}$ olarak da verilebilir. Bunun için Ag^+ derişimi bulunur.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{6,67 \cdot 10^{-2}} = 2,73 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$p\text{Ag} = 8,56$$

3- Eşdeğer nokta, $V_{\text{titrant}} = 50,0 \text{ mL}$

Eşdeğer noktada teorik olarak bütün Cl^- , AgCl halinde çöker ve toplam Cl^- , sadece çökeleğin çözünmesinden gelir.

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{çç}}} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

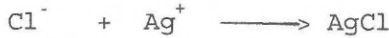
$$p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,87$$

4- Eşdeğer nokta sonrasında, $V_{\text{titrant}} = 60,0 \text{ mL}$

Eşdeğer noktadan sonra çözeltide aşırı miktarda Ag^+ bulunmaktadır. Cl^- , AgCl çökeleğinin aşırı Ag^+ nın bulunduğu ortamda çözünmesinden oluşur.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{toplam}} = [\text{Cl}^-]_{\text{çökelekten}} = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Ag}^+]}$$

Tepkimeyi düşünerek Ag^+ derişimini bulalım.



Başlangıç: 50x0,1 60x0,1
(mmol) 5 6

Tep.Son. : 0 1
(mmol)

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1}{110} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pAg = 2,04$$

$$[Cl^-]_{\text{toplam}} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{9,09 \cdot 10^{-3}} = 2,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$pCl = 7,70$$

Daha fazla $AgNO_3$ ilavelerinde ortamda Ag^+ derişimi giderek artar ve nihayet $AgNO_3$ ün derişimi olan 0,100 M değerini alır, bu noktada

$$[Cl^-]_{\text{toplam}} = \frac{1,82 \cdot 10^{-10}}{0,100} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$pCl = 8,74$$

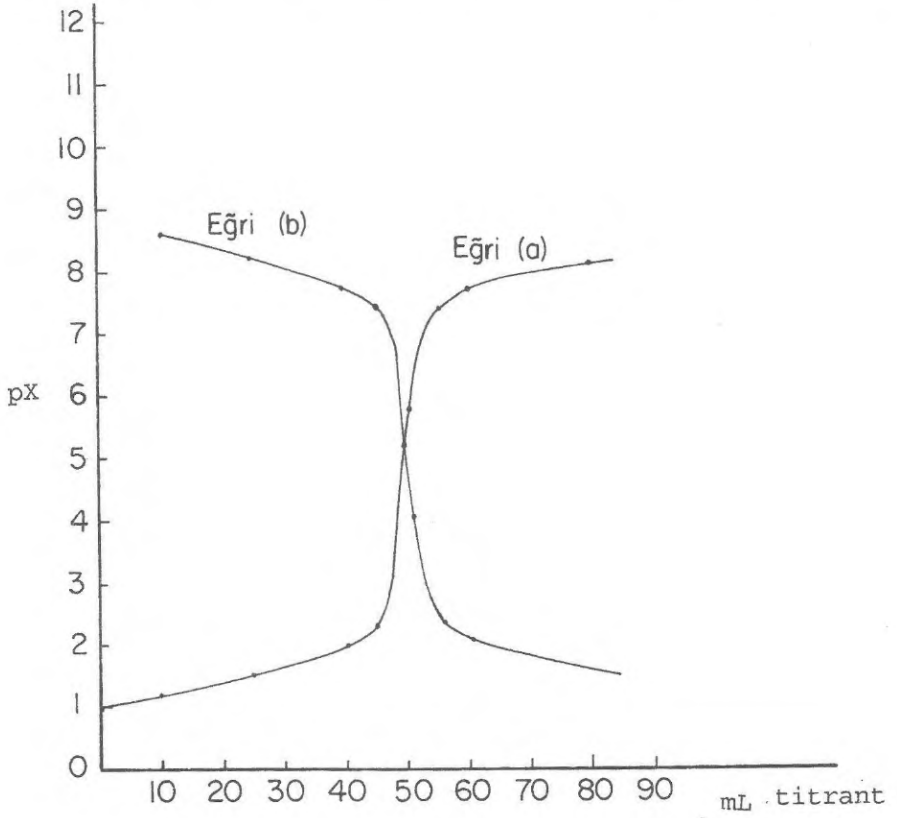
$$pAg = 1,00$$

Bu titrasyonla ilgili çeşitli noktalara ait pCl ve pAg değerleri Çizelge 6.2 de ve titrasyon eğrisi Şekil 6.1 de verilmiştir. Eğri a, pCl değişimini, eğri b ise pAg değişimini titrant hacminin fonksiyonu olarak vermektedir. Eşdeğer nokta dolayında görülen sıçrama aralığı diğer titrasyon türlerinde de olduğu gibi analit ve titrantın derişimine bağlıdır. Titrant ve/veya analit derişimi azaldıkça sıçrama aralığının azalacağı açıktır, derişimler 10^{-3} M veya daha az olduğunda eşdeğer noktadaki değişim son derece az olur ve gözlenmesi imkansız hale gelebilir.

Çizelge 6.2. 50,0 mL 0,100 M NaCl nin 0,100 M $AgNO_3$ ile titrasyonunda çeşitli noktalarda pAg ve pCl değerleri.

V_{titrant} , mL	pAg	pCl
0,0	-	1,00
10,0	8,56	1,18
25,0	8,26	1,48
40,0	7,79	1,95
45,0	7,46	2,27
49,9	5,74	4,00
50,0	4,87	4,87
50,1	4,00	5,74
55,0	2,32	7,41
60,0	2,04	7,70
80,0	1,63	8,10
∞	1,00	8,74

Benzer hesaplamalar Br^- ve I^- için yapıldığında benzer eğriler elde edilir, titrasyon eğrisinin ilk kısmı aynı koşullarda çalışıldığında aynıdır, pX değeri eşdeğer nokta dolayında değişir, bu AgX çökeleğinin çözünürlük çarpımına bağlıdır. Eşdeğer nokta ötesinde $[\text{X}^-] = K_{\text{çç}} / [\text{Ag}^+]$ olması nedeniyle en büyük sıçrama aralığı çözünürlük çarpımı en küçük olan AgI da görülür. Bu durum Şekil 6.2 de görülmektedir.

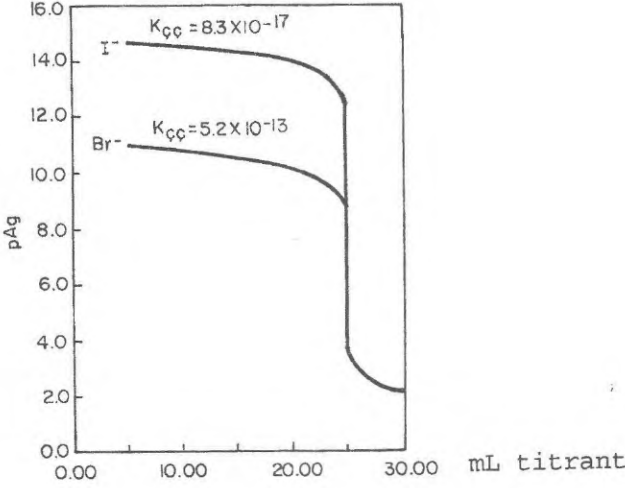


Şekil 6.1. 50,0 mL 0,100 M NaCl nin 0,100 M AgNO_3 ile titrasyonunda titrasyon eğrisi

6.2- Çöktürme Titrasyonlarında Yöntemler

Çöktürme titrasyonlarında eşdeğer nokta, analit veya titrantın derişimi uygun bir elektrot ile potansiyometrik ölçülerek veya gözle görünür bir değişiklik veren (renk veya bulanıklık gibi) bir kimyasal indikatör kullanılarak belirlenebilir. Çöktürme titrasyonlarında kimyasal indikatör kullanıldığında indikatörün

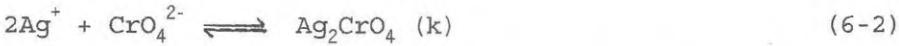
türüne göre bu titrasyonları Mohr, Volhard ve Fajans olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.



Şekil 6.2. Br⁻ ve I⁻ nin AgNO₃ ile titrasyon eğrileri.

6.2.1- Mohr yöntemi

Bu yöntem en çok Cl⁻ ve Br⁻ iyonlarının analizinde kullanılır, eşdeğer nokta titrant (AgNO₃) ile indikatör (CrO₄²⁻) arasında oluşan tuğla kırmızısı rengindeki Ag₂CrO₄ çökeleğinin oluşumu ile belirlenir. Diğer bir deyişle, yöntem, ikinci bir çökeleğin oluşumuna dayanır.



Titrasyon işleminde analit çözeltisine K₂CrO₄ eklendiğinde, çözeltinin rengi sarı olur. Titrasyon başladığında tuğla renkli Ag₂CrO₄ çökeleği oluşsa bile çabucak kaybolur, çünkü Ag₂CrO₄, daha az çözünen AgCl haline dönüşür. Eşdeğer noktada ise ortamda Cl⁻ bulunmadığından, Ag₂CrO₄ oluşumu gözlenebilir. Bu titrasyonda iki önemli faktör vardır. Bunlardan biri CrO₄²⁻ derişimi, ikincisi ise çözelti pH sinin uygun değerinde tutulmasıdır. Kromat iyonunun derişimi, AgCl ve Ag₂CrO₄ çökelmeleri düşünülerek hesaplanabilir.

$$[Ag^+] [Cl^-] = 1,82 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1,10 \cdot 10^{-12}$$

Eşdeğer noktada

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

olup, çözeltide Ag_2CrO_4 ün çökmesi için gerekli CrO_4^{2-} derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,10 \cdot 10^{-12}}{(1,35 \cdot 10^{-5})^2} = 6,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ancak pratikte eşdeğer noktayı gözlemek zordur, çünkü CrO_4^{2-} derişimi $6,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ veya daha fazla ise çözeltiliye koyu sarı renk verir ve az miktarda fazla ilave edilen Ag^+ ile oluşacak Ag_2CrO_4 ün tuğla rengi gözlenemiyebilir. Bu nedenle kromatin optimum derişiminin yaklaşık $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dolayında olması önerilir. Bu durumda Ag_2CrO_4 ün çökebilmesi için Ag^+ derişimi

$$[Ag^+]^2 = \frac{1,10 \cdot 10^{-12}}{2,50 \cdot 10^{-3}} = 4,40 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = 2,10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

dır, bu ise eşdeğer noktada az bir hata demektir. Buradan gelen hata seyreltik çözeltilerde önemli olmakla beraber, $0,1000 \text{ M}$ gibi yeterince derişik çözeltilerle çalışmalarda çok önemli değildir. Ayrıca bir kör deneme ile düzeltme yapılabilir.

Mohr yönteminin kullanıldığı titrasyonların pH 7 ile 8 dolayında yapılması gerekir. Eğer pH 6 dan küçükse, kromatin bir kısmı $HCrO_4^-$ haline dönüşür ve Ag_2CrO_4 ün çökebilmesi için daha fazla $AgNO_3$ kullanmak gerekir. pH 10 dan büyükse, $AgOH$ çökebilir. pH nin uygun değerinde tutulması için çözeltiliye katı $CaCO_3$ eklenmesinde yarar vardır, doymun $CaCO_3$ çözeltisinde CO_3^{2-} iyonunun su ile tepkimesinden dolayı pH yaklaşık 9 dolayındadır.

Mohr yöntemi Cl^- ve Br^- iyonlarının tayininde tercihli olarak kullanılır, I^- analizinde tercih edilmez, çünkü CrO_4^{2-} , I^- yi I_2 ye yükseltir.

6.2.2- Volhard Yöntemi

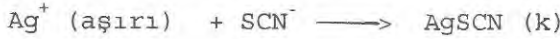
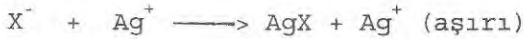
Gerçekte Volhard yöntemi, gümüş analitini titre etmek için standard tiosiyanat çözeltisi kullanan bir yöntemdir.



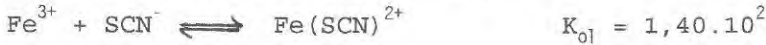
Bu yöntemde çözeltiye ilave edilen Fe^{3+} iyonu, bir indikatör olarak davranır ve çok az miktarda aşırı olan tiosiyanat (rodanür) ile kırmızı renkli bir kompleks verir.



Ancak Volhard yönteminin daha önemli kullanım alanı, bazı halojenür iyonlarının analizini sağlayan dolaylı titrasyondur. Bunun için belirli miktarda aşırı AgNO_3 çözeltisi, analit çözeltisine eklenir, aşırı Ag^+ , standard SCN^- çözeltisi ile geri titre edilir.



Eşdeğer nokta, indikatör olarak ilave edilen Fe^{3+} ün, SCN^- nin aşarısı ile oluşturacağı renkli kompleksle belirlenir.



Kırmızı renkli Fe(SCN)^{2+} kompleksinin gözle görülebilir olması için derişiminin en az $6,40 \cdot 10^{-6}$ M olması gerekir. Volhard yönteminin doğrudan titrasyon şeklini düşünürsek eşdeğer noktada tiosiyanat derişimi aşağıdaki şekilde bulunur.

$$[\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-] = 1,10 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Fe(SCN)^{2+} kompleksinin oluşum dengesini düşünerek çözeltide bulunması gereken Fe^{3+} derişimini bulalım.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe(SCN)}^{2+}]}{K_{01} \times [\text{SCN}^-]} = \frac{6,40 \cdot 10^{-6}}{1,40 \cdot 10^2 \times 1,05 \cdot 10^{-6}} = 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Ancak pratikte $1,50 \cdot 10^{-2}$ M Fe^{3+} derişimi yeterli olmaktadır. Fe^{3+} ün indikatör olarak kullanıldığı Volhard yönteminde çözeltinin asidik olmasında yarar vardır böylece Fe^{3+} ün su ile etkileşerek bazik iyonlar oluşturması ($[\text{Fe(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2]^+$) önlenir, aksi taktirde bu oluşumlar rodanür kompleksinin rengini kapatırlar. Çözeltiyi asitlendirmek için HNO_3 kullanılır ve asit derişimi 0,1 M civarında tutulur.

Volhard yönteminin dolaylı kullanımında tepkime ortamında oluşan AgI , AgBr , AgSCN çökeleklerinin, geri titrasyondan önce ortamdaki uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Fakat AgCl çökeleğinin

geri titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Çünkü AgCl ($K_{cc} = 1,82 \cdot 10^{-10}$), AgSCN ($K_{cc} = 1,10 \cdot 10^{-12}$) den daha çok çözünür. Dolayısıyla geri titrasyon sırasında aşağıdaki tepkime gerçekleşir.



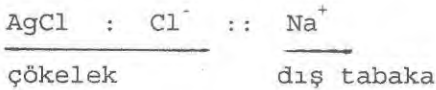
AgCl, geri titrasyondan önce ya ortamdan süzülerek ayrılır ya da çökeleğin üzeri bir organik madde ile örtülerek çözeltiyle teması önlenir. Bu amaçla en çok nitrobenzen ve karbon tetraklorür kullanılır, organik faz geri titrasyondan önce birkaç mL olarak ortama ilave edilir.

6.2.3- Fajans Yöntemi

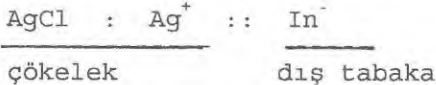
Adsorpsiyon indikatörleri kullanılarak yapılan titrasyon yöntemine Fajans yöntemi denir. Bir adsorpsiyon indikatörü, organik bir bileşik olup çökeltme titrasyonunda oluşan katının yüzeyinde adsorplanma eğilimi gösterir. İdeal olarak adsorpsiyon, eşdeğer noktada oluşur ve renk, çözeltinin renginden farklı bir renge dönüşür. Tipik bir adsorpsiyon indikatörü floresseindir ve Cl^- nin AgNO_3 ile titrasyonunda kullanılır. Floressein (HIn), sulu çözeltide kısmen iyonlaşır, oluşan floresseinat anyonu çözeltiye sarı yeşil renk verir.



In^- , gümüşle renkli bir tuz oluşturur, oluşan bu tuzun çözünürlüğü azdır. İndikatörün etkisini anlayabilmek için Cl^- titrasyonunu aşamalı olarak düşünelim. Eşdeğer noktadan önce ortamda Cl^- aşırı miktarda bulunmaktadır ve oluşan AgCl çökeleğinin yüzeyinde Cl^- adsorplanır, bu durumda çökeleğin yüzeyi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Eşdeğer noktanın ötesinde ise ortamda Ag^+ aşırı miktarda bulunduğundan AgCl çökeleğinin yüzeyinde Ag^+ adsorplanır, böylece yüzey pozitif hale gelir, bu durumda adsorpsiyon indikatörünün anyonu, çökelek yüzeyine dış tabaka olarak adsorplanır ve çökeleğin yüzeyi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Oluşan son ürün, çözeltinin renginden farklı bir renk alır ve böylece eşdeğer nokta belirlenir.

Adsorpsiyon indikatörlerinin etkisi renkli bir kompleks oluşumuna dayanmaktadır. Burada bu renkli kompleks, Ag^+ ile

oluşmaktadır. Kompleksin oluşumu çözeltide çok azdır, ancak oluşan kompleksin çökeleğin yüzeyine adsorplanması yoluyla artar. Titrasyonda pH önemlidir, çok düşük pH lerde zayıf bir asit olan indikatör, çok az iyonlaşacağından In^- derişimi çok düşük olur ve eşdeğer noktanın gözlenmesi zorlaşır. pH nin çok yüksek olması halinde ise gümüşün hidroksit halinde çökmesi söz konusu olduğundan titrasyon hatalı olur. Verilen bir pH de indikatörün çok kuvvetli adsorplanmaması gerekir, aksi halde oluşan çökeleğin anyonu ile yerdeğiştirebilir ve eşdeğer noktadan önce renk değişimi gözlenir. Açıktır ki, adsorpsiyon indikatörünün adsorplanması, çökeleğe ait anyonun adsorplanması ile de ilişkilidir. Örneğin, Br^- Ag^+ ile daha az çözünen bir çökelek oluşturduğundan daha kuvvetli adsorplanır ve bu durumda adsorpsiyon eğilimi daha fazla olan bir indikatöre gerek vardır. Adsorpsiyon indikatörlerinin bir titrasyonda başarılı olabilmesi için oluşan çökeleğin kolloidal büyüklükte olmasında yarar vardır, böylece indikatörün adsorplanma olasılığı artar. Çökeleğin kolloidal halde tutulmasını sağlamak için koruyucu bir madde ilavesine gerek duyulabilir, sıklıkla %2 lik dekstrin çözeltisinden (klorürsüz) bu amaçla yararlanılır. Adsorpsiyon olayının başarılı olabilmesi için çözeltinin iyi karıştırılması ve sıcaklığın düşük tutulmasında yarar vardır. Adsorpsiyon indikatörleri ile ilgili genel bilgiler özellikle pH değerleri Çizelge 6.3 de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Adsorpsiyon indikatörleri.

İndikatör	Analit	Titrant	Çözelti Özellikleri
Alizarin Kırmızısı	F^- F^-	$Th(NO_3)_4$ $La(NO_3)_3$	
Bromofenol mavisi	Hg_2^{2+} Cl^- Br^-	$NaCl$ $Hg_2(NO_3)_2$ $Hg_2(NO_3)_2$	0,1 M çözelti " " " "
Bromokrezol yeşili	SCN^-	$AgNO_3$	pH 4-5
Diklorofloressein	Cl^-	$AgNO_3$	pH 4
Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	$AgNO_3$	pH 2
Floressein	Cl^-	$AgNO_3$	pH 7-8
Metil viyole	Ag^+	$NaCl$	Asidik
Ortokrom T	Pb^{2+}	K_2CrO_4	Nötral, 0,02 M çöz.
Rodamin 6G	Ag^+	$NaBr$	HNO_3 (< 0,3 M)
Torin	SO_4^{2-}	$BaCl_2$	pH 1,5-3,5

PROBLEMLER

- 6.1. Volhard yöntemi Br^- , I^- ve Cl^- iyonlarının tayininde kullanılabilir mi? Hangisinde dönüm noktasında hata payı fazladır, izah ediniz. $K_{\text{çç}}(\text{AgCl})=1,8 \cdot 10^{-10}$,
 $K_{\text{çç}}(\text{AgBr})=5,2 \cdot 10^{-13}$, $K_{\text{çç}}(\text{AgI})=8,3 \cdot 10^{-17}$, $K_{\text{çç}}(\text{AgSCN})=1,1 \cdot 10^{-12}$
- 6.2. CO_3^{2-} ve $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonlarının tayininde Volhard yöntemi uygulanabilir mi? nelere dikkat edilmeli, izah ediniz.
 $K_{\text{çç}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)=8,1 \cdot 10^{-12}$, $K_{\text{çç}}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)=3,5 \cdot 10^{-11}$,
 $K_{\text{çç}}(\text{AgSCN})=1,1 \cdot 10^{-12}$
- 6.3. MgCl_2 örneğinden alınan 0,4280 g'lık bir kısım 250 mL suda çözülüyor. 50,0 mL 0,1060 M AgNO_3 ekleniyor ve Ag^+ 'nin fazlası 9,12 mL 0,1200 M KSCN ile geri titre ediliyor. MgCl_2 yüzdesini veriniz. $\text{MgCl}_2(95,22)$.
- 6.4. 0,1364 g KCl, 100 mL suda çözülüyor. Bu çözeltide klorür tayininde AgNO_3 titrantı kullanılıyor. Titrant, 6,4230 g AgNO_3 ün 1000 mL suda çözülmesiyle hazırlandığına göre titrantın molaritesi nedir? titrasyonda kaç mL titrant harcanır? KCl(74,56), $\text{AgNO}_3(169,87)$
- 6.5. KSCN çözeltisinin ayarında 0,3631 g AgNO_3 için 20,52 mL KSCN çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltinin derişimi nedir? $\text{AgNO}_3(169,87)$
- 6.6. 8,32 mL si 0,5360 g LaI_3 ile etkileşen AgNO_3 çözeltisinin molaritesi nedir? $\text{LaI}_3(519,61)$.
- 6.7. 1,0 mL si 8,26 mg CeCl_3 ile etkileşen AgNO_3 çözeltisinin molaritesi nedir? $\text{CeCl}_3(246,47)$.
- 6.8. 50,0 mL 0,100 M NaCl çözeltisi, 0,100 M AgNO_3 çözeltisiyle Mohr yöntemi kullanılarak titre ediliyor. İndikatör olarak 4 M K_2CrO_4 kullanıldığına göre kaç mL eklenmelidir?
 $K_{\text{çç}}(\text{AgCl})=1,81 \cdot 10^{-10}$.
- 6.9. 0,6214 g KClO_3 ve inert maddeleri içeren bir örnek ısıtılarak ClO_3^- ün Cl^- ye dönüşümü sağlanıyor. Örnek çözeltiye alınıyor ve çözeltiye 50,0 mL 0,1136 M AgNO_3 ekleniyor. Titrasyon Volhard yöntemi kullanılarak yapıldığına ve geri titrasyonda 8,3 mL 0,1215 M KSCN çözeltisi kullanıldığına göre örneğin KClO_3 yüzdesi nedir? $\text{KClO}_3(122,55)$.
- 6.10. Bir tuzlu suda klorür tayininde 10,0 mL su örneğine 15,0 mL 0,1182 M AgNO_3 ekleniyor. Fazlası 0,1010 M KSCN ile geri titre ediliyor ve bu işlemde 2,38 mL titrant harcanıyor. Cl^- derişimini g/L biriminde veriniz. Cl(35,5).

BÖLÜM.7

KOMPLEKS OLUŞUMU VE TİTRASYONLARI

Bundan önceki bölümlerde hızlı oluşan, stokiometrik olan ve büyük bir denge sabitine sahip olan tepkimelerin titrasyonda kullanıldığını belirtmiştik. Bu bölümde oluşum sabitleri çok büyük olan kompleksleri kullanarak yapılan analizler üzerinde durulacaktır. Bu tür titrasyonlar genellikle metal iyonlarının tayininde kullanılır. Bazı hallerde analizi istenmeyen metal iyonunun çeşitli şekillerde maskelenmesi yoluyla istenilen iyonun analizi mümkün olabilmektedir. Kompleksleştiriciler içinde en yaygın kullanılanı etilendiamintetraasetik asittir (EDTA). EDTA, Titripleks II ticari adıyla bilinir ve bunun dışında yine Titripleks adı altında bilinen çeşitli kompleksleştiriciler içinde en yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan kompleksleştiricilerle ilgili genel bilgi Çizelge 7.1 de verilmiştir.

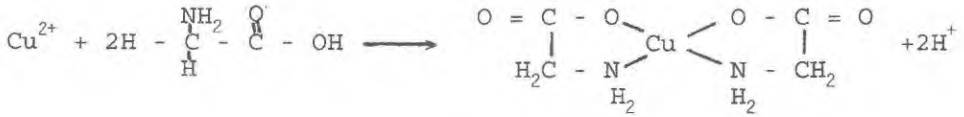
Çizelge 7.1. Başlıca Kompleksleştiriciler

Kısa gösterimi	Kimyasal ismi
NTA	nitriлотriasetik asit
EDTA	etilendiamintetraasetik asit
DCTA	trans-1,2-diaminosikloheksantetraasetik asit
DTPA	dietilentriaminpentaasetik asit
EGTA	etilendioksibis(etilennitrilo)tetraasetik asit
TTHA	triilentetraminheksaasetik asit

7.1- Kompleks Oluşum Tepkimeleri

Metal iyonlarının çoğu elektron çifti veren maddelerle tepkimeye girerek koordinasyon bileşikleri (kompleksler) oluşturur. Elektron vericiye genelde ligand denir ve bir ligandın bağ yapmaya hazır en az bir çift ortaklanmamış elektronunun bulunması gerekir. Su(H₂O), amonyak(NH₃), halojenür iyonları(X⁻) çok bilinen inorganik ligandlardır. Kompleks kimyasında en çok kullanılan terimlerden biri koordinasyon sayısıdır. Bir kationun koordinasyon sayısı, elektron veren grupla oluşturabileceği kovalent bağ sayısıdır. Komplekslerde koordinasyon sayısı sıklıkla 2,4 ve 6 dır. Koordinasyon bileşiği elektrikçe pozitif, negatif veya nötral olabilir, Co(NH₃)₆²⁺ kationik, Cu(NH₂CH₂COO)₂ nötral, NiCl₄²⁻ anyonik bir komplekse örnektir.

Analizde en çok kullanılan kompleks türleri bir kationun birden fazla elektron çifti veren bir verici grupla oluşturduğu komplekslerdir ki bunlar genel olarak şelat adıyla bilinir. Yukarıda verilen bakır glisin kompleksi şelatlarla bir örnektir.



Burada Cu²⁺, karbonil gruplarının oksijenlerine ve amin gruplarının azotlarına bağlanarak dört koordinasyon sayılı bir şelat oluşturmuştur. Genelde bir ligandın bir tek verici grubu varsa tek dişli (örneğin NH₃), iki verici grubu varsa iki dişli (örneğin glisin) adını alır, grup sayısına göre 3,4,5 ve 6 vb. dişli ligandlar bulunmaktadır.

Bir kompleks oluşumunun titrimetrik amaçla kullanılabilmesi için kompleksin oluşum sabitinin çok büyük ve kompleks oluşum tepkimesinin tek basamaklı bir tepkime olmasında yarar vardır. Genelde çok dişli ligandlar, bu iki avantajı da taşıdıklarından titrasyonda ençok bu ligandlar kullanılır.

Genel bir örnek olarak bir M metal iyonu ile 4 dişli L ligandının 4 koordinasyon sayılı kompleks oluşumunu ele alalım.



Bu tepkimenin denge sabiti, K₀₁

$$K_{01} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]}$$

dur. Bu tepkime M ile iki dişli B ligandı arasında oluşuyorsa



şeklinde gösterilir. Ancak bu tepkime tek aşamada olmaz. İki aşamalı bir tepkime olarak düşünülür ve aşağıdaki şekilde verilir.



Bu tepkimeler için denge sabitleri

$$K_{ol,1} = \frac{[MB]}{[M][B]} \quad \text{ve} \quad K_{ol,2} = \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$

dir. Bu iki denge sabitinin çarpımı ile kompleksin oluşum sabiti β_2 elde edilir.

$$\beta_2 = K_{ol,1} K_{ol,2} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$

Aynı şekilde M metali ile tek dişli ligand A'nın oluşturduğu tepkime aşağıdaki gibidir.



Bu tepkime 4 aşamalı olmak durumundadır, oluşum sabiti β_4

$$\beta_4 = K_{ol,1} K_{ol,2} K_{ol,3} K_{ol,4}$$

olmalıdır.

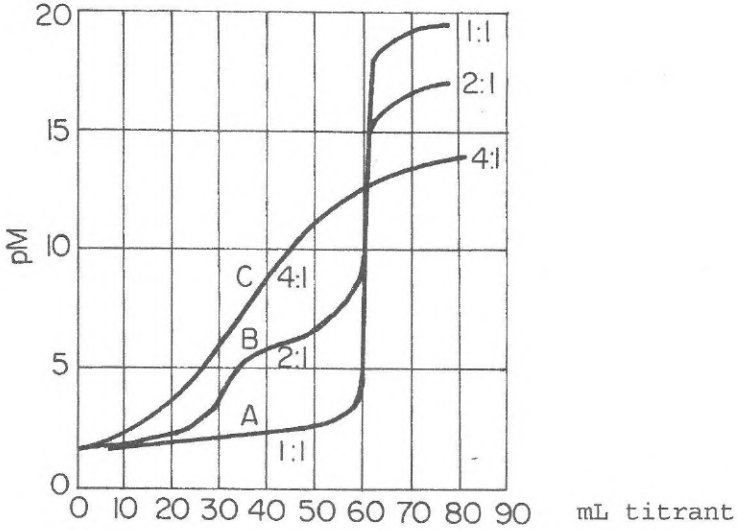
Bu üç ayrı yolla elde edilen kompleks bileşik, oluşum sabitleri bakımından düşünülürse; tek aşamalı olan tepkimenin oluşum sabitinin en büyük, iki aşamalı olan tepkimenin iki ayrı oluşum sabitleri incelendiğinde değerlerinin daha küçük ancak çarpımlarının ilk duruma eşit, üçüncü hal düşünüldüğünde ise 4 ayrı oluşum sabitlerinin değer olarak çok küçük ancak çarpımlarının 1. halin oluşum sabitine eşit olduğu görülür. Böyle bir duruma örnek olarak birinci hal için $K_{ol,1}=10^{20}$, ikinci hal için $K_{ol,1}=10^{12}$, $K_{ol,2}=10^8$ ve üçüncü hal için $K_{ol,1}=10^8$, $K_{ol,2}=10^6$, $K_{ol,3}=10^4$, $K_{ol,4}=10^2$ olduğu düşünülüp teorik titrasyon eğrileri çizilirse Şekil 7.1 elde edilir. Şekilden de açık olarak görüldüğü gibi tek aşamada oluşan koordinasyon bileşiğinde eşdeğer noktada sıçrama en büyük, üçüncü halde ise sıçrama hemen hemen gözlenemeyecek kadar küçüktür. Bu yüzden metal iyonlarıyla tek aşamada birleşen çok dişli ligandlar, kompleks oluşum titrasyonlarında tercihli olarak kullanılırlar.

Kompleksleşme tepkimelerinde, oluşum denge sabitleri esas olmakla beraber bazı karşılaştırmalarda dayanıksızlık denge

sabitleri de kullanılmaktadır. Bu iki sabit arasındaki ilişki

$$K_d = \frac{1}{K_{ol}}$$

dur.



Şekil 7.1. Kasyon ligand oranının titrasyon grafiğine etkisi.

Örneğin gümüşün, trietilentriamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, (trien) ile verdiği 1:1 kompleksi için



$$K_{ol} = 5,00 \cdot 10^7$$

dir. Dolayısıyla K_d

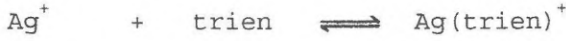
$$K_d = \frac{1}{5,00 \cdot 10^7} = 2,00 \cdot 10^{-8}$$

dir.

ÖRNEK 7.1-

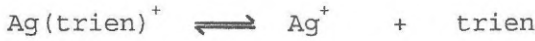
25,0 mL 0,010 M AgNO_3 , 50,0 mL 0,015 M trien ile karıştırılıyor. Sonuç çözeltideki Ag^+ nın derişimi nedir. $K_{ol} = 5,00 \cdot 10^7$

Çözüm :



Başlangıç:	25x0,01	50x0,015	
(mmol)	0,25	0,75	
Tep.Son.:			
(mmol)	0	0,50	0,25

Görüldüğü gibi K_{01} çok büyük olduğundan bütün gümüşün komplekse alındığı düşünülür. Çözeltideki Ag^+ , trien'in aşırı miktarda bulunduğu ortamda oluşmuş olan $\text{Ag}(\text{trien})^+$ nin bozunmasından gelen gümüştür, bunu x ile gösterelim. Çözeltide



Başlangıç:			
(mmol)	0,25	0	0,50
Denge :			
(mmol)	0,25-x	x	0,50 + x

$$K_{01} = 5,00 \cdot 10^7 = \frac{(0,25-x)/75}{\frac{x}{75} \cdot \frac{(0,50+x)}{75}}$$

$$K_{01} = 5,00 \cdot 10^7 = \frac{(0,25-x) \cdot 75}{x(0,50+x)}$$

K_{01} yüksek olduğundan 0,25 ve 0,50 yanında x ihmal edilir.

$$K_{01} = 5,00 \cdot 10^7 = \frac{0,25 \cdot 75}{x \cdot 0,50} = \frac{37,5}{x}$$

$$x = 7,50 \cdot 10^{-7} \text{ mmol}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{7,50 \cdot 10^{-7}}{75} = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

ÖRNEK 7.2-

Eşit hacimde 0,20 M M^{2+} çözeltisi ile 0,20 M L çözeltisi karıştırılıyor. M^{2+} ile L 1:1 kompleksi oluşturduğuna ve $K_d = 1,00 \cdot 10^8$ olduğuna göre sonuç çözeltide M^{2+} nin derişimi nedir?

Çözüm:



Denge : (0,10-x) M xM xM

$$K_d = 1,00 \cdot 10^{-8} = \frac{x^2}{0,10-x}$$

$$x^2 = 1,00 \cdot 10^{-9}$$

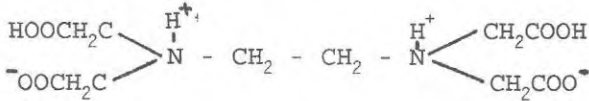
$$[M^{2+}] = x = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

7.2- Aminopolikarboksilli Asitlerle Titrasyonlar

Karboksilik asit grupları içeren tersiyer aminler metal iyonlarının çoğu ile çok kararlı şelatlar oluştururlar. Bu etki ilk kez Schwarzenbach tarafından 1945 de farkedilmiş ve daha sonra bu tür bileşiklerin metallerin analizinde kullanımı giderek yaygınlaşmış ve geliştirilmiştir. Bu asitlerin en önemlisi ve en yaygın kullanılanı etilendiamintetraasetik asit olup bu bölümde ele alınacak titrasyonlar öncelikle EDTA titrasyonları olacaktır.

7.2.1- Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)

EDTA, teorik olarak H_6Y^{2+} ile gösterebileceğimiz bir 6 protonlu ve 6 dişli bir ligandır. Teorik formülü H_6Y^{2+} olmakla beraber pratikte H_4Y gösterimi kullanılır, açık yapısı aşağıdaki gibidir.



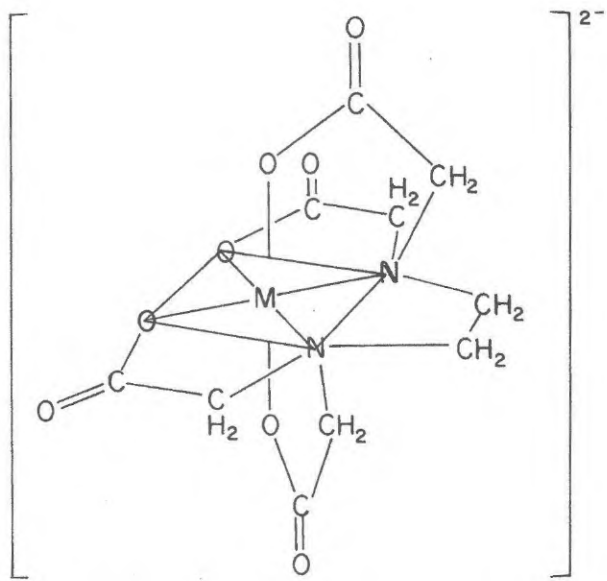
Asit iyonlaşma sabitleri sırasıyla $K_1=1,02 \cdot 10^{-2}$, $K_2=2,14 \cdot 10^{-3}$, $K_3=6,92 \cdot 10^{-7}$, $K_4=5,50 \cdot 10^{-11}$ dir. K_1 ve K_2 nin büyük oluşu, iki karboksilli asit hidrojeninin molekül içindeki amin gruplarına geçmesine ve açık formülünün yukarıda yazıldığı şekilde gösterilmesine yol açmaktadır. 6 dişli olan EDTA da 4 diş karboksil gruplarından, ikisi ise amino gruplarından gelir. Polifonksiyonlu bir asit olması nedeniyle EDTA'nın çözeltisinde 5 ayrı tür bulunur, bunlar H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ve Y^{4-} dir. H_4Y ve iki sulu sodyum tuzu, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ en çok kullanılan şekilleridir. H_4Y şekli primer standard olarak kullanılabilir, bunun için 130-145°C da birkaç saat kurutulur ve çok az miktarda bazda çözülerek uygun

derişimde çözeltisi hazırlanır. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şekli ise normal atmosfer koşullarında %0,3 nem içerir, ancak hesaplanan miktarda tartım alınması yoluyla standard çözeltilerin hazırlanmasında doğrudan kullanılabilir, ayrıca 80°C da %50 bağıl nem içeren ortamda birkaç gün tutularak da susuz hale getirilebilir. Her iki şekilde de standard çözelti hazırlanmasında kullanılır.

7.2.2- EDTA kompleksleri

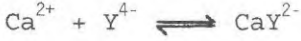
EDTA nın metal iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerde kompleksleştirici Y^{4-} dir, kompleksler 1:1 türündedir. Genel olarak EDTA kompleksleri yükü gözönüne almadan MY diye gösterilebilir.

Beklenildiği gibi EDTA kompleksleri çok kararlı yapıdadır. Kararlılık kompleks yapıda metal iyonunun elektron çifti vericiler ile etkin bir şekilde sarılmasından ve bir tür kafes yapısı oluşturmasından kaynaklanır. Böyle bir yapı 2 yüklü bir metal iyonu için Şekil 7.2 de verilmiştir.



Şekil 7.2. MY^{2-} kompleks iyonunun yapısı

İki yüklü bir iyonun örneğin Ca^{2+} nın EDTA ile oluşturduğu kompleks dengesi aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu denge için oluşum sabiti, K_{01}

$$K_{01} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

dir. Oluşum sabitleri genel olarak metal iyonunun yükü arttıkça artar, ayrıca iyonun yarıçapı azaldıkça oluşum sabitinin artması beklenir. Karşılaştırma için çeşitli katyonların oluşum sabitleri ve logaritmaları Çizelge 7.2 de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Bazı EDTA komplekslerinin oluşum sabitleri

Katyon	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Katyon	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \cdot 10^7$	7,32	Cd^{2+}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
Ba^{2+}	$5,8 \cdot 10^7$	7,76	Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Sr^{2+}	$4,3 \cdot 10^8$	8,63	Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69	Ni^{2+}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70	Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Mn^{2+}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79	Lu^{3+}	$6,8 \cdot 10^{19}$	18,80
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33	Hg^{2+}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
La^{3+}	$3,2 \cdot 10^{15}$	15,50	Th^{4+}	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,2
Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13	Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \cdot 10^{25}$	25,9

7.2.3- EDTA dengelerine pH etkisi

Pratikte 4 protonlu bir asit olduğunu söylediğimiz EDTA çözeltisinde bütün polifonksiyonlu sistemlerde olduğu gibi çözeltinin pH değerine bağımlı olarak türlerin derişimleri değişir. Kompleks oluşumunda Y^{4-} türü etkin olduğuna göre kompleksleşme titrasyonları pH ye bağımlı olacaktır. Çok fonksiyonlu sistemlerde, çeşitli türlerin derişimlerini belirtmekte, daha önce belirttiğimiz gibi, α değerleri kullanılır. Başlangıç derişimi C_{EDTA} olan bir çözeltide aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$C_{\text{EDTA}} = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_{EDTA}}$$

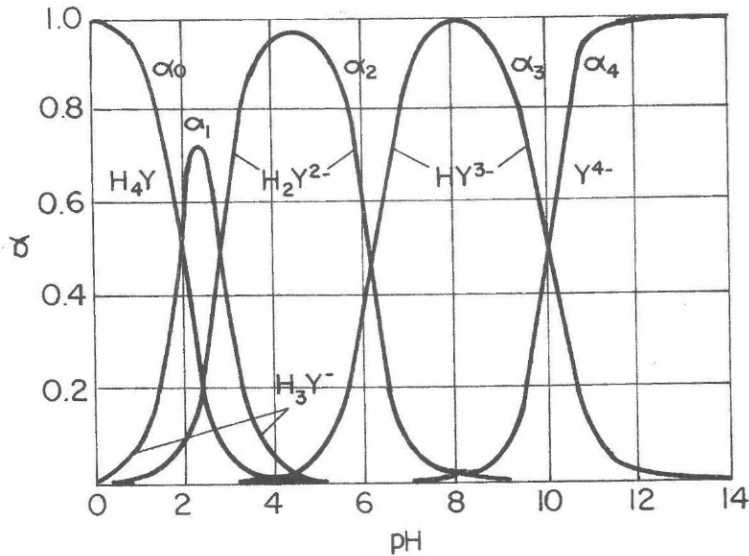
$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_{EDTA}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_{EDTA}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_{EDTA}}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_{EDTA}}$$

olup α değerlerinin pH ye bağlı değişim grafiği Şekil 7.3 de verilmiştir.



Şekil 7.3. EDTA türlerinin pH ye bağımlı olarak değişimi Kompleks oluşumu için α_4 önemli olduğundan α_4 değerlerini biraz daha yakından ele alalım. α_4 ,

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (7-1)$$

bağıntısı ile bulunur. Görüldüğü gibi α_4 değeri pH arttıkça (H_3O^+ derişimi düştükçe) artar. Çeşitli pH değerleri için α_4 değerleri Çizelge 7.3 de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Çeşitli pH değerlerinde α_4 değerleri

pH	α_4	pH	α_4
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$		

α_4 ün pH ye bağımlılığı, diğer bir deyimle belli pH de α_4 ün sabit olması EDTA titrasyonlarında çözelti pH sinin belli bir değerde olması gerektiğini ortaya koyar.

ÖRNEK 7.3-

pH si 9,8 olan bir EDTA çözeltisinde α_4 değeri ne olur?
 $K_1 = 1,02 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5,50 \cdot 10^{-11}$

Çözüm:

pH 9,8 demek, $[H_3O^+] = 1,58 \cdot 10^{-10}$ M demektir.

$$\alpha_4 = \frac{8,31 \cdot 10^{-22}}{6,23 \cdot 10^{-40} + 4,02 \cdot 10^{-32} + 5,44 \cdot 10^{-25} + 2,39 \cdot 10^{-21} + 8,31 \cdot 10^{-22}}$$

$$\alpha_4 = \frac{8,31 \cdot 10^{-22}}{3,22 \cdot 10^{-21}} = 0,258$$

7.2.4- EDTA titrasyonları

EDTA titrasyonlarının eğrileri pM nin titrant hacmine karşı değişimini gösterecek şekilde çizilir. pM, $-\log M^{n+}$ dir. M^{n+}

derişiminin hesabı tamponlanmış EDTA çözeltisinde oldukça basittir. M^{n+} nin Y^{4-} ile oluşturduğu $MY^{(n-4)+}$ kompleksinin oluşumunu düşünelim. Oluşum dengesi



olup, bu dengenin denge sabiti, K_{MY}

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] [Y^{4-}]} \quad (7-2)$$

dir. Y^{4-} derişimi çözelti tamponlanmış olduğunda belirgin bir değerdedir ve bu değer

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C_{EDTA}$$

dır. α_4 , verilen pH de sabit olduğundan ya çizelgeden alınır veya hesaplanabilir. Eşitlik (7.2), Y^{4-} derişiminin eşdeğerine göre yeniden düzenlenirse,

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \cdot C_{EDTA}} \quad (7-3)$$

ifadesi elde edilir. $K_{MY} \cdot \alpha_4$ belirlenen bir pH de sabit bir değer olduğundan bu çarpım yeni bir oluşum sabiti olarak düşünülür ve K'_{MY} ile gösterilir. Bu yeni sabit etkin oluşum sabiti olarak da adlandırılabilir.

Diğer titrasyon eğrileri çiziminde olduğu gibi burada da titrasyonun çeşitli noktalarında pM değerlerini bulmamız gerekir. Örnek olarak 50,0 mL 0,0100 M Ca^{2+} çözeltisini 0,0100 M EDTA çözeltisi ile titre edelim. Çözeltinin pH 10 da tamponlandığını düşünelim. Önce etkin oluşum sabitini hesaplayalım. pH 10 da $\alpha_4=0,35$ ve $K_{MY} = 5,00 \cdot 10^{10}$ olduğundan

$$K'_{MY} = 0,35 \cdot 5,00 \cdot 10^{10} = 1,75 \cdot 10^{10}$$

dur. Şimdi çeşitli noktaları dikkate alarak pCa değerlerini bulalım.

1- Başlangıçta pM, $V_{EDTA} = 0,0$ mL

$$[Ca^{2+}] = 0,0100 \text{ M}$$

$$pCa = -\log 0,0100 = 2,00$$

2- Eşdeğer nokta öncesinde pM, $V_{EDTA} = 10,0$ mL

EDTA ilave edildiğinde Ca^{2+} ile Y^{4-} arasında kompleks oluşumu

söz konusudur. Tepkime aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Başlangıç: 50x0,01 10x0,01
(mmol) 0,5 0,1

Tep.Son.:
(mmol) 0,4 - 0,1

Oluşum sabitinin çok yüksek olması nedeniyle tepkimeyi tek yönlü olarak düşünebiliriz. Dolayısıyla sınırlayıcı olan EDTA milimol sayısı oluşan kompleksin mmol sayısına eşittir. Çözeltide Ca^{2+} derişimi

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,4}{60} + C_{\text{EDTA}}$$

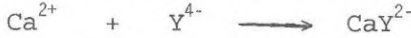
dır. Ancak C_{EDTA} , 1.terimin yanında ihmal edilir, bu durumda

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,4}{60} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

olur.

$$\text{pCa} = 2,18$$

3- Eşdeğer noktada pM, $V_{\text{EDTA}} = 50,0 \text{ mL}$



Başlangıç: 50x0,01 50x0,01
(mmol) : 5 5

Tep.Son. :
(mmol) - - 5

Çözeltideki tüm Ca^{2+} iyonları, eşdeğer miktarda Y^{4-} ile tepkimeye girdiğinden çözeltide bulunan Ca^{2+} ve EDTA, sadece kompleksin bozunmasından oluşur.

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ M}$$



Denge: (0,05-x) xM xM

$$K_d = \frac{1}{1,75 \cdot 10^{10}} = 5,71 \cdot 10^{-11} = \frac{x^2}{0,05-x}$$

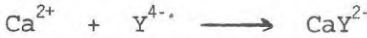
$$x^2 = 2,86 \cdot 10^{-12}$$

$$[Ca^{2+}] = C_{EDTA} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$pCa = 5,77$$

4- Eşdeğer noktanın ötesinde, $V_{EDTA} = 60,0 \text{ mL}$

Ortamda gerekenden fazla EDTA bulunduğundan tüm Ca^{2+} , CaY^{2-} haline dönüşmüştür. Çözeltide bulunan Ca^{2+} , kompleksin bozunmasından oluşur, ayrıca çözeltide komplekse girmeyen EDTA bulunmaktadır.



Başlama :	50x0,01	60x0,01	
(mmol) :	5	6	
Tep.Son.:			
(mmol) :	-	1	5

$$[CaY^{2-}] = \frac{5}{110} - [Ca^{2+}] = 4,54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{EDTA} = \frac{1}{110} + [Ca^{2+}] = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$1,75 \cdot 10^{-10} = \frac{4,54 \cdot 10^{-2}}{[Ca^{2+}] \times 9,09 \cdot 10^{-3}}$$

$$[Ca^{2+}] = 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

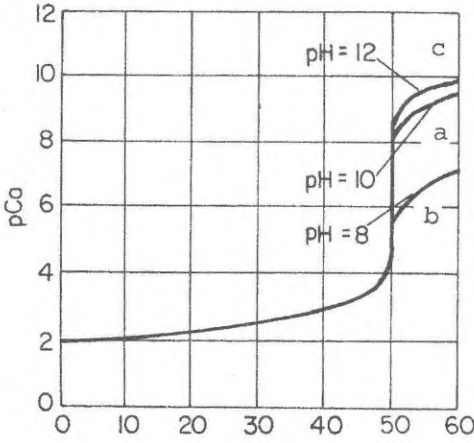
$$pCa = 9,54$$

pM nin EDTA hacmine karşı grafiği, Şekil 7.4a da ve bu grafiğin çiziminde kullanılan değerler Çizelge 7.4 de derlenmiştir. Şekil 7.4b ve 7.4c ise pH 8 ve pH 12 de yapılan titrasyonlarla ilgili eğrileri gösterir. Eğrilerden görüleceği gibi eşdeğer noktada sıçrama aralığı pH 8 de en küçük, pH 12 de ise en büyüktür. Bu da bize Ca^{2+} iyonları ile çalışmak için pH nin en az 10 ve daha fazla olması gerektiğini gösterir. pH ile kompleks oluşumu arasındaki ilişki, diğer katyonlar için titrasyon grafikleri çizilerek incelendiğinde, katyonların EDTA kompleksleri için minimum pH değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülür. Bu durum aynı bir çözeltide bulunan çeşitli katyonların pH ayarlaması yapılarak birbiri yanında analizini mümkün kılar. Karşılaştırma yapmak için çeşitli katyonların $\log K_{01}$ değerlerini pH ye bağlı olarak gösteren eğri Şekil 7.5 de verilmiştir. Şekle bakarak bazı genellemeler yapmak mümkündür. Toprak alkali katyonları için minimum pH değerleri göreceli olarak en fazladır. Katyonun kompleks kararlılık sabiti arttıkça titrasyon için uygun pH değeri azalır.

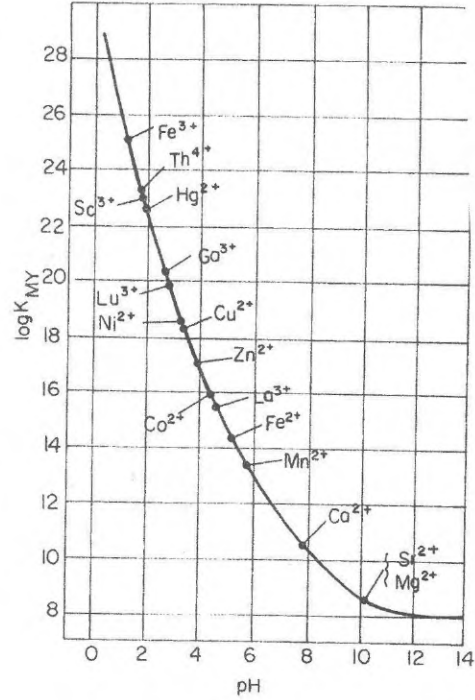
Katyonun yükü arttıkça, dolayısıyla çapı küçüldükçe tayin için gerekli pH değeri asidik bölgeye kayar.

Çizelge 7.4. 50,0 mL 0,0100 M Ca^{2+} nin 0,0100 M EDTA ile titrasyonunda çeşitli noktalarda pCa değerleri

$V_{\text{EDTA}}, \text{mL}$	pH=8	pH=10	pH=12
0,0	2,00	2,00	2,00
10,0	2,18	2,18	2,18
20,0	2,37	2,37	2,37
30,0	2,60	2,60	2,60
40,0	2,95	2,95	2,95
50,0	4,87	5,77	6,00
60,0	7,73	9,54	9,99



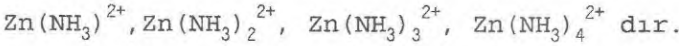
Şekil 7.4. 50,0 mL 0,0100 M Ca^{2+} nin 0,0100 M EDTA ile titrasyonu



Şekil 7.5. Çeşitli katyonların kararlılık sabitlerinin pH'ye bağlılığı grafiği.

7.2.5- Başka kompleksleştiricilerin EDTA titrasyonlarına etkileri

Bazık ortamda yapılan EDTA titrasyonlarında metal iyonlarının hidroksitler veya bazık oksitler halinde çökmesi söz konusudur. Çökmenin yaratacağı problemleri ortadan kaldırmak için EDTA dan başka bir kompleksleştiricinin kullanılmasında yarar vardır. Örneğin çinko iyonlarının titrasyonu amonyak amonyum tamponu kullanılarak yapılabilir, burada amonyak hem amonyum iyonu ile pH yi belli değerde tutar, hem de çinko hidroksitin çökmesini engelleyen çinko amonyak komplekslerini oluşturur. Bunlar,



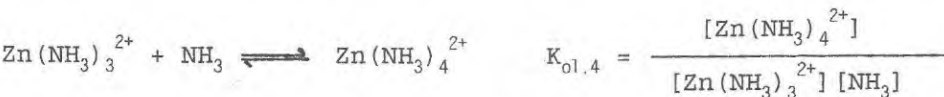
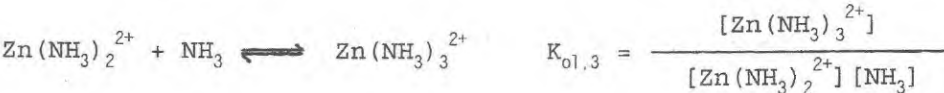
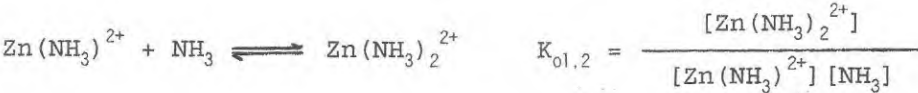
EDTA dışında bir kompleksleştiricinin bulunması durumunda metal katyonu, iki ayrı kompleksleştirici ile komplekse girmek durumundadır. Dolayısıyla çözeltideki serbest metal katyonu bu durum göz önüne alınarak hesaplanmalıdır. Böyle çözeltilerde hesaplar ve titrasyon eğrilerinin çizimi daha önce belirtildiği şekilde yapılır. Ancak bu durumda α_4 ten başka bir de α_M değerini belirtmemiz gerekir.

$$\alpha_M = \frac{[\text{M}^{n+}]}{C_M} \quad (7-4)$$

Burada C_M , EDTA ile komplekse girmeyen tüm metal iyonunun derişimini verir. Dolayısıyla C_M , Zn^{2+} çözeltisi için aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

Eşitlikteki çinko amonyak komplekslerinin derişimleri oluşum sabitleri kullanılarak hesaplanabilir.



Denge ifadeleri kullanılarak çinko amonyak komplekslerinin derişimleri bulunur.

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_{01,1} [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_{01,1} K_{01,2} [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = K_{01,1} K_{01,2} K_{01,3} [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^3$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = K_{01,1} K_{01,2} K_{01,3} K_{01,4} [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4$$

Elde edilen değerler C_M toplamında yerine konursa

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] (1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4)$$

olur.

$$\alpha_M, [\text{Zn}^{2+}] / C_M \text{ olduğundan}$$

$$\alpha_M = \frac{1}{(1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4)} \quad (7-5)$$

dür. Görüldüğü gibi α_M , belli bir NH_3 derişiminde sabittir. Bu durumda Zn^{2+} ile EDTA arasındaki kompleksin oluşum ifadesini yazalım ve yeni oluşum sabitini bulalım.



$$K'_{01} = K_{01} \alpha_4 = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] C_{\text{EDTA}}}$$

Burada Zn^{2+} nin derişimi yerine α_M cinsinden değerini yazarsak

$$K'_{01} = K_{01} \alpha_4 = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{\alpha_M C_M C_{\text{EDTA}}}$$

olur. α_M sabit olduğundan bu eşitliği yeniden düzenleyebiliriz.

$$K''_{01} = K'_{01} \alpha_M = K_{01} \alpha_4 \alpha_M \quad (7-6)$$

Elde edilen bu yeni katsayı, yeni oluşum sabiti K''_{ZnY} , yeni bir şartlı oluşum sabitidir. Belli bir pH ve belli bir kompleksleştirici (burada NH_3) derişimi için kullanılan bir sabittir.

ÖRNEK 7.4-

50,0 mL 0,0050 M Zn^{2+} çözeltisine 25,0 mL 0,0100 M EDTA çözeltisi ilave ediliyor. Zn^{2+} ve EDTA çözeltilerinin 0,100 M NH_3 , 0,176 M NH_4Cl içerdiğini ve pH nin 9 da sabit tutulduğunu düşününüz. Buna göre karışımda Zn^{2+} nın derişimi ne olur?

$$K_{ZnY} = 3,20 \cdot 10^{16}, \alpha_4 = 5,20 \cdot 10^{-2}, K_{ol,1} = 2,51 \cdot 10^2, K_{ol,2} = 2,51 \cdot 10^2, \\ K_{ol,3} = 3,16 \cdot 10^2, K_{ol,4} = 1,26 \cdot 10^2$$

Çözüm:

Önce şartlı oluşum sabiti K''_{ZnY} yi bulalım.

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + 2,51 \cdot 10^1 + 6,30 \cdot 10^2 + 2,00 \cdot 10^4 + 2,51 \cdot 10^5}$$

$$\alpha_M = 3,68 \cdot 10^{-6}$$

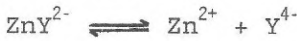
$$K''_{ZnY} = 3,20 \cdot 10^{16} \times 5,20 \cdot 10^{-2} \times 3,68 \cdot 10^{-6} = 6,10 \cdot 10^9$$



Başlangıç:	50x0,005	25x0,01	
(mmol)	0,25	0,25	
Tep.Son. :			
(mmol)	-	-	0,25

$$[ZnY^{2-}] = \frac{0,25}{75} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Bu noktada çözeltideki Zn^{2+} , kompleksin ayrışmasından oluşur.



$$6,10 \cdot 10^9 = \frac{3,33 \cdot 10^{-3}}{x^2}$$

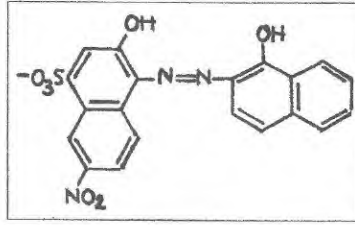
$$x^2 = 5,46 \cdot 10^{-13}$$

$$C_M = C_{EDTA} = x = 7,39 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

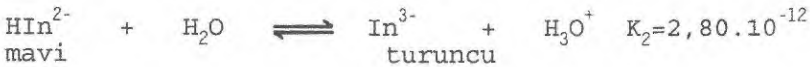
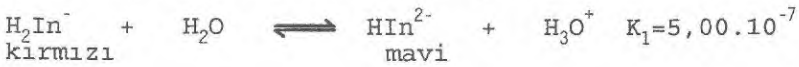
olur.

7.2.6- EDTA titrasyonlarında kullanılan indikatörler

Metal iyonlarının EDTA titrasyonu ile analizinde, çeşitli organik bileşikler indikatör olarak kullanılmaktadır. Genellikle bu indikatörler, organik boyalar olup analiz edilen katyonlarla renkli şelatlar oluştururlar. Bu renkli şelatların renk şiddeti çok fazla olduğundan, derişimleri 10^{-6} - 10^{-7} M a kadar düşse bile gözle farkedilebilirler. Bu tür indikatörler içerisinde en çok kullanılanlar aromatik azo grubu içeren organik bileşiklerdir ve bunlardan da en yaygını Eriochrome Black T dir, indikatörün yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Indikatör suda çözündüğünde, sülfonik asit grubuna bağlı proton %100 iyonlaşır (yapısı, şekilde bu durum dikkate alınarak gösterilmiştir), fakat fenol grubuna bağlı protonlar kısmen iyonlaşır. Indikatörü, sulu çözeltisinde H_2In^{2-} ile gösterirsek diğer iyonlaşma dengeleri aşağıdaki gibi yazılır.



Görüldüğü gibi indikatörün konjuge asit baz çiftleri farklı renktedir, dolayısıyla indikatör yalnız renk indikatörü olarak değil, asit-baz indikatörü olarak da kullanılabilir. Bu indikatörün katyonlarla yaptığı kompleksler genellikle kırmızıdır. Bu yüzden renk farkını belirlemek için çözelti pH sinin 7 ve daha fazla olması gerekir. Böylece çözeltide indikatörün mavi renkli yani HIn^{2-} halinin etkin derişimde bulunması sağlanır ve bu durumda renk değişimi gözlenebilir. Çünkü eşdeğer noktada beklenen renk değişimi aşağıdaki tepkimeyle gösterildiği gibidir.

$$\frac{[\text{MgIn}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}] [\text{Mg}^{2+}]} = 2,8 \cdot 10^{-12} \times 1,0 \cdot 10^7 = 2,8 \cdot 10^{-5}$$

Bu ifadeden Mg^{2+} derişimini bulalım.

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2,8 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]} \times \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{2,8 \times 10^{-5}}$$

Renk değişiminin gözlenebilmesi için $[\text{MgIn}^-]/[\text{HIn}^{2-}]$ oranının 10 veya 0,1 olması gerekir. Bu durumda Mg^{2+} derişimi

$[\text{Mg}^{2+}] = 3,60 \cdot 10^{-5}$ M ile $[\text{Mg}^{2+}] = 3,60 \cdot 10^7$ M arasında olmalıdır. Bu ise

$$\text{pMg} = 5,40 \pm 1$$

demektir.

Bu değer Mg^{2+} -EDTA titrasyon eğrisi düşünöldüğünde eğrinin sıçrama aralığı içine düşer.

Aynı işlemleri Ca^{2+} için tekrarlayalım.

$$\frac{[\text{CaIn}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}^{2-}] [\text{Ca}^{2+}]} = 2,8 \cdot 10^{-12} \times 2,5 \cdot 10^5 = 7,0 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]} \times \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-7}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10 \times 1,43 \cdot 10^{-4} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{10} \times 1,43 \cdot 10^{-4} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 3,85 \pm 1 \text{ olur.}$$

Bu değer Ca^{2+} -EDTA titrasyon eğrisi düşünöldüğünde eğrinin sıçrama aralığı içinde değil altında kalır.

Aynı işlemler bu kez Zn^{2+} için yapıldığında aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$\frac{[ZnIn^-][H_3O^+]}{[HIn^{2-}][Zn^{2+}]} = 2,8 \cdot 10^{-12} \times 1 \cdot 10^{11} = 2,8 \cdot 10^{-1}$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{[ZnIn^-]}{[HIn^{2-}]} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{2,8 \cdot 10^{-1}} = 3,57 \cdot 10^{-10}$$

$$[Zn^{2+}] = 10 \times 3,57 \cdot 10^{-10} = 3,57 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{1}{10} \cdot 3,57 \cdot 10^{-10} = 3,57 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$pZn = 9,45 \pm 1$$

dir. Bu değer Zn^{2+} -EDTA titrasyon eğrisinde eğrinin sıçrama aralığına düştüğü görülür. Sonuç olarak Eriochrome Black T indikatörünün Mg^{2+} ve Zn^{2+} için uygun, Ca^{2+} için uygun olmadığı söylenebilir. Pratikte Ca^{2+} tayinlerinde ya Eriochrome Black T indikatörü kullanılarak dolaylı yoldan veya Calmagite ve Calgon gibi başka indikatör kullanılarak doğrudan titre etme yolu seçilir.

EDTA titrasyonlarında Eriochrome Black T ve Calmagite indikatöründen başka çeşitli adlar altında renk indikatörleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak Xylenol Orange, Pyrocatecol Viyole, Semimethylthymol Blue, Mürexide verilebilir.

7.2.7- EDTA titrasyonunun yöntemleri

Yapılış şekillerine göre EDTA titrasyonlarını 4 gruba ayırmak mümkündür.

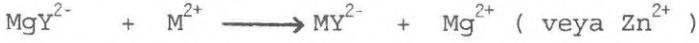
- Doğrudan titrasyon yöntemi
- Geri titrasyon yöntemi
- Yer değiştirme titrasyonu yöntemi
- Nötralizasyon titrasyonu yöntemi

EDTA titrasyonu bölümünde açıklanan yöntem, uygun renk indikatörü kullanılarak yapılan doğrudan titrasyon yöntemidir. Ancak doğrudan yöntemle analizi mümkün olmayan katyonlar için diğer yöntemlere başvurulabilir.

Geri titrasyon yöntemi, uygun bir indikatörün bulunmadığı durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde aşırı miktarda standard EDTA çözeltisi analit çözeltisine eklenir ve fazlası standard Mg^{2+} veya Zn^{2+} çözeltisiyle uygun bir indikatör örneğin Eriochrome Black T kullanılarak titre edilir. Bu yöntemde esas olan nokta, titre edilecek olan katyonun EDTA kompleksinin analitin EDTA

kompleksinden daha az kararlı olmasıdır. Geri titrasyon yöntemi aynı zamanda analit katyonu ile az çözünen tuzlar oluşturan anyonların bulunduğu örneklerde de kullanılır.

EDTA titrasyonu için kullanılan yöntemlerden biri de yer değiştirme yöntemidir. Analitin EDTA kompleksinin pratikte çok kullanılan Mg^{2+} ve Zn^{2+} nin EDTA kompleksinden daha dayanıklı olması durumunda bu yöntem uygulanır. Burada Mg^{2+} veya Zn^{2+} nin EDTA kompleksi çözeltisinden istenilen miktarda analit çözeltisine eklenir ve aşağıdaki yer değiştirme tepkimesi oluşur.



Açığa çıkan Mg^{2+} veya Zn^{2+} , EDTA çözeltisiyle titre edilir.

Nötralizasyon titrasyonu yönteminde ise analit çözeltisi önce nötralleştirilir ve çözeltiye fazlaca EDTA çözeltisi eklenir. Aşağıdaki tepkime nedeniyle açığa çıkan protonlar standard NaOH çözeltisiyle titre edilir.



H_2Y^{2-} , EDTA nın nötral ortamdaki türünü göstermektedir.

PROBLEMLER

- 7.1. 0,7682 g $MgCO_3$, 1000 mL suda çözülüyor, bu çözeltiden 50,0 mL alınıp EDTA ile titre ediliyor. Titrasyonda 42,35 mL EDTA harcanıldığına göre EDTA'nın molar derişimi nedir? $MgCO_3(84,32)$.
- 7.2. 0,0460 M Mg^{2+} çözeltisinin 50 mL si alınıyor ve 32,22 mL EDTA ile titre ediliyor. EDTA'nın molar derişimi nedir ?
- 7.3. pH 8,00 de K'_{MnY} $3,3 \cdot 10^{11}$ olduğuna göre K_{MnY} nedir ?
- 7.4. K_{SrY} $4,3 \cdot 10^8$ dir. pH 10,00 da K'_{SrY} nedir ?
- 7.5. Süt tozunda Ca^{2+} tayininde 1,50 g örnek için 12,1 mL 0,0100 M EDTA kullanılıyor. Ca^{2+} yüzdesi nedir ? $Ca(40,1)$.
- 7.6. 50,0 mL 0,0200 M Sr^{2+} nin; 0,0200 M EDTA ile pH 11 de tamponlanmış bir ortamda titrasyonunda 0,00 ; 10,0 ; 49,0; 50,0; 60,0 mL EDTA ilaveleri için pSr degerlerini bulunuz ve titrasyon grafiğini çiziniz.
- 7.7. 50,0 mL 0,0200 M Ni^{2+} ; 0,0200 M EDTA ile titre ediliyor. NH_3 / NH_4 tamponu kullanılarak pH 9,00 da ve NH_3 derişimi titrasyon süresince 0,100 M da sabit tutulmuştur. Eşdeğer noktada pNi nedir ?
- 7.8. $Pb(NO_3)_2$ içeren bir örnekten 0,8153 g alınarak suda çözülmüş ve 40,20 mL 0,0600 M EDTA eklenmiştir. EDTA'nın fazlası 23,10 mL 0,0200 M EDTA ile geri titre edildiğine göre $Pb(NO_3)_2$ yüzdesi nedir ? $Pb(NO_3)_2(331,2)$
- 7.9. Suda sertlik tayininde Mg^{2+} ve Ca^{2+} , EDTA ile titre edilirler. 100 mL su örneğinin pH si, NH_3 / NH_4Cl tamponu kullanılarak 10,00 a ayarlandıktan sonra Eriochrome Black T indikatörü kullanılarak yapılan titrasyonda 0,0121 M EDTA ile çalışılmış ve 29,2 mL EDTA harcanmıştır. 100 mL lik bir kısımda ise NaOH eklenerek pH 12,00 ye ayarlanmış ve Müreksit indikatörü kullanılarak yapılan titrasyonda 0.0121 M EDTA dan 19,7 mL harcanmıştır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} derişimlerini mg/L biriminde veriniz. $Mg(24,32)$; $Ca(40,08)$.
- 7.10. La^{3+} ün EDTA kompleksine ait $\log K_{ol} = 15,50$; Lu^{3+} ün EDTA kompleksine ait $\log K_{ol} = 19,83$ olduğuna göre bu iki kompleksin kararlılıkları hakkında ne söyleyebilirsiniz?
- 7.11. La^{3+} ün EDTA ile oluşturduğu komplekse ait $\log K_{ol} = 15,50$; DTPA ile oluşturduğu komplekse ait $\log K_{ol} = 16,26$; DTPA ile oluşturduğu komplekse ait $\log K_{ol} = 19,96$ dır. Rakamları yorumlayınız.

7.12. Ca^{2+} nin EDTA ile tayininde Eriochrome Black T indikatörü kullanılamaz, nedenini açıklayınız.

7.13. $0,0100 \text{ M La}^{3+}$; $0,0100 \text{ M EDTA}$ ile titre ediliyor. pH 6 için $0,0$; $40,0$; $49,0$; $50,0$ ve $60,0 \text{ mL EDTA}$ ilavelerinde pLa nedir, hesaplayınız.

BÖLÜM. 8

ELEKTROKİMYAYA GİRİŞ

Analitik yöntemlerin pek çoğu, indirgenme yükseltgenme (redoks) tepkimelerine dayanır. Bunlar, indirgenme-yükseltgenme titrasyonları, potansiyometri, kulometri, elektrogravimetri ve voltametridir. Bu bölümde yöntemleri kavrayabilmek için gerekli temel kavramlar üzerinde durulacaktır.

8.1- İndirgenme-Yükseltgenme Tepkimeleri

Daha önce de belirtildiği gibi bir indirgenme yükseltgenme tepkimesinde bir maddeden diğerine elektron geçişi olur. Elektronu yatkınlığı fazla olan madde diğerlerinden elektron alma meylinde olduğundan yükseltgen olarak,elektronu veren madde ise indirgen olarak adlandırılır. Bir indirgenme yükseltgenme tepkimesi, iki yarı tepkimenin toplamı olarak düşünülür. Bu tepkimelerin çoğunu iki yolla gerçekleştirmek mümkündür. Bunların birinde indirgen ve yükseltgen aynı ortamda bulunurlar , elektron alış verişi doğrudan olur. İkincisinde ise tepkimeye girenler bir elektrokimyasal pilin parçalarını oluştururlar ve iki yarı tepkime fiziksel olarak birbirinden ayrılmıştır. Elektron geçişi bir metalik iletken yoluyla sağlanır. Bu iki durumu birer örnekle açıklayalım. İlk durumda bir çinko metalini bakır sülfat çözeltisine daldıralım. Bir süre sonra çinko yüzeyinde bakırın toplandığını, çinkonun azaldığını görürüz. Buradaki tepkime



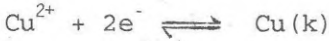
dir.

Tepkimede 1. madde, Cu^{2+} , yükseltgen olarak etki eder, $2e^-$ alır, Cu(k) haline dönüşür. Diğer taraftan Zn(k) indirgen olarak etki eder, $2e^-$ yi Cu^{2+} ye verir, Zn^{2+} oluşturur. Tepkimenin ürünler yönünü düşünürsek Cu(k) ancak indirgen olarak etki edebilir, Zn^{2+} den e^- alır, dolayısıyla Zn^{2+} artık yükseltgen olarak etki edebilir. Ancak bu olayda ileriye doğru olan tepkime eğilimi, geriye doğru olan tepkimenin eğiliminden çok daha fazladır, bunun nedeni de hepimizin çok iyi bildiği gibi aktiflik sırasında çinkonun bakırdan çok yukarılarda yer alması yani çok daha aktif olmasıdır.

Aynı tepkimeyi bir kimyasal pil içinde oluşturabiliriz, (Şekil 8.1). Pilde iki yarı hücre bulunur, hücrenin biri çinko çözeltisine daldırılmış çinko metali, diğeri ise bakır çözeltisine daldırılmış bakır metalinden oluşur. İki hücre arasında çözeltilerin karışmasını önleyen ancak iyon akımına olanak tanıyan poröz bir duvar bulunmaktadır. İki hücre dışardan bir voltmetre aracılığıyla birbirine bağlanmıştır. Bu durumda tepkimeleri iki yarı tepkime olarak yazmamız gerekir. Çinko metali ile çözeltisi ara fazında olan tepkime,

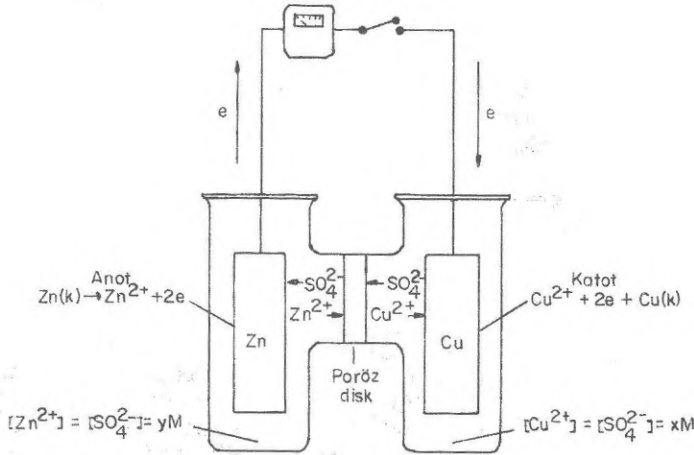


bakır metali ile çözeltisi ara fazındaki tepkime ise



dır.

Toplam tepkime aşağıda verildiği gibidir.



Şekil 8.1. Bir galvanik hücre

Pilde elektronlar çinkodan bakıra doğru geçerken dış devreyi kullandıkları için bir elektrik akımı oluştururlar, akım yukarıda yazılan tepkime dengeye varıncaya kadar devam eder. Dengeye artık elektron akımı olamayacağından elde edilecek elektrik sifıra düşer. Bu iki yarı tepkime diğer bir deyişle iki elektrot arasında meydana gelen potansiyel farkının değeri, bu iki yarı tepkimenin oluşum meylini gösterir ve indirgenme yükseltgenme tepkimesinin denge sabitiyle ilgilidir.

8.2- Elektrokimyasal Piller

Elektrokimyasal pilleri iki kategoride toplayabiliriz. Bunlardan biri galvanik piller, diğeri elektrolitik pillerdir. Bir pil, elektrik enerjisini oluşturuyorsa galvanik, elektrik enerjisini kullanıyorsa elektrolitik pil adını alır. Pillerin çoğu, bir türden ötekine dönüşebilir. Örneğin, yukarıda verilen çinko bakır galvanik pili, 1 V dolayında potansiyel enerjiye sahiptir, ancak bir batarya kullanılarak 1 V dan daha yüksek bir potansiyel devreye uygulanırsa olay tersine döner, bu durumda Zn^{2+} den $Zn(k)$, $Cu(k)$ dan ise Cu^{2+} oluşur.

Bir pilde, tepkime tersinir olabilir ya da olmayabilir. Eğer akımın yönü tersine döndürüldüğünde kimyasal tepkime de tersine dönebiliyorsa pil tersinirdir. Eğer akımın yönü değiştirildiğinde olay tersine dönmüyor, başka bir tepkime oluşuyorsa bu durumda pil tersinir olmayan bir pil olur. Örneğin yukarıdaki çinko bakır pili tersinir bir pil olmasına karşın, çinko hücresi asidik yapıldığında tersinir olmaktan çıkar, çünkü akımın yönü tersine dönüştürüldüğünde Zn^{2+} den $Zn(k)$ oluşmaz, bunun yerine H^+ , H_2 ye indirgenir. Dolayısıyla yarı tepkimeler



ve toplam tepkime



dir.

Bir elektrokimyasal pilde elektriğin taşınması 3 farklı mekanizma ile olabilir.

a) Hem elektrotlarda hem de dış iletkeninde elektronlar taşıyıcıdır.

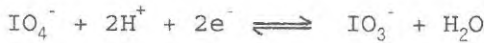
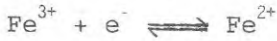
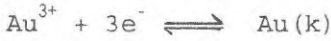
b) Çözeltide elektrik akımı anyon ve katyonların göçü ile sağlanır.

c) Elektrot yüzeylerinde oluşan indirgenme yükseltgenme

tepkimeleri ise iyonik iletkenliği elektrolitik iletkenliğe dnstrr.

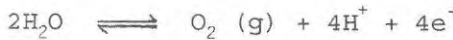
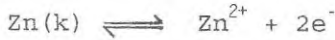
Her elektrokimyasal pil iki elektrottan oluşur, biri anot, diğeri ise katottur ve her iki elektrot, birer elektrolit zltisine daldırılmışlardır.

Bir elektrokimyasal hücrede anot daima yükseltgenmenin olduğu elektrottur. Katot ise indirgenmenin olduğu elektrottur. Tipik katot olayları aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İlk iki örnek için metalin kendisi elektrot görevi yapar, ancak son  olay tepkimeye girmeyen inert bir elektrot (platin gibi) yüzeyinde oluşur ve bu elektrot katot devi yapar.

Tipik anodik tepkimeler aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Yukarıdaki iki tepkime için metalin kendisi, diğerlerinde ise yine bir inert elektrot rneğin Pt metalini elektrot görevi yapar.

Pillerin çoğunda elektrolit zltilerinin bileşimi ve derişimi farklıdır, iki yarı hücre arasında sıvı teması olayı vardır. Ancak pillerin bir kısmında iki elektrolit zltisi de aynı olduğundan sıvı temas potansiyeli yoktur. Örneğin katı AgCl içeren HCl zltisine daldırılmış hidrojen ve gümüş elektrodu sıvı temas potansiyelinin olmadığı bir pil oluşturur (şekil 8.2). Pildeki indirgenme tepkimesi (katot tepkimesi), iki aşamalı olarak ifade edilebilir.



Bu iki tepkimenin toplamı



katot tepkimesini verir.

Anottaki tepkime de iki aşamalı olarak gösterilebilir.



Bu iki tepkimenin toplamı

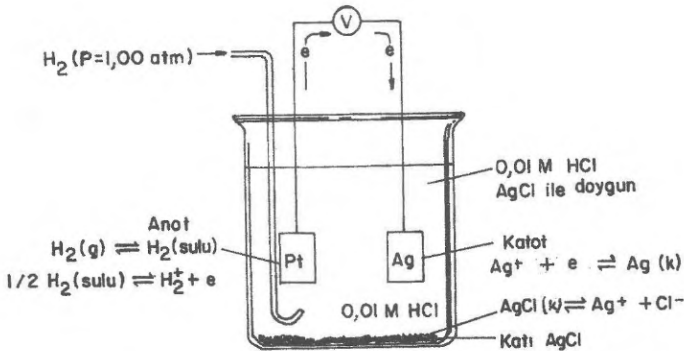


anot tepkimesini verir.

Toplam pil tepkimesi ise katot tepkimesinin iki ile çarpımının anot tepkimesine eklenmesiyle elde edilir.



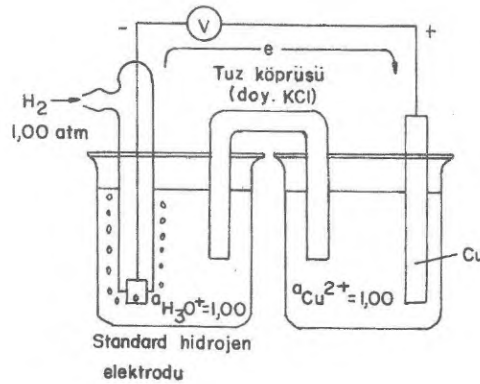
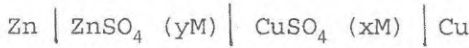
Görüldüğü gibi pilde hidrojen molekülleri ile katı AgCl arasında doğrudan bir tepkime söz konusudur. Burada anot, üzerinden 1 atm basınçta H₂ gazı geçirilen bir platin elektrottan oluşmaktadır ve elektrot HCl çözeltisine daldırılmıştır, bu elektrod, daha sonra sözü edilecek standard hidrojen elektrodunun derişimi 1 M dan farklı olan bir türüdür.



Şekil 8.2. Sıvı temas potansiyeli olmayan bir hücre

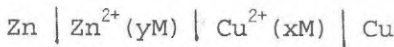
Sıvı teması bulunan hücreler için hücrenin yapısında sıvı temasının etkisini yok edecek değişikliklerin yapılması gerekir, gerçekte sıvı teması olayı az da olsa hücre potansiyeline etki eden bir sıvı temas potansiyeli oluşturur. Bunu en aza indirmek için hücrenin iki kısmı arasında tuz köprüsü koymakta yarar vardır. Tuz köprüsü U şeklinde bir cam tüp olup içinde genelde KCl nin doymun çözeltisi bulunur. Böyle tuz köprüsü içeren bir pil örneği aşağıda verilmiştir (Şekil 8.3) .

Genellikle kimyacılar elektrokimyasal hücreleri şematik olarak göstermek isterler. Örneğin çinko bakır hücresi aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



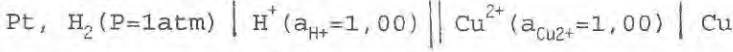
Şekil 8.3. Bakır hidrojen hücresi

Burada yM , ZnSO_4 ün, xM ise CuSO_4 ün molar derişimini göstermektedir. Bu hücreyi anyonu düşünmeksizin daha da basit bir şekilde göstermek mümkündür.



Bu tür gösterimde anot elektrodu daima solda yer alır, tek dik çizgi faz derişimini belirtir, bazı hallerde çok miktardaki derişim farkının yarattığı sıvı teması potansiyeli için diğer bir tek çizgi

yeterli olur, tuz köprüsü bulunduğu hallerde iki kısmın arasına iki dik çizgi konur. Örneğin şekil 8.3 deki hücre için şematik gösterim

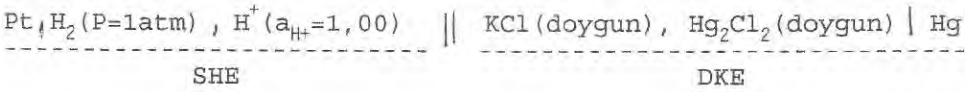


dır. Burada anot H^+/H_2 dir, H_2 gazını Pt inert elektrodu ile birlikte düşünmek gerekir. P=1atm , H_2 gazının hücreye 1 atm basınçta gönderildiğini göstermektedir. Termodinamikte potansiyeller aktiflik cinsinden yazıldığından H^+ ve Cu^{2+} nin derişimleri a_{H^+} ve $\text{a}_{\text{Cu}^{2+}}$ olarak verilmiştir. Aktifliklerin 1,00 ve basıncın 1 atm değerinde olması standart koşulları ifade eder.

8.3- Elektrot Potansiyelleri

Pil potansiyelini, elektrot potansiyellerinin ya da yarı hücre potansiyellerinin farkı olarak düşünmek hem uygun hem de akılcıdır. Ancak tek bir elektrodun mutlak potansiyelini direkt olarak ölçmek mümkün değildir, çünkü bütün potansiyel ölçerler ancak potansiyel farkını verirler. Dolayısıyla istenen yarı hücre potansiyelinin mutlak değeri elde edilemez, bunun yerine istenen elektrodun potansiyeli bir başka sistemle ilişkilendirilerek ölçülür. Bunun için en uygun yol elektrodun birini referans olarak düşünmektir. En ideal referans elektrot standard hidrojen elektrodudur (SHE). Herhangi bir elektrodun potansiyeli, onun standard hidrojen elektrodu ile oluşturduğu hücrenin potansiyeli ölçülerek tayin edilir. Bir standard hidrojen elektrodu, hidrojen iyonu aktivitesi bir olan çözeltiye daldırılmış ve üzerine 1 atm basınç altında H_2 gazı gönderilen platinize edilmiş platin elektrodundan oluşur. Bu durumda hidrojen elektrodunun potansiyeli her sıcaklık için sıfır volt olarak kabul edilir.

Standard hidrojen elektrodu, hazırlanmasındaki ve kullanımındaki zorluk nedeniyle, pratikte çok fazla kullanılmaz, bunun yerine ikincil bir referans elektrot kullanılır ki bu da doygun kalomel elektrodudur. Doygun kalomel elektrodun (DKE) potansiyeli, standard hidrojen elektroduyla birleştirilerek tayin edilir, böyle bir galvanik hücre şematik olarak şöyle gösterilir.



Oluşan bu hücrenin potansiyeli +0,244 V ve SHE nin potansiyeli 0 V olduğundan DKE nin potansiyeli +0,244 V dur (25°C).

Elektrot potansiyeli, konu edilen elektrodun SHE ile oluşturduğu hücrede katot olduğu haldeki potansiyel olarak tanımlanır. Yukarıdaki bakır hidrojen pilinde (Şekil 8.3) yarı tepkimeler





olup ölçülen hücre potansiyeli 0,334 V (standart potansiyel) doğrudan doğruya bakır elektrodunun potansiyelidir, çünkü burada bakır elektrodu katottur. Hücre tepkimesi



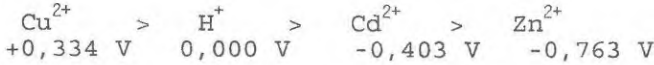
dır. Burada Cu^{2+} ve H^+ iyonlarının derişimleri (aktiviteleri) bir molardır.

Bu olayı çinko elektrodu ile tekrarlamış olsa idik, çinko elektrodu anot olarak davranıldığından, oluşan hücre tepkimesi

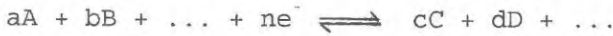


olacaktı. Bu tepkime için ölçülen pil potansiyeli 0,763 V dur, ancak çinko elektrodunun potansiyeli (indirgenme tepkimesinin potansiyeli) pil potansiyelinin - işaretlisi olmalıdır, yani çinko elektrodunun standart potansiyeli -0,763 V dur.

Elektrot potansiyellerinin değeri iyonun elektron alma meylinin bir ölçüsüdür. Cu^{2+} , H^+ , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının elektron alma eğilimi standart potansiyelleri düşünülerek şu şekilde sıralanabilir.



Elektrot potansiyelinin büyüklüğü, yarı tepkime dengesinin oluşma eğilimini ifade eder ve derişime bağlıdır. Elektrot potansiyeli ile derişim arasındaki nicel ilişki 1889 da Alman kimyacı Hermann Walther Nernst tarafından verilmiştir. Genel olarak bir tersinir yarı tepkime



için elektrot potansiyeli, E, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (8-1)$$

Burada

- E^0 : Standart elektrot potansiyeli, yarı tepkime için karakteristik değer
- R : Gaz sabiti, 8,314 J/K.mol
- T : Mutlak sıcaklık, K
- n : Yarı tepkimede yer alan elektron mol sayısı
- F : Faraday, 96485 C

1 : Doğal logaritma, 2,303 log

5°C için bilinen sabitler Nernst eşitliğinde yerine konulduğunda

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8-2)$$

şitliği bulunur. Gerçekte köşeli parantez ile gösterilen değerler aktiviteyi ifade eder, ancak aktiviteler yerine pratikte molar derişimler kullanılabilir. Tepkimede bir gaz oluşumu varsa gazın derişimi atm cinsinden kısmi basıncı olarak ifade edilir. Saf sıvı ve saf katıların derişimi 1 olarak düşünülür.

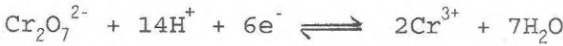
Şimdi bazı tepkimeler için Nernst eşitliğinin nasıl azılacağını düşünelim.



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{4+}]}$$



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log [\text{Br}^-]$$

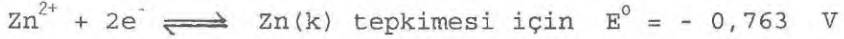
Standard elektrot potansiyeli, E^0 , Nernst eşitliğini düşünürsek logaritmik terimin 0 olması halinde, yarı hücre potansiyeline

eşittir. Bunun olabilmesi için terimdeki aktiflik oranınının 1 olması gerekir. Bunu sağlamak için bütün tepkimeye girenler ve ürünlerin aktifliklerinin 1 olması gerekir. Dolayısıyla standard elektrot potansiyeli, bütün tepkimeye giren ve ürünlerin birim aktivitede bulunduğu halde yarı hücre tepkimesinin standard hidrojen elektroduna karşı elektrot potansiyeli olarak tanımlanabilir. Şurası açıktır ki standard elektrot potansiyeli, yarı hücre tepkimesinin oluşum meylini gösterir. Standard elektrot potansiyeli için şunlar söylenebilir;

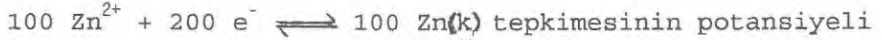
a- Standard elektrot potansiyeli, anodun standard hidrojen elektrodu olduğu elektrokimyasal pilin potansiyelini verir.

b- Standard elektrod potansiyeli, indirgenme yönünde yazılan yarı hücre tepkimesinin potansiyelini gösterir.

c- Standard elektrot potansiyeli, yarı tepkimenin bağıl oluşum şiddetini gösterir yani bunun değeri yarı tepkimenin yazım şekline bağlı değildir, örneğin



dur ve tepkimenin 100 katı düşünüldüğünde



yine -0,763 V dur.

d- Standard elektrot potansiyelinin işareti, indirgenme tepkimesinin hidrojen iyonunun indirgenmesine göre durumunu belirtir, pozitif işaret ele alınan iyonun hidrojen iyonundan daha kolay indirgenişini, negatif işaret ise hidrojen iyonundan daha zor indirgenişini ifade eder.

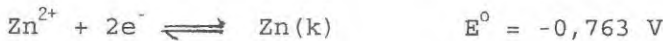
Bazı standart elektrot potansiyelleri Çizelge 8.1 de verilmiştir.

8.4- Standard Elektrot Potansiyeli ile Yapılan Hesaplar

Şimdi de standard elektrot potansiyellerini kullanarak yapılan hesaplamalar üzerinde duralım.

ÖRNEK 8.1-

0,0100 M Zn^{2+} çözeltisine daldırılmış çinko elektrodunun potansiyeli nedir?



Çizelge 8.1. Bazı standart elektrot potansiyelleri*

İndirgenme yarı tepkimesi	Standard elektrot potansiyeli, E ⁰ , V
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,22
$Fe(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Fe + 2OH^-$	-0,877
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,8277
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,27
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+0,40
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,58
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+0,89
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51

* Daha detaylı bilgi Ek. de verilmiştir.

Çözüm:

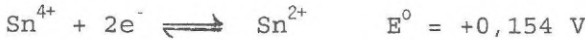
$$E = E_0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]} = -0,763 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-2}}$$

$$E = -0,822 \text{ V}$$

Potansiyelin (-) işareti Zn^{2+} nin indirgenmesinin SHE ye göre kendiliğinden olmayan bir tepkime olduğunu gösterir. Hesaplanan potansiyel, standard değerden daha negatif bulunmuştur. Bu demektir ki Zn^{2+} nin indirgenme eğilimi 10^{-2} M derişimde 1 M derişime nazaran daha azdır.

ÖRNEK 8.2-

Bir Pt elektrot, 0,200 M Sn^{4+} ve 0,100 M Sn^{2+} içeren bir çözeltiye daldırılıyor. Potansiyeli ne olur?



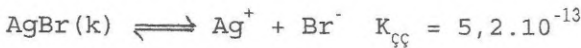
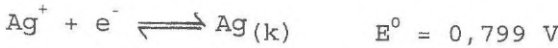
Çözüm:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} = 0,154 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{0,2}$$

$$E = 0,163 \text{ V}$$

ÖRNEK 8.3-

Bir gümüş elektrot AgBr ile doymun ve KBr derişimi $1,00 \cdot 10^{-4}$ M olan bir çözeltiye daldırılıyor. Potansiyeli nedir? $K_{çç} = 5,2 \cdot 10^{-13}$



Çözüm:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

Çözeltide Ag^+ , kısmen kompleksleşmiş halde bulunduğundan ve aşırı miktarda CN^- içeren bir çözelti içinde olduğundan kompleksleşmeyi düşünerek Ag^+ derişimini hesaplamamız gerekir.

$$K_{01} = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{K_{01} \cdot [CN^-]^2}$$

dir. Ag^+ derişimi Nernst denkleminde yerine konulduğunda

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{K_{01} \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$$

olur.

$$E = E^0 - 0,0592 \log K_{01} - 0,0592 \log [CN^-]^2 + 0,0592 \log [Ag(CN)_2^-]$$

$$E = 0,799 - 0,0592 \times 21,0 - 0,0592 \log (1,00 \cdot 10^{-4})^2 + 0,0592 \log 4,00 \cdot 10^{-4}$$

$$E = 0,799 - 1,2432 + 0,4736 - 0,0236 = -0,4442 + 0,4500$$

$$E = 0,0058 \text{ V}$$

Burada da ilk iki terim, yeni bir standard elektrot potansiyelini gösterir. Bu elektrottaki tepkime



dir. Diğer bir deyişle $Ag/Ag(CN)_2^-$ elektrodunun standard potansiyeli, Ag/Ag^+ elektrodunun standard potansiyelinden hesaplanabilir. Bağıntı

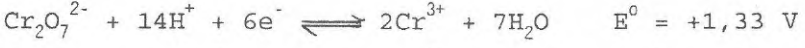
$$E_{Ag(CN)_2^-}^0 = E_{Ag^+}^0 - 0,0592 \log K_{01}$$

dur. Böyle bağıntılar kompleks oluşum sabitinin hesabında kullanılabilir.

ÖRNEK 8.5-

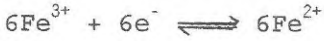


tepkimesi için denge sabitini hesaplayınız.



Çözüm:

Denkleştirilmiş tepkime 6 mol Fe^{2+} 'nin 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'yi indirgediğini göstermektedir. Burada ikinci yarı tepkime için tepkime denklemi



dır ve potansiyel yine 0.771 V dir. Sistem dengeye ulaştığında

$$E_{\text{anot}} = E_{\text{katot}}$$

olmalıdır.

$$E^0 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6} = E^0 - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = \frac{0,0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} [\text{Fe}^{2+}]^6}$$

Görüldüğü gibi logaritmik terim denge sabiti ifadesidir. Bu durumda yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde düşünülür ve K bulunur.

$$E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = \frac{0,0592}{6} \log K$$

$$\log K = \frac{6(1,33 - 0,771)}{0,0592} = 56,66$$

$$K = 4,57 \cdot 10^{56}$$

Görüldüğü gibi denge tamamen ürünler yönüne kaymış durumdadır.

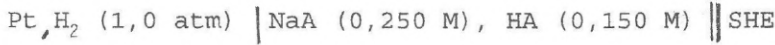
Genel olarak indirgenme yükseltgenme tepkimelerinin denge sabiti, yarı tepkime standard potansiyellerinden hesaplanabilir. Bunun için kullanılacak eşitlik

$$\log K = \frac{n(E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}})}{0,0592} \quad (8-3)$$

dir. Burada n, toplam tepkimede etkin olan e^- mol sayısıdır.

ÖRNEK 8.6-

Aşağıda şeması verilen ve potansiyeli 0,476 V olan hücreyi kullanarak HA zayıf asitinin iyonlaşma sabitini bulunuz.



Çözüm:

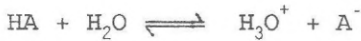
$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

$$0,476 = 0 - E_{\text{anot}}$$

$$E_{\text{anot}} = -0,476 \text{ V}$$

$$-0,476 = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

Çözeltideki H^+ nın derişimi NaA ve HA tampon sistemi ile belirlenir.



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

buradan

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

$$-0,476 = 0,00 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{A}^-]^2}{K_a^2 [\text{HA}]^2} = 0,0592 \log \frac{[\text{A}^-]}{K_a [\text{HA}]}$$

$$-0,476 = 0,0592 \log \frac{(0,25)}{K_a (0,15)}$$

$$-0,476 = + 0,0592 \log \frac{0,15 K_a}{0,25}$$

$$-0,476 = 0,0592 \log 0,6 K_a$$

$$\log 0,6 K_a = -8,05$$

$$0,6 K_a = 9,11 \cdot 10^{-9}$$

$$K_a = 1,52 \cdot 10^{-8}$$

8.5. Pil Potansiyelleri

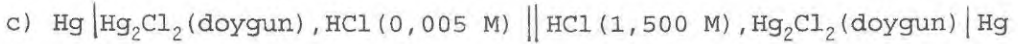
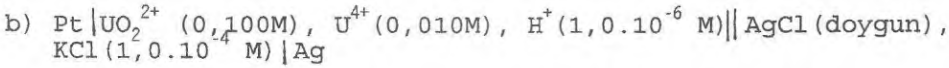
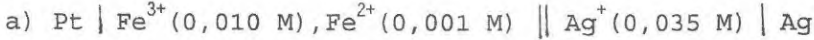
Standard elektrot potansiyellerinin en önemli kullanım alanı, pil potansiyellerinin hesaplanmasıdır. Pil, galvanik veya elektrolitik pil olduğunda hesaplanan pil potansiyelleri teorik potansiyeller olup, pilden herhangi bir akımın geçmediği durumu belirler. Dolayısıyla hesaplanan pil potansiyellerine bazen tersinir veya termodinamik potansiyel de denir. Bir elektrokimyasal hücrede, hücre potansiyeli, anot potansiyeli ile katot potansiyelinin toplanması ile elde edilebilir. Ancak elektrot potansiyelleri indirgenme yönünde verildiğinden hücre potansiyeli

$$E = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} \quad (8-4)$$

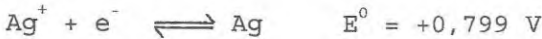
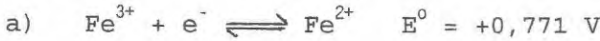
dur. Pil potansiyelinin + oluşu, pilin galvanik olduğunu yani pil tepkimesinin kendiliğinden oluşan bir tepkime olduğunu gösterir. Pil potansiyelinin (-) işaretli oluşu da ancak dışardan bir potansiyel uygulandığında tepkimenin olabileceğini yani pilin elektrolitik pil olduğunu gösterir.

ÖRNEK 8.7-

Aşağıda şeması verilen hücrelerin potansiyellerini hesaplayınız ve hücre türlerini belirtiniz.



Çözüm :



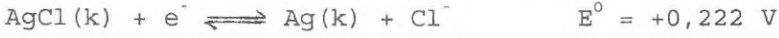
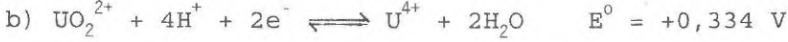
Burada anot elektrodunda Fe^{2+} , Fe^{3+} e yükseltgenmekte, katotta ise Ag^+ , Ag ye indirgenmektedir. Elektrot potansiyelleri

$$E_{\text{anot}} = 0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,001}{0,010} = 0,8302 \text{ V}$$

$$E_{\text{katot}} = 0,799 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{0,035} = 0,7128 \text{ V}$$

$$E_{\text{hücre}} = 0,7128 - 0,8302 = -0,117 \text{ V}$$

Potansiyel - olduğundan verilen pil elektrolitik pildir.



$$E_{\text{anot}} = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{anot}} = +0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,010}{0,100 \times (10^{-6})^4}$$

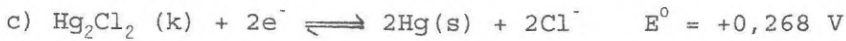
$$E_{\text{anot}} = -0,3468 \text{ V}$$

$$E_{\text{katot}} = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log [\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,0592 \log 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$E_{\text{katot}} = 0,4588 \text{ V}$$

$$E_{\text{hücre}} = 0,4588 - (-0,3468) = 0,806 \text{ V}$$

Galvanik pildir.



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

$$E = 0,268 - \frac{0,0592}{2} \log (5,0 \cdot 10^{-3})^2 - (0,268 - \frac{0,0592}{2} \log (1,5)^2)$$

$$E = +0,1362 + 0,0104 = 0,147 \text{ V}$$

Görüldüğü gibi bu örnekte standard elektrot potansiyelleri birbirinin aynı olup değişme sadece dengedeki klorür derişimiyle ilgilidir. Dolayısıyla pilin potansiyeli Cl^- derişimine bağlıdır. Örneğimizde pil potansiyelinin pozitif olması verilen yönde hücrenin galvanik olarak çalışmadığını, pilin elektrolitik derişim hücresi olduğunu gösterir. Çalışması ortak iyon veya iyonların derişimlerinin iki yarı hücrede farklı olmasına dayanan pillere derişim pilleri denir.

8.6- Elektrot Türleri

Elektrokimyasal pillerde metal iletkenliğini, iyon iletkenliğine bağlayan basit düzeneklere genelde elektrot denir. Referans elektrot ve indikatör elektrot olmak üzere iki tür elektrot vardır. Potansiyeli sabit olan elektroda referans elektrot, potansiyeli ilgili olduğu çözeltilerdeki derişim veya derişimlere bağılı olan elektroda da indikatör elektrod denir. İndikatör elektrotlar genelde aktifliği ölçer. Ancak bazı düzenlemeler yapılarak derişim ölçümü de sağlanabilir. Nitel ve nicel analizler için kullanılabilen çeşitli indikatör elektrotları vardır ve bunları aşağıdaki şekilde gruplar halinde açıklamak mümkündür.

Metalik indikatör elektrotlar

Metalik indikatör elektrotları 1. cins, 2. cins ve redoks elektrotları olmak üzere 3 kısımda incelemek mümkündür.

1. cinsten elektrot, saf haldeki bir metalin, çözeltilerde bulunan kendi katyonu ile direkt temas haline getirilmesiyle elde edilen elektrot türüdür. Burada, tek bir tepkime söz konusudur. Elektrot tepkimesi genel olarak şöyle gösterilir.



Bu cins elektrotta metal, çözeltilerdeki kendi katyonu (analit) ile denge halindedir ve elektrot potansiyeli bağıntısı

$$E_{ind} = E^0_{katyon} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{katyon}}$$

ya da genel olarak kullanıldığı gibi

$$E_{ind} = E^0_{katyon} - \frac{0,0592}{n} pM \quad (8-5)$$

dir.

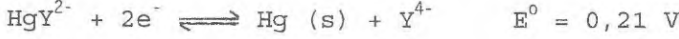
En çok kullanılan 1. cins elektrotlar Pb, Ag gibi yaygın metal elektrotlarıdır. Çoğu metaller (demir, kobalt v.b.) yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturduğundan ve başka yüzey olaylarına da uğrayabildiğinden tekrarlanabilir sonuç vermezler, bu amaçla kullanımları uygun değildir.

2. cins elektrotta metal, az çözünen bir tuzu ve tuzun iyonunu içeren çözeltilerle temas halindedir. Genel olarak bu cins elektrot M/MX/Xⁿ⁻ şeklinde göstermek mümkündür. Bu cins elektrotlardan en önemlileri gümüş-gümüş klorür; civa-civa(I) klorür, kurşun-kurşun sülfat elektrotlarıdır. Örnek olarak gümüş-gümüş klorür elektrotunu ele alalım. Burada elektrot tepkimesi



$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{ pCl} \quad (8-6)$$

dir. Görüldüğü gibi elektrot potansiyeli Ag^+ derişimine değil bununla ilişkili olan Cl^- derişimine bağlıdır. 2.cinsten elektrodada bir diğer örnek olarak civanın, EDTA anyonu (Y^{4-}) için kullanılmasını gösterebiliriz. Burada çok az miktarda HgY^{2-} kompleksi, Y^{4-} içeren çözeltiye eklendiğinde



tepkimesi gerçekleşir ve elektrodun potansiyeli

$$E_{\text{ind}} = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

dir. HgY^{2-} için oluşum sabiti çok yüksek ($6,3 \cdot 10^{21}$) olduğundan kompleksin derişimi Y^{4-} ün derişim aralığında sabit olarak düşünülebilir. Böylece eşitlik yeniden düzenlendiğinde

$$E = K - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Y}^{4-}] = K + \frac{0,0592}{2} \text{ pY} \quad (8-7)$$

olur, burada

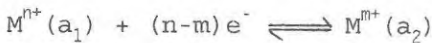
$$K = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

dir. Görüldüğü gibi civa elektrodu EDTA titrasyonlarında iyi bir indikatör elektrodu olarak kullanılabilir.

Platin, altın, palladyum veya karbon gibi metal ve ametaller ilişkide oldukları redoks sistemlerinin potansiyelini belirlemekte kullanılabilirler. Seryum(III) ve Seryum(IV) iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılmış bir platin elektrod bu türe örnek verilebilir. Bu elektrotta potansiyel

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}}^0 - 0,0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

dür. Genel olarak böyle bir elektrot için



tepkimesi düşünülür ve potansiyel

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{(n-m)} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (8-8)$$

olur.

Membran Elektrotlar

Membran elektrotlara bazen p-iyon elektrotları da denir, çünkü elektrottan elde edilen bilgi pH, pNO₃, pCa gibi p nin fonksiyonu olarak ifade edilir. Bu elektrotların yapımında kullanılan membranlar kristal olanlar ve kristal olmayanlar olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar.

Kristal olmayan membranlar cam, sıvı, hareketsiz sıvı gibi alt gruplara bölünebilir. Kristal olmayan türe gaz duyarlı elektrotlar da dahil edilebilir.

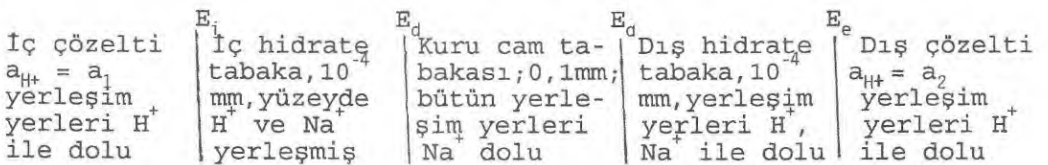
Membran elektrotların en önemlisi cam elektrotudur. Cam elektrodun çalışma mekanizması iyon değiştirici reçinelerin çalışma mekanizmasına benzer. Bilindiği gibi cam, negatif yüklü silikat örgüsü (-SiO⁻) içerisinde sodyum, potasyum, kalsiyum gibi iyonlar içerir. Cam yapısında olmayan iyonlar örneğin hidrojen, cam yapısında bulunan katyonlarla ve en çok sodyum ile yer değiştirir.

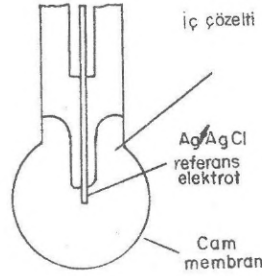


Dolayısıyla katyonlar, camda iyon derişimine uğrar ve cam kalınlığı boyunca bir potansiyel farkı oluşturur. Bu potansiyel farkını ölçmek ve değişime uğrayan katyonun derişimiyle ilişkisini bulmak mümkündür. Çalışılan herhangi bir katyon için uygun bileşimde camın seçilmesi gerekir.

Tipik bir cam elektrot, kalın cidarlı bir cam tüpten oluşur, tüpün ucunda katyona karşı, örneğin H₃O⁺ ya duyarlı olan yaklaşık 0,5 cm çapında 50 µm kalınlığında bir cam kısım vardır. Membran kısmın (ucun) içinde 0,1 M HCl içeren ve AgCl ile doyurulmuş bulunan bir çözelti yer alır, bu çözeltiye Ag-AgCl elektrodu daldırılmıştır (Şekil 8.4)

Cam elektrodun işlev görebilmesi için birkaç saat suda bırakılması gerekir, böylece hidrasyon sağlanmış olur. Hidrasyonda yaklaşık 10⁻⁴-10⁻³ mm kalınlığında bir hidrate cam tabakası oluşur. Genel olarak cam membranı aşağıdaki şekilde şematize edebiliriz.





Şekil 8.4 Cam elektrot

Membranın iç ve dış yüzeylerinde sınır potansiyelleri E_i ve E_e oluşur. Bu potansiyeller hidrojen iyonlarının daha derişik çözültiden daha seyreltik çözültiye akımıyla ilgili potansiyeller olup şu şekilde ifade edilebilir.

$$E_e = k_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)_1}{(a_2)_s}$$

$$E_i = k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1)_1}{(a_1)_s}$$

Burada $(a_1)_1$ ve $(a_2)_1$ iç ve dış çözültilerdeki hidrojen iyonu aktivitesini, $(a_1)_s$ ve $(a_2)_s$ ise hidrate tabakadaki hidrojen iyonu aştivitesini göstermektedir. Eğer hidrate tabakalarda aynı sayıda H^+ yerleşim yeri varsa $k_1=k_2$ ve $(a_1)_s=(a_2)_s$ dir, bu durumda toplam sınır potansiyeli

$$E_b = E_e - E_i = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

olur, hidrate yüzeyler birbirine eşdeğer kılınırsa E_b sadece iki taraftaki hidrojen iyonlarının aktivitesine bağlıdır, böylece eşitlik eğer a_1 sabit tutulursa

$$E_b = \frac{RT}{F} \ln a_2 - \frac{RT}{F} \ln a_1 = k + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

şeklini alır. Böylece E_b , sadece dış çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesine bağlı hale gelir.

Şekilde de görüldüğü gibi kuru cam tabakası ile iç ve dış jel tabakaları arasında H^+ ile Na^+ iyonlarının difüzyonlarının bir sonucu olarak potansiyel farkları belirir. Na^+ iyonları, kuru camdan jel tabakasına doğru, H^+ iyonları ise aksi yönde hareket eder. H^+ ve Na^+ iyonlarının hareketlilikleri farklı olduğundan bir potansiyel farkı oluşur, ancak bu iki potansiyel farkı, E_d , eşit ve işaretleri ters olduğundan birbirini yok ederler.

Cam membranın her iki tarafında eşdeğer çözeltilerin varlığı düşünülürse, yani $a_1=a_2$ ise E_b sıfır olmalıdır, ancak bu koşullarda da potansiyelin 0 olmadığı gözlenir. Bu durumda gözlenen potansiyele asimetri potansiyeli denir. Bu potansiyelin nedeni cam membranın iki yüzünün eşdeğer olmayışıdır. Bu potansiyel, cam elektrodun kalibrasyonu ile elimine edilir.

Cam elektroduyla pH ölçümünün yapılabilmesi için onun bir referans elektrotla birlikte bir hücre oluşturması gerekir. Böyle bir hücre şöyle gösterilir.



Bu hücrenin potansiyeli aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E = E_{Ag-AgCl} - E_{SKE} + E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Burada E' asimetri potansiyelidir. Eşitlikteki ilk 3 terim sabit olduğundan eşitlik

$$E = k' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

olur. a_1 sabit olduğundan potansiyel sadece a_2 nin fonksiyonu olarak ifade edilir.

$$E = k + \frac{RT}{F} \ln a_2 \quad (8-9)$$

(Burada $k = k' - \frac{RT}{F} \ln a_1$ dir.)

Genellikle asimetri potansiyeli, cam elektrotlar için aynı değerde olmadığından verilen bir elektrodun k değerinin tayin edilmesi gerekir, bu da tampon çözeltilerle yapılır. Verilen eşitliği pH cinsinden yazabiliriz.

$$E = k - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH} \quad (8-10)$$

Standart bir çözelti için

$$E_s = k - \frac{2,303 RT}{F} (\text{pH})_s$$

Çalışılan bir çözelti için

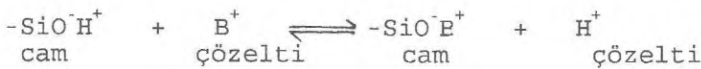
$$E_\zeta = k - \frac{2,303 RT}{F} (\text{pH})_\zeta$$

dir. Bu iki eşitliği birleştirdiğimizde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$(\text{pH})_\zeta = (\text{pH})_s + \frac{E_\zeta - E_s}{2,303 RT/F} \quad (8-11)$$

Standart çözelti olarak sıklıkla pH si 4,00 olan 0,05 M potasyum asit ftalat çözeltisi (10-30°C aralığında) kullanılabilir.

Bazik çözeltilerde cam elektrotlar hem H^+ iyonuna hem de alkali metal iyonlarına duyarlı indikatör elektrot haline gelirler. Buna alkali hatası da denir. Alkali hatasının değeri konu edilen katyona ve cam elektrodun bileşimine de bağlıdır. Alkali hatası cam yüzeyi üzerindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar arasında oluşan değişim dengesinin varlığı ile açıklanabilir. Bu dengeyi şöyle gösterebiliriz.



Burada B^+ , Na^+ gibi tek yüklü bir katyonu gösterir.

pH nin 0,5 ten küçük olması halinde cam elektrotlar, pozitif hata gösterirler. Buna asit hatası denir. Bu durumda pH değerleri olması gerekenden daha yüksek okunur. Asit hatasının nedeni tam olarak bilinmemektedir. Cam elektrotlar için en iyi kullanım pH aralığı 1-10 arasındır.

Camın bileşimi değiştirilerek cam elektrotlar, H^+ dışındaki bazı katyonlara duyarlı hale getirilebilir. Bu tür elektrotlar tek yüklü katyonların, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , Ag^+ nın, tayininde kullanılabilir.

Genel olarak bir türe karşı daha çok duyarlı olan, diğer bir deyimle o türe karşı indikatör olan elektrot, iyon seçici olarak da adlandırılabilir. Ancak hiç bir elektrot sadece tek bir iyonla karşı seçici değildir. A iyonunu ölçmekte kullanılan bir elektrot B iyonuna da duyarlı olabilir. Elektrodun farklı türlere duyarlılığı bir seçicilik katsayısı terimi, k_{AB} , ile ifade edilir. k_{AB} , 0 olabildiği gibi 1 den büyük değerlerde olabilir. Katsayının 0 olması, diğer türe karşı elektrodun bir seçiciliği olmadığını gösterir ve ideal haldir. Elektrot A iyonuna karşı B den 100 kez daha fazla duyarlı ise k_{AB} değeri 100 olur.

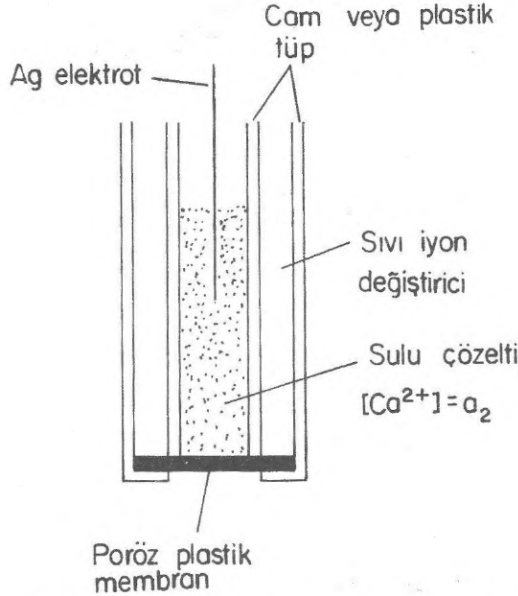
Bir iyon seçici elektrodun potansiyeli, E_{SE} , tek bir iyonun bulunması durumunda aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$E_{SE} = k + \frac{s}{z} \log a_{iyon} \quad (8-12)$$

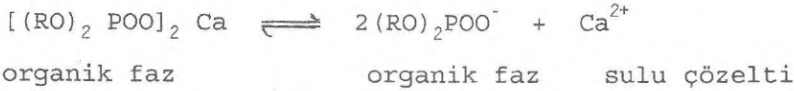
Burada s ,bir katsayı olup teorik olarak $2,303RT/F$ dir, ancak genellikle bu değerden küçüktür. Tek yüklü iyon elektrotlarında teorik değere yakındır; z iyon yüküdür (yükün türünü de içerir), k bir sabittir, değeri iç referans elektroda, elektrot çözeltisine ve membranın yapısına bağlıdır.

Sıvı membran elektrodunda analiti içeren çözelti ile sıvı iyon değiştirici arasında oluşan potansiyel ölçülür, bu sıvı iyon değiştirici çalışılan iyonu seçimli olarak kendisine bağlama özelliğine sahiptir. Bu tür elektrotlar çok yüklü katyonların ve anyonların doğrudan potansiyometrik tayinlerine imkan tanır. Böyle bir elektrot türü (Ca^{2+} için sıvı membran elektrodu) aşağıdaki şekilde verilmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi elektrodun iç çözeltisi belli derişimde $CaCl_2$ içerir, $AgCl$ ile kaplanmış bir Ag elektrodu iç referans elektrodu oluşturur. Sıvı iyon değiştirici kalsiyum dialkil fosfat yapısındadır; suda hemen hemen hiç çözünmez. İyon değiştirici, suda karışmayan bir organik sıvıda çözünür ve elektrodun altında bulunan hidrofobik karakterde poröz bir maddenin boşluklarını doldurur. Dolayısıyla bu madde cam elektrottaki cam membranın görevini yapar. Buradaki iyon değişim dengesini aşağıdaki şekilde gösterebiliriz.



Şekil 8.5. Ca^{2+} için kullanılan sıvı membran elektrodu



Oluşan potansiyel, E_b , aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E_b = \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (8-13)$$

Burada a_1 ve a_2 , çalışma çözeltisi ve elektrot içindeki çözeltide bulunan Ca^{2+} iyonunun aktivitesini verir. İç çözeltideki derişim a_2 sabit olduğundan potansiyel

$$E_b = N - \frac{0,0592}{2} \text{pCa} \quad (8-14)$$

olarak ifade edilebilir. Burada N sabittir (ifade de 2 nin kalsiyum yükü ile ilgili olduğu unutulmamalıdır). Bu elektrodun en iyi pH çalışma aralığı 5,5-11,0 dir; daha düşük pH değerlerinde elektrot H^+ iyonlarına duyarlı hale de gelebilir.

Anyon analizinde kullanılan sıvı membran elektrotlarında ise organik bir çözücüde çözünen bir anyon değiştirici kullanılır. Bu tür elektrotların en çok kullanılanları NO_3^- , BF_4^- , Cl^- , ClO_4^- dir.

Kristal membran elektrotlar, cam elektrotlara benzer karakterdedir. Membranda bulunan katyonik bölgeler aynen cam elektrotta camın katyona karşı seçici davranması gibi anyonlara karşı seçici davranır. Örneğin gümüş halojenürden oluşan bir kristal membran elektrot, halojenürlere karşı seçici bir elektrot görevi yapar. Elektrot, kristal haldeki Ag_2S membranından oluşturulmuşsa sülfür iyonu tayininde kullanılır. Her iki tür elektrotta, Ag^+ iyonları yeterince hareketli olup katı ortamda elektriği iletir. PbS , CuS ve CdS nin Ag_2S ile karışımı ise Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} nin tayininde iyon seçici elektrot görevi yapar. Bu tür membranlarda gümüş iyonunun bulunması gerekir, kristalde hareketsiz halde bulunan iki yüklü iyonların yanında Ag^+ iyonları, membran içinde elektriği iletme görevi yapar. Diğer bir önemli kristal membran elektrodu, EuF_2 katılmış LaF_3 tek kristalinden oluşturulan bir katı membran elektrodudur ve fluörür tayininde kullanılır.

Gaz duyarlı elektrotlar temelde bir referans elektrot, bir iyon seçici elektrot ve bir de elektrolit çözeltiden oluşur. Gazı geçiren ince bir membran, iç çözelti ile dış analit çözeltisi arasında bir sınır oluşturur, dolayısıyla bir gaz duyarlı elektrot, bir tür galvanik hücre olup, potansiyeli söz konusu gazın çözeltideki derişimi ile ilişkilidir. Membran, hidrofob bir polimerden yapılmıştır, çok porözdür (ortalama gözenek büyüklüğü 1 μm den azdır), dolayısıyla gazları rahatça geçirebilir. Polimer, suyu sevmeyen türden olduğundan suyun ve iyonların gözeneklere girmesi önlenir. Membran kalınlığı yaklaşık 0,1 mm dir. Bu tür elektrotlardan en çok kullanılanlar CO_2 ve NH_3 elektrotlarıdır. Örnek olarak CO_2 elektrodu üzerinde duralım.

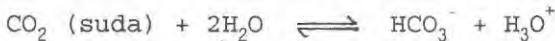
CO_2 gazının sistemdeki hareketi ile ilişkili dengeler aşağıdaki gibi gösterilebilir.



analit membran
çözeltisi gözeneği



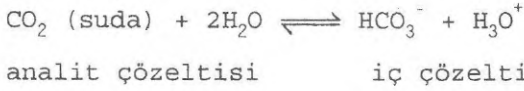
membran iç
gözeneği çözelti



iç çözelti iç çözelti

Son denge, membranın iç yüzey tabakasında pH nin değişmesine neden olur, bu değişme cam/kalomel elektrot sistemiyle tespit

edilebilir. Bu üç dengenin birlikte düşünülmesi sonucu aşağıdaki denge yazılabilir.



Denge ifadesi

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}}$$

olup, burada

$[\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}$, analitteki CO_2 gazının derişimini göstermektedir.

Ölçülen hücre potansiyelinin, çözeltideki CO_2 derişiminin logaritmasıyla doğrusal olarak değişmesi için iç çözeltisindeki HCO_3^- derişiminin yeterince yüksek tutulması böylece, analiz çözeltisindeki CO_2 den dolayı değişmemesi sağlanır. Bu durumda HCO_3^- derişimini sabit kabul edersek yukardaki eşitliği yeniden düzenleyebiliriz.

$$\frac{K}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}} = K_g$$

İçerdeki çözeltinin H_3O^+ aktivitesi a_1 ise

$$a_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_g [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}$$

dir. Bu durumda gaza duyarlı elektrodun potansiyeli, E_{ind} , daha önce verilen eşitliklere benzer olarak

$$E_{\text{ind}} = k + 0,0592 \log K_g [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}$$

veya

$$E_{\text{ind}} = k' + 0,0592 \log [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}}$$

olur. Diğer taraftan ölçümde kullanılan hücrenin potansiyeli, $E_{\text{hücre}}$,

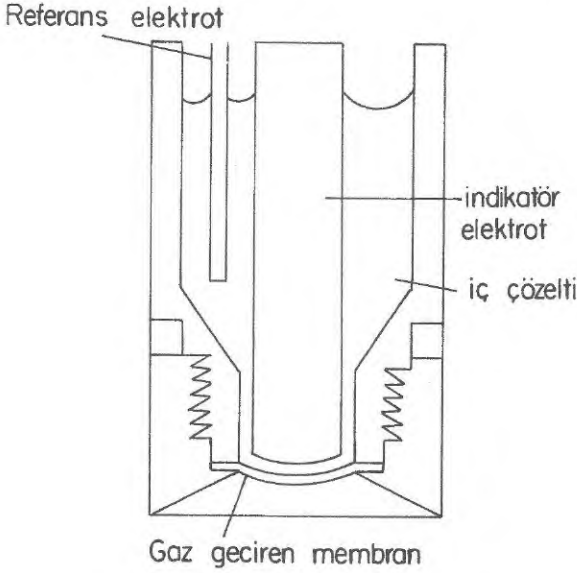
$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{referans}}$$

olduğundan

$$E_{\text{hücre}} = k'' + 0,0592 \log [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{analit}} \quad (8-15)$$

$$(k'' = k + 0,0592 \log k_g - E_{\text{referans}})$$

olur. Sonuç olarak ölçülen potansiyelden çözeltideki CO_2 nin derişimi belirlenir. Görüldüğü gibi elektrot, analit çözeltisiyle direkt temas halinde değildir. Dolayısıyla bu tür elektrotlara gaza duyarlı hücre veya prob adı da verilir, ancak elektrot ismi de kullanılmaktadır. Bu elektrotta girişim yaratacak türler membrana girebilen diğer çözünen gazlar olabilir. Gaz elektrotların seçiciliği, iç indikatör elektrodun seçiciliğine bağlıdır. Gaz elektrotlara CO_2 ve NH_3 den başka NO_2 , H_2S , SO_2 , HF , HCN elektrotları da örnek olarak gösterilebilir.

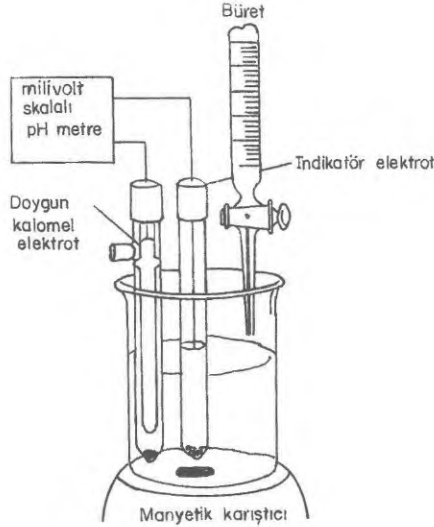


Şekil 8.6. CO_2 elektrodu

8.7- Potansiyometrik Titrasyonlar

Titrasyonlar çoğunlukla pratik uygulamalarda, titrasyon sonunu gözle takip edebilmemizi sağlayan indikatörler kullanılarak takip edilir. Ancak böyle bir indikatör bulunamazsa, titrasyonda eşdeğer noktanın daha duyarlı ve doğru bulunması potansiyometrik olarak yapılır. Bu titrasyonlarda, ölçülen potansiyel titrant hacmine karşı grafiğe alınarak titrasyon eğrisi çizilir. Potansiyel, aktivitedeki gerçek değişimi gösterdiğinden eşdeğer nokta ve dönüm noktası tam anlamıyla birbirleriyle

çakışır ve gözle takip edilen indikatörlerle ulaşıldan daha doğru sonuçlar alınır. Renkli, bulanık ve seyreltik çözeltilerde çalışmalar için potansiyometrik yöntemler özellikle uygundur. Diğer titrasyon eğrilerinde olduğu gibi eşdeğer noktada büyük bir sıçrama görülür. Potansiyelin değişimi önemli olduğundan, okunan potansiyeldeki hata titrasyonu etkilemez. Örneğin, asit baz titrasyonlarında cam elektrodun bir tampon çözeltiyle ayarlanmasına gerek yoktur, eğri, şeklini korumak şartıyla potansiyel ekseninde aşağı veya yukarı kayabilir. Ancak en ideali gerekli standardizasyonu yaparak potansiyelleri olabildiğince doğru okumaktır. Mutlak potansiyel değerleri okunmadığından sıvı temas potansiyeli önemli değildir, titrasyon boyunca oldukça sabittir ve eşdeğer noktada potansiyel değişimi yanında bu değer değişimi ihmal edilecek düzeydedir. Tipik bir potansiyometrik titrasyon düzeneği şekil.8.7 de verilmiştir.



Şekil 8.7. Bir potansiyometrik titrasyon düzeneği

Nötralizasyon titrasyonları

Bu titrasyonlarda eşdeğer noktada büyük bir sıçrama aralığı söz konusudur. Bu pH değişimi cam elektrotla kolayca takip edilir.

Ölçülen pH, titrant hacmine karşı grafiğe alınarak titrasyon eğrisi çizilir. pH yerine mV ölçümü tercih edilebilir, bu durumda mV-mL titrant grafiği çizilir. Zayıf asit ve zayıf bazların sulu çözeltilerde titrasyonlarında cam elektrot, doymun kalomel elektrotla birlikte kullanılır. Susuz ortam titrasyonlarında ise kalomel elektrodun uygun bir şekli gerekebilir. Bazan, gümüş-gümüş klorür elektrodu da tercih edilebilir. Elektrodun sulu iç dolgu çözeltisi organik çözücülü olanla değiştirilir.

Çöktürme titrasyonları

Bir çöktürme titrasyonunda kullanılan indikatör elektrot çoğu kez titrant kationunun metalidir. Titrasyon tepkimesindeki kation veya anyona duyarlı bir membran elektrodu da indikatör elektrot olarak kullanılabilir. En çok kullanılan çöktürücü titrant $AgNO_3$ olduğundan indikatör elektrot olarak sıklıkla gümüş teli kullanılır. Titrant ve analit derişimleri 0,1 M ve daha fazla olduğunda, kalomel referans elektrot kullanılır. Ancak seyreltik çözeltilerin titrasyonunda iki elektrot arasına bir tuz köprüsü konulmasına gerek vardır. İndikatör elektrodun potansiyeli titrant hacmine karşı grafiğe alınarak titrasyon eğrisi çizilir, eğrinin şekli kimyasal indikatörler kullanılarak yapılan titrasyonlarda çizilen eğriye benzer.

Redoks titrasyonları

Uygun indikatör elektrot bulmadaki kolaylık nedeniyle bu tür titrasyonlar yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. Genellikle platin elektrot tercih edilir. Elektrodun potansiyeli, $\log a_{ind}/a_{yük}$ ile orantılı olarak değişir. Titrasyon eğrisi elektrot potansiyelinin titrant hacmine karşı değişimini gösterir. Eşdeğer noktada çok belirgin sıçrama vardır.

İyon seçici elektrotların kullanıldığı titrasyonlar

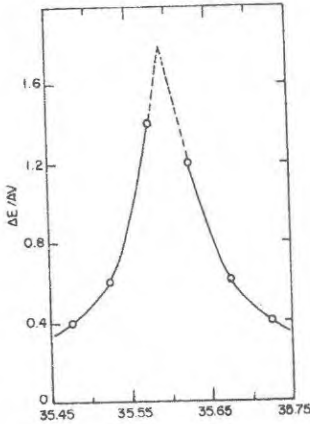
Bu tür titrasyonlarda iyon seçici elektrotlar piyon daki değişimi tespit etmek için kullanılırlar. Örneğin gümüş iyonuna duyarlı kation seçici bir cam elektrot kullanılarak $AgNO_3$ ile yapılan titrasyonlarda pAg deki değişim takip edilebilir. Kalsiyum elektrodu, kalsiyumun EDTA ile titrasyonunda kullanılarak pCa tayin edilebilir. Ortamda elektrodun duyarlı olduğu başka iyon varsa, bunun derişimi titrasyon süresince değişmeyeceğinden titrasyon eğrisinin şekli bozulur, bu bozucu iyonun miktarı az ise etkisi fazla değildir ve eşdeğer nokta rahatlıkla gözlenebilir. Anyonların titrasyonlarında işe anyon seçici elektrotlar kullanılır, örneğin F^- , La^{3+} veya Th^{4+} ile çöktürülebilir ve F^- elektrodu eşdeğer noktanın tesbitinde kullanılabilir.

8.8- Eşdeğer Noktanın Belirlenmesi

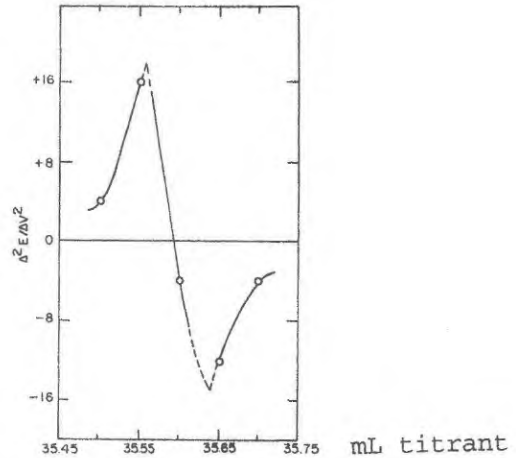
Eşdeğer noktanın doğru olarak belirlenmesi için türev eğrilerinin ve Gran eğrisinin kullanılmasında yarar vardır.

1. Türev eğrileri: Daha önce de sıklıkla belirtildiği gibi titrasyon eğrisinin eğimi eşdeğer noktada maksimumdur. Bir diğer deyişle, eklenen titrant hacmine karşı potansiyelin değişimi eşdeğer noktada maksimumdur. 1.türev eğrileri, bunu temel alarak mL titrant yatay ekseninde, $\Delta E / \Delta V$ dikey ekseninde gösterilerek çizilirler, Şekil 8.8. Titrasyonlarda genellikle sabit titrant ilaveleriyle titrasyon sürdürülür, böylece hesaplamaların düzenli ve kısa olmasına çalışılır. Ancak bu şekilde çalışmak gerekli değildir.

2. Türev eğrileri: Bu tip türev eğrileri $\Delta^2 E / \Delta V^2$ değerleri mL titrant hacmine karşı çizilirler. Eşdeğer noktada eğri, sıfırdan geçer, Şekil 8.9.



Şekil 8.8. 1.türev eğrisi



Şekil 8.9. 2.türev eğrisi

Gran eğrileri: Titrasyon eğrilerinin çizimi okunan potansiyelin titrant hacmine karşı grafiğe alınmasıyla gerçekleştirilebildiği gibi, titrasyonda, ortamda kalan analitin derişimine karşı da grafiğe alınabilir. Bu şekilde bir çizimi Cl^- nin $AgNO_3$ ile titrasyonu için düşünelim ve eğriyi (Gran eğrisini) çizelim. Eşdeğer noktadan önce Cl^- derişimi aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$[Cl^-] = \frac{M_{Cl} V_{Cl} - M_{Ag} V_{Ag}}{V_{Cl} + V_{Ag}}$$

Klorür iyon seçici elektrodu ile okunan hücre potansiyeli

$$E_{hücre} = k - s \log[Cl^-]$$

dir (burada k ve s daha önce de belirtildiği gibi sabit sayılardır). Buradan

$$\log [Cl^-] = \frac{k - E_{hücre}}{s} \quad (8-16)$$

Olur. Bu son eşitlik ilk eşitliğe uygulandığında

$$\log \frac{M_{Cl} V_{Cl} - M_{Ag} V_{Ag}}{V_{Cl} + V_{Ag}} = \frac{k - E_{hücre}}{s}$$

$$\frac{M_{Cl} V_{Cl} - M_{Ag} V_{Ag}}{V_{Cl} + V_{Ag}} = \text{antilog} \frac{k - E_{hücre}}{s}$$

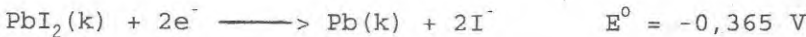
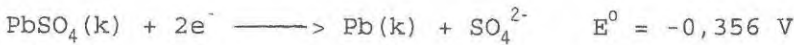
$$M_{Cl} V_{Cl} - M_{Ag} V_{Ag} = (V_{Cl} + V_{Ag}) \text{antilog} \frac{k - E_{hücre}}{s} \quad (8-17)$$

eşitliği elde edilir. V_{Ag} yatay ekseninde, $(V_{Cl} + V_{Ag}) 10^{(k-E/s)}$ dikey ekseninde gösterilerek sonuçlar grafiğe alındığında bir doğru elde edilir. Bu Gran eğrisidir. Eşdeğer noktada $mmolCl = mmolAg$ olduğundan yukarıdaki son eşitliğin sol tarafı sıfır olur, yani doğrunun yatay eksenini kestiği nokta eşdeğerlik noktasıdır. k ve s değerleri standartlar kullanılarak belirlenir. Eşdeğer noktaya yaklaşıldıkça antilogaritmik terim sıfır verecek şekilde değerler vermez (titrasyon tepkimesinin tepkimeye girenler yönüne kayması söz konusudur, örneğin $AgCl(k)$ kısmen çözünerek yeniden Cl^- oluşturur). Bu nedenle eşdeğerlik noktası, ilk noktalar dikkate alınarak çizilen doğrunun ekstrapolasyonu ile bulunur. Gran eğrisi eşdeğer noktanın ötesinde de çizilebilir. Bu durumda antilogaritmik terim sıfırdan başlar ve giderek artar. Gran eğrisinin avantajı, eşdeğerlik noktası civarında ölçüm yapmağa gereksinim duymamasıdır, başlangıçta doğruyu belirleyecek kadar birkaç noktanın değerleri eşdeğerlik noktasının belirlenmesi için yeterlidir. Böylece eşdeğerlik noktası civarında azar azar ilaveler ve her bir ilave sonrası beklemler ortadan kalkmış olur. Potansiyometrik mV-titrant hacmi eğrilerinde sıçrama aralığının çok küçük olduğu durumlarda tercih edilir.

Gran eğrileri standard ilave yöntemi için de uygulanabilir. Bilindiği gibi bu yöntemde, derişimi belli standard iyon çözeltisi, belli hacimde, aynı iyonu bulunduran ve tayini yapılmak istenen belli hacimdeki çözeltiye eklenir. Bu yöntemin potansiyometrik takibinde önce hiç standard ilave edilmeden potansiyel okunur, takiben her standard ilavesinden sonra potansiyeller kaydedilir ve eklenen standardın mL hacmine karşı elektrot potansiyelinin antilogaritması grafiğe alınır. Doğrunun yatay eksenini kestiği nokta analitin eşdeğer miktarını verir. Standard ilave etme yönteminde son derece az ilave için standard yeterince derişik hazırlanır ve çok az ilavesi yeterli gelir, bu nedenle hacim düzeltme işlemine de gerek kalmaz.

PROBLEMLER

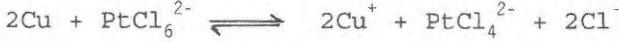
- 8.1. Fe^{2+} derişimi Fe^{3+} derişiminin 2 katı olduğunda $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ elektrodunun potansiyeli nedir?
- 8.2. Cl_2 gazının kısmi basıncı 10,0 atm ve klorür derişimi $1,00 \cdot 10^{-3}$ M olan Cl_2/Cl^- elektrodunun potansiyeli nedir?
- 8.3. Cu^{2+}/Cu derişim pilinde CuSO_4 derişimlerinin 0,1 M ve 1 M olduğu bilindiğine göre pil potansiyeli nedir?
- 8.4. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ hücrelerinde $[\text{Fe}^{3+}] = 1,00$ M ve $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10$ M, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ hücrelerinde $[\text{MnO}_4^-] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ M, $[\text{Mn}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ M ve $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ M dir. Her bir yarı hücrenin ve hücrenin potansiyeli nedir?
- 8.5. 8.3 deki derişim pilinde hücrelerden birindeki CuSO_4 derişimi 0,80 M olup hücre potansiyeli 0,045 V dur. İkinci hücredeki CuSO_4 derişimi nedir?
- 8.6. Aşağıda şeması verilen pilin E^0 potansiyelini ve ZnCl_2 derişiminin 0,10 M olduğu haldeki E değerini hesaplayınız.
- $\text{Zn (k)} | \text{ZnCl}_2 (\text{c}) || \text{Cl}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}); \text{Cl}^- | \text{C}$
- 8.7. $\text{Zn}_{2+}(\text{k}) | \text{Zn}^{2+} || \text{Fe}^{3+} | \text{Fe (k)}$ hücrendeki net tepkimeyi yazınız. Zn^{2+}/Zn ve Fe^{3+}/Fe için standard indirgenme potansiyelleri -0,763 V ve -0,036 V dur. Hücre potansiyeli nedir? Fe^{3+} derişimi 10,0 M ve Zn^{2+} derişimi $1,00 \cdot 10^{-3}$ M olduğunda potansiyel ne olur?
- 8.8. Zn^{2+}/Zn hücrelerinde 1,00 M Zn^{2+} çözeltisi bulunmaktadır. Diğer hücre standard koşullarda olmayan bir hidrojen elektrodudur ve hidrojen iyonu derişimi bilinmemektedir. ($E^0 = 0,522$ V.) Denge sabitini, ikinci yarı hücredeki hidrojen iyon derişimini ve çözeltinin pH sini hesaplayınız.
- 8.9. İndirgenme potansiyellerini kullanarak aşağıdaki tepkimenin denge sabitini bulunuz.
- $2\text{K(k)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$
- 8.10. $\text{PbSO}_4(\text{k}) + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{k}) + \text{SO}_4^{2-}$ tepkimesinin denge sabiti nedir?



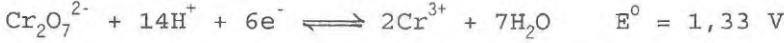
8.11. Standard indirgenme potansiyeli $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ çifti için +0,15 V, Cr^{3+}/Cr için -0,74 V dir. Bu verilere göre aşağıdaki tepkimenin denge sabiti nedir?



8.12. Çizelgedeki verileri kullanarak aşağıdaki tepkimenin denge sabitini bulunuz.

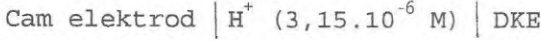


8.13. Bir çözeltide $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ derişimi 10^{-2} ve Cr^{3+} derişimi 10^{-2} M dir. pH 1 olduğunu düşünerek potansiyeli bulunuz.

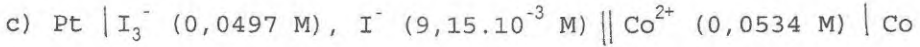
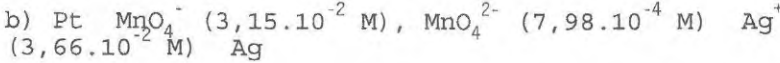
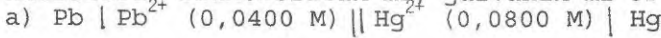


8.14. $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} (0,400 \text{ M}), \text{Fe}^{3+} (0,200 \text{ M}) || \text{MnO}_4^- (0,0300 \text{ M}), \text{Mn}^{2+} (0,006 \text{ M}), \text{H}^+ (1,00 \text{ M}) | \text{Pt}$ hücresinin potansiyeli nedir?

8.15. Aşağıda verilen hücrenin potansiyeli 0,3142 V olarak ölçülmüştür. Potansiyelin 0,3817 V olarak ölçüldüğü çözeltinin pH si ne olur?



8.16. Aşağıda verilen hücrelerin potansiyellerini hesaplayınız, hücrelerin elektrolitik mi, galvanik mi olduğunu belirtiniz.



8.17. 0,02 M AgNO_3 çözeltisine bir bakır çubuk daldırılıyor. Oluşan tepkimenin denge sabiti ve dengede iyonların derişimi nedir?

8.18. $\text{Mg} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^-$ tepkimesinin potansiyelini hesaplayınız.

8.19. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} yarı tepkimesinin potansiyeli 1,01 V olarak bulunmuştur. Bu elektrodta çözeltinin pH si nedir? Diğer iyonların derişiminin bir molar olduğunu düşününüz.

8.20. $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ tepkimesinin denge sabitini hesaplayınız?

- 8.21. PbSO_4 için çözünürlük çarpımı $1,6 \cdot 10^{-8}$ dir.
 $\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ tepkimesi için standard potansiyel nedir?
- 8.22. Bir Ag elektrot Ag_2SeO_3 ile doyurulmuş ve $1 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SeO_3 içeren bir çözeltiyé daldırılmıştır. Bu elektrot standard hidrojen elektrodu ile birleştirilerek bir pil oluşturulmuştur. Standard hidrojen elektrodun anot olduğu bu pilde potansiyel 0,450 V olarak bulunduğuna göre Ag_2SeO_3 ün çözünürlük çarpımı nedir?

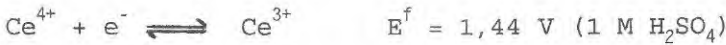
BÖLÜM 9.

İNDİRGENME YÜKSELTGENME TİTRASYONLARI

İndirgenme yükseltgenme titrasyonları, nicel analizde geniş çapta kullanılan titrasyonlardır. Bu tür titrasyonlarda da istenenler, diğer titrasyonlardakinin aynıdır. Ancak burada ek olarak indirgen ile yükseltgen arasındaki potansiyel farkı önemlidir ve bu farkın 0,35 volttan (minimum 0,20 V da geçerli olabilir ancak 0,35 daha uygundur) daha büyük olması gerektiği söylenebilir. Bu gereksinim titrasyonun eşdeğerlik noktasının rahatlıkla görülmesini sağlamak içindir.

9.1- Titrasyon eğrileri

İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarında titrasyon eğrisi, potansiyelin titrant hacmine göre değişimini veren bir eğridir. Potansiyel, Nernst eşitliği kullanılarak hesaplanabilir (Potansiyelin derişime bağlı olduğunu anımsayınız). Titrasyon eğrilerinin şekli, diğer titrasyon eğrilerine benzer, eşdeğer nokta dolayında potansiyel değişimi (sıçrama aralığı) indirgen ve yükseltgen yarı tepkimeler arasındaki potansiyel farkı arttıkça belirginleşir, yukarıda da belirtildiği gibi 0,35 V ve üstü değerler en belirgin eşdeğer noktayı verir. Bu titrasyonlara örnek olarak 50,0 mL 0,0500 M Fe^{2+} çözeltisinin 0,100 M Ce^{4+} çözeltisiyle 1 M H_2SO_4 ortamında titrasyonunu inceleyelim. Titrasyon eğrisini çizmeye başlamadan önce analit ve titrantın yarı tepkime potansiyellerini vermeliyiz (Bilindiği gibi potansiyel değerleri indirgenme potansiyelleri olarak verilir).



Görüldüğü gibi ortam 1 M H_2SO_4 ortamıdır, dolayısıyla standard potansiyel yerine etkin potansiyel veya formal potansiyel verilmiştir. Titrasyon eğrisinin çizimi için, her titrasyon

eğrisinde yaptığımız gibi çeşitli noktalardaki potansiyel değerlerini tayin etmemiz gerekir.

1. Başlangıç noktası potansiyeli, $V_{\text{titrant}} = 0,0 \text{ mL}$

Başlangıçta çözeltide sadece $0,0500 \text{ M Fe}^{2+}$ vardır. Bu nedenle elektrot potansiyeli için Nerst eşitliği $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sistemi düşünülerek yazılır.

$$E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Ancak çözeltide Fe^{3+} derişimi aşağı yukarı 0 olduğundan $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ oranı belirsizdir ve potansiyel hesabı yapılamaz.

2. Eşdeğer nokta öncesinde potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 15,0 \text{ mL}$

Yükseltgen Ce^{4+} ilave edildiğinde Fe^{2+} den Fe^{3+} oluşur ve çözelti Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} ve Ce^{4+} içerir. Tepkime tek yönlü olarak düşünülebileceğinden bütün Ce^{4+} ün Ce^{3+} e dönüştüğü kabul edilebilir. Potansiyelin hesabı $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sistemi kullanılarak yapılmalıdır.



Başlangıç:	$0,05 \times 50$	$15 \times 0,1$		
(mmol)	2,5	1,5		
Tep.Son.:				
(mmol)	1	-	1,5	1,5

Çözeltide Ce^{4+} derişimi önemsenmeyecek kadar azdır.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1,5}{65} - [\text{Ce}^{4+}] = \frac{1,5}{65} = 0,0231 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{65} + [\text{Ce}^{4+}] = \frac{1}{65} = 0,0154 \text{ M}$$

Sistemin potansiyeli, E_{sistem} ,

$$E_{\text{sistem}} = 0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,0154}{0,0231} = 0,69 \text{ V}$$

dur.

3. Eşdeğer noktada potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 25,0 \text{ mL}$

Eşdeğer noktada bütün Fe^{2+} yi, Fe^{3+} ya dönüştürecek kadar Ce^{4+} eklendiğinden çözelti bu noktada eşas olarak Fe^{3+} ve Ce^{3+} içerir.

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Başlangıç:	0,05x50	25x0,1		
(mmol)	2,5	2,5		
Tep.Son. :				
(mmol)	-	-	2,5	2,5

Eşdeğer noktada Fe^{2+}/Fe^{3+} sisteminin potansiyeli ile Ce^{3+}/Ce^{4+} sisteminin potansiyeli eşit olup sistem potansiyelini belirler.

$$E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_2 = E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Bu iki potansiyeli taraf tarafa toplayalım.

$$E_1 + E_2 = E_1^f + E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

$$E_1 = E_2 = E_{\text{sistem}}$$

olduğundan aşağıdaki eşitlik yazılır

$$2 E_{\text{sistem}} = E_1^f + E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}$$

Çözeltide

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$$

olduğundan logaritmik terim 0 olur ve

$$E_{\text{sistem}} = \frac{E_1^f + E_2^f}{2}$$

dir. Yani bu noktada potansiyel

$$E_{\text{sistem}} = \frac{0,68+1,44}{2} = 1,06 \text{ V}$$

dir.

4. Eşdeğer noktadan sonra potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 26,0 \text{ mL}$

Eşdeğer nokta sonrasında potansiyel $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sistemiyle belirlenir.



Başlangıç:	0,05x50	26x0,1		
(mmol)	2,5	2,6		
Tep.Son. :				
(mmol)	-	0,1	2,5	2,5

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{2,5}{76} - [\text{Fe}^{2+}] = \frac{2,5}{76} = 0,0329 \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0,1}{76} + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,1}{76} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$E_{\text{sistem}} = E_2 = 1,44 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{0,0329}{1,32 \cdot 10^{-3}} = 1,36 \text{ V}$$

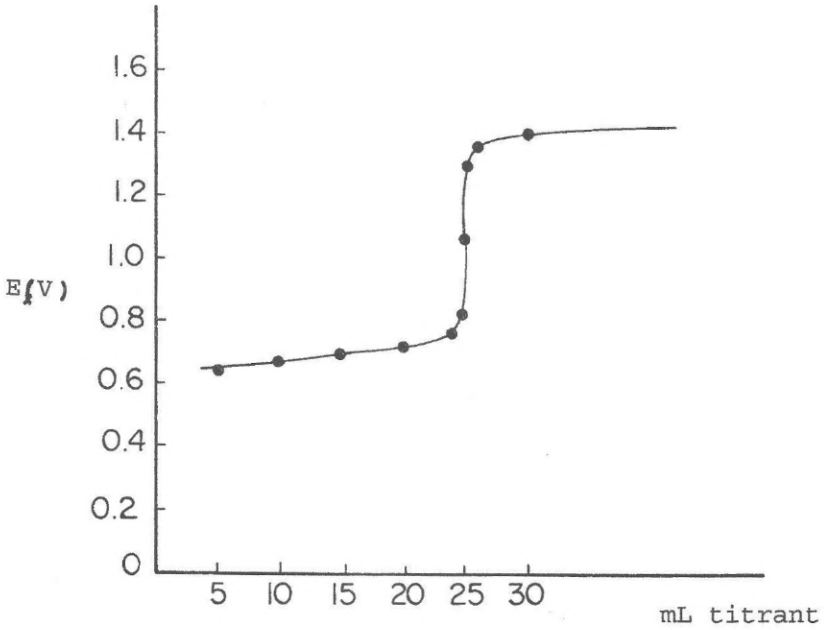
Eşdeğer nokta sonrasındaki diğer potansiyeller de benzer şekilde hesaplanır. Potansiyel değerleri Çizelge 9.1 de, titrasyon eğrisi Şekil 9.1 de verilmiştir.

Çizelge 9.1. 50,0 mL 0,0500 M Fe^{2+} çözeltisinin 0,100 M Ce^{4+} çözeltisiyle 1 M H_2SO_4 ortamında titrasyon verileri.

V_{titrant} , mL	E, V	V_{titrant} , mL	E, V
0,0		24,0	0,76
5,0	0,64	24,9	0,82
10,0	0,67	25,0	1,06
15,0	0,69	25,1	1,30
20,0	0,72	26,0	1,36

İndirgenme yükseltgenme tepkimesine diğer bir örnek olarak 50,0 mL 0,200 M Fe^{2+} nin H_3O^+ derişimi 1 M olan H_2SO_4 li ortamda

0,0500 M MnO_4^- ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim.



Şekil 9.1. 50,0 mL 0,0500 M Fe^{2+} çözeltisinin 0,100 M Ce^{4+} ile titrasyon eğrisi (1 M H_2SO_4)

1. Başlangıç potansiyeli, $V_{\text{titrant}} = 0,0 \text{ mL}$

Bir önceki titrasyonda olduğu gibi başlangıçta sistemin potansiyeli, çözeltide sadece Fe^{2+} bulunduğundan ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oranı belirlenemediğinden hesaplanamaz.

2. Eşdeğer nokta öncesinde potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 20,0 \text{ mL}$

Çözeltiye MnO_4^- eklendiğinde Fe^{2+} , Fe^{3+} e yükseltgenir.



Başlangıçta $\text{Fe}^{2+} = 50 \times 0,200 = 10 \text{ mmol}$

Eklene $\text{MnO}_4^- = 20 \times 0,0500 = 1 \text{ mmol}$

Tepkime gereği her 1 mol MnO_4^- için, 5 mol Fe^{2+} tepkimeye gireceğinden

Çözeltide kalan $\text{Fe}^{2+} = 10 - 5 \times 1 = 5 \text{ mmol}$

Oluşan $\text{Fe}^{3+} = 5 \times 1 = 5 \text{ mmol}$

dur. Sistemin potansiyeli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ tarafından belirlenir.

$$E_{\text{sistem}} = E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{sistem}} = 0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{5/70}{5/70} = 0,68 \text{ V}$$

3. Eşdeğer noktada potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 40,0 \text{ mL}$

Eşdeğer noktada bütün Fe^{2+} yi Fe^{3+} e yükseltgeyecek kadar yani Fe^{2+} nin başlangıç mol sayısının 5 katı kadar MnO_4^- eklendiğinden bütün Fe^{2+} , Fe^{3+} e yükseltgenmiş, eklene MnO_4^- de Mn^{2+} ye indirgenmiştir. Sistemin potansiyeli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ veya $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ yarı tepkime potansiyelleriyle belirlenir. Buna göre yarı tepkime potansiyellerini yazalım.

$$E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_2 = E_2^f - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

İkinci ifadeyi 5 ile çarpıp iki potansiyeli taraf tarafa toplayalım.

$$E_1 + 5E_2 = E_1^f + 5E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$E_{\text{system}} = E_1 = E_2$ olduğundan yukarıdaki eşitliğin sol tarafı $6E_{\text{system}}$ olur. Dolayısıyla aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$6 E_{\text{system}} = E_1^f + 5 E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

logaritmik terimde

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

olduğundan eşitlik aşağıdaki şekle dönüşür.

$$6 E_{\text{system}} = E_1^f + 5 E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

Diğer taraftan çözeltinin H_3O^+ derişimi 1 M olduğundan logaritmik terim 0 olur. Dolayısıyla

$$E_{\text{system}} = \frac{E_1^f + 5E_2^f}{6} = \frac{0,68 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,37 \text{ V}$$

dir.

4. Eşdeğer noktadan sonra potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 50,0 \text{ mL}$

Eşdeğer noktadan sonra sistemin potansiyeli $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ yarı tepkimesi ile belirlenir.



$$\text{Eklenen } \text{MnO}_4^- = 50 \times 0,050 = 2,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Tepkimeye giren } \text{MnO}_4^- = \frac{50 \times 0,200}{5} = 2 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltide kalan } \text{MnO}_4^- = 2,5 - 2 = 0,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Oluşan } \text{Mn}^{2+} = \frac{50 \times 0,200}{5} = 2 \text{ mmol}$$

$$E_{\text{sistem}} = E_2 = 1,51 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{2/100}{0,5/100 \times 1^8} = 1,50 \text{ V}$$

Eşdeğer nokta sonrasında diğer potansiyeller benzer şekilde hesaplanır. Çizelge 9.2 de bu titrasyonla ilgili değerler ve Şekil 9.2 de titrasyon eğrisi verilmiştir.

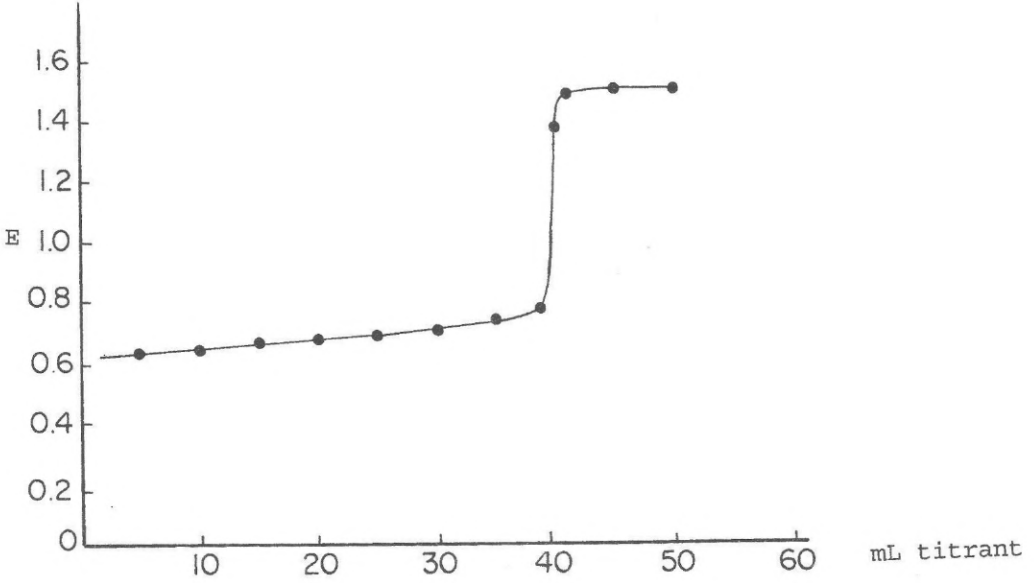
Çizelge 9.2. 50,0 mL 0,200 M Fe^{2+} nin H_3O^+ derişimi 1 M olan H_2SO_4 ortamında 0,0500 M MnO_4^- ile titrasyonuna ait veriler.

$V_{\text{titrant}}, \text{ mL}$	$E, \text{ V}$	$V_{\text{titrant}}, \text{ mL}$	$E, \text{ V}$
0,0		35,0	0,75
5,0	0,63	39,0	0,77
10,0	0,65	40,0	1,37
15,0	0,67	41,0	1,49
20,0	0,68	45,0	1,50
25,0	0,69	50,0	1,50
30,0	0,71	60,0	1,51

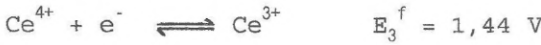
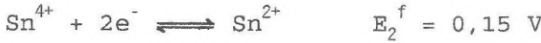
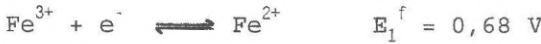
9.2- Karışımların Titrasyonu

Bir çözeltide iki veya daha fazla indirgen veya yükseltgen bulunabilir. Bu durumda ortamda bulunan türlerin indirgenme potansiyelleri arasındaki fark en az 0,2 ve daha fazla olduğunda farklı eşdeğer noktalar elde edilebileceğinden bu türler birbiri yanında titre edilebilir.

Bu duruma bir örnek olarak Fe^{2+} ve Sn^{2+} bakımından derişimleri 0,100 M olan ve 1 M H_2SO_4 içeren 50,0 mL lik çözeltinin 0,100 M Ce^{4+} çözeltisi ile titrasyonunu düşünelim ve titrasyon eğrisini çizelim.



Şekil 9.2.50, 0 mL 0,200 M Fe^{2+} nin 0,0500 M MnO_4^- ile titrasyon eğrisi ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$ olan H_2SO_4 ortamı)



Görüldüğü gibi Sn^{4+} ün indirgenme potansiyeli Fe^{3+} ninkinden daha küçük, diğer bir deyimle Sn^{2+} , Fe^{2+} dan daha kuvvetli indirgen olduğundan, Ce^{4+} ile titrasyonda önce Sn^{2+} yükseltgenir, daha sonra Fe^{2+} titre edilir. Buna göre çeşitli noktalarda sistemin potansiyelini hesaplayalım.

- 1- Başlangıç noktası potansiyeli, $V_{\text{titrant}} = 0,0 \text{ mL}$
Potansiyel belirsizdir.

2- İlk eşdeğer noktadan önce potansiyel

$$a) V_{\text{titrant}} = 25,0 \text{ mL}$$

Önce Sn^{2+} , Ce^{4+} ile tepkimeye gireceğinden çözeltinin potansiyelini $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ sistemi belirler.



$$\text{Başlangıçta } \text{Sn}^{2+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{Eklenen } \text{Ce}^{4+} = 25 \times 0,1 = 2,5 \text{ mmol}$$

Tepkime gereği her 1 mol Sn^{2+} için 2 mol Ce^{4+} kullanıldığından

$$\text{Çözeltide } \text{Sn}^{2+} = 5 - \frac{2,5}{2} = 3,75 \text{ mmol}$$

$$\text{Oluşan } \text{Sn}^{4+} = \frac{2,5}{2} = 1,25 \text{ mmol}$$

Buna göre sistemin potansiyeli

$$E_{\text{sistem}} = E_2^f = 0,15 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{3,75/75}{1,25/75} = 0,14 \text{ V}$$

$$b) V_{\text{titrant}} = 50,0 \text{ mL}$$

$$\text{Başlangıçta } \text{Sn}^{2+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{Eklenen } \text{Ce}^{4+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltide } \text{Sn}^{2+} = 5 - \frac{5}{2} = 2,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Oluşan } \text{Sn}^{4+} = \frac{5}{2} = 2,5 \text{ mmol}$$

$$E_{\text{sistem}} = E_2^f = 0,15 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{2,5/100}{2,5/100} = 0,15 \text{ V}$$

3- İlk eşdeğer noktada potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 100,0 \text{ mL}$

Bu noktada bütün Sn^{2+} Sn^{4+} ya yükseltgenmiştir. Çözeltide Sn^{4+} nın derişimi artıkça diğer yükseltgen olan Fe^{2+} ile aşağıdaki tepkimeyi verir.



Dolayısıyla çözeltinin potansiyeli yukarıdaki dengede yer alan yarı tepkime potansiyellerinden hesaplanır.

$$E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_2 = E_2^f - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

2. eşitliği 2 ile çarpıp 1. si ile toplarsak

$$3E_{\text{sistem}} = E_1 + 2E_2 = E_1^f + 2E_2^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sn}^{4+}]}$$

Diğer taraftan ilk eşdeğer noktada

$$2[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$2[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

olduğundan logaritmik terim 0 dır ve

$$E_{\text{sistem}} = \frac{E_1^f + 2E_2^f}{3} = \frac{0,68 + 2 \times 0,15}{3} = 0,33 \text{ V}$$

dir.

4- İlk eşdeğer noktadan sonra potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 125,0 \text{ mL}$

İlk eşdeğer noktadan sonra Fe^{2+} nın Fe^{3+} ya yükseltgenmesi söz konusudur. Tepkime, Fe^{2+} ile Ce^{4+} arasında olur.



Başlangıçta $\text{Fe}^{2+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$

Eklenecek $\text{Ce}^{4+} = 25 \times 0,1 = 2,5 \text{ mmol}$

Çözeltide $\text{Fe}^{2+} = 5 - 2,5 = 2,5 \text{ mmol}$

Oluşan $\text{Fe}^{3+} = 2,5 \text{ mmol}$

$$E_{\text{sistem}} = E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{sistem}} = 0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{2,5/175}{2,5/175} = 0,68 \text{ V}$$

5- İkinci eşdeğer noktada potansiyel, $V_{\text{titrant}} = 150,0 \text{ mL}$

Başlangıçta $\text{Fe}^{2+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$

Eklenecek $\text{Ce}^{4+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$

Çözeltide $\text{Fe}^{2+} = 5 - 5 = 0 \text{ mmol}$

Oluşan $\text{Fe}^{3+} = 5 \text{ mmol}$

Sistemin potansiyeli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ yarı tepkime potansiyelleriyle sağlanır.

$$E_1 = E_1^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_3 = E_3^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E_{\text{sistem}} = E_1 = E_3$$

İki eşitliği taraf tarafa toplayalım.

$$2E_{\text{sistem}} = E_1 + E_3 = E_1^f + E_3^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

dir. Burada

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

tür. Ancak Ce^{3+} , 1. eşdeğer noktaya kadar $0,100 \text{ M Sn}^{2+}$ nin Sn^{4+} e yükseltgenmesinde ve 2. eşdeğer noktaya kadar ise $0,100 \text{ M Fe}^{2+}$ nin Fe^{3+} e yükseltgenmesi sırasında oluştuğu için

$$2[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

dür.

$$2E_{\text{sistem}} = 0,68 + 1,44 - \frac{0,0592}{1} \log 2 = 0,68 + 1,44 - 0,018 = 2,102$$

ve

$$E_{\text{sistem}} = 1,05 \text{ V}$$

olur.

6- İkinci eşdeğer nokta sonrasında potansiyel, V_{titrant} , 200,0 mL

Bu durumda ortamda Ce^{4+} aşırı miktarda bulunmaktadır. Sistemin potansiyeli $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ yarı tepkime potansiyeli ile belirlenir.

$$\text{Çözeltide bulunan } \text{Ce}^{4+} = 50 \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltide bulunan } \text{Ce}^{3+} = 150 \times 0,1 = 15 \text{ mmol}$$

ve

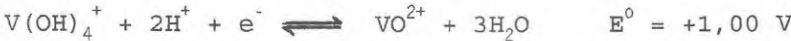
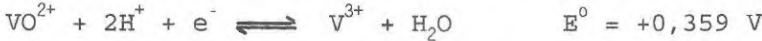
$$E_{\text{sistem}} = E_3^f - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E_{\text{sistem}} = 1,44 - 0,0592 \log \frac{15/250}{5/250} = 1,41 \text{ V}$$

dir.

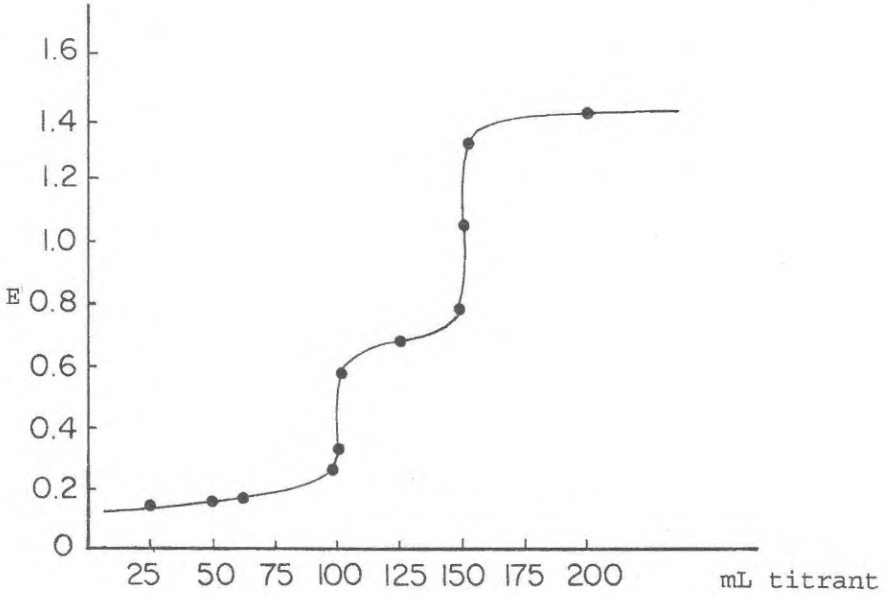
Çeşitli potansiyel değerleri Çizelge 9.3 de ve titrasyon eğrisi Şekil 9.3 de verilmiştir.

Bir çözeltide birden fazla türde indirgen veya yükseltgen olabildiği gibi aynı bir maddenin farklı yükseltgenme basamakları da olabilir. Bu durumda da her bir yükseltgenme basamağı ile ilgili olan indirgenme potansiyelleri arasındaki fark yeterli ise türleri farklı eşdeğer noktalar elde etmek üzere titre etmek mümkündür. Örneğin V^{3+} , MnO_4^- ile iki ayrı tepkimeyi verecek şekilde titre edilebilir ve farklı eşdeğer noktalar elde edilebilir. İlk tepkime V^{3+} nın VO^{2+} ya yükseltgenmesiyle, ikinci tepkime ise VO^{2+} nin $\text{V}(\text{OH})_4^+$ ya yükseltgenmesiyle ilgili olur.



Çizelge 9.3. Fe^{2+} ve Sn^{2+} bakımından derişimleri 0,100 M olan 50,0 mL lik çözeltinin 0,100 M Ce^{4+} ile titrasyonuna ait veriler.

V_{titrant} , mL	E	V_{titrant} , mL	E
25,0	0,14	125,0	0,68
50,0	0,15	149,0	0,78
99,0	0,26	150,0	1,05
100,0	0,33	151,0	1,31
101,0	0,58	200,0	1,41



Şekil 9.3. Fe^{2+} ve Sn^{2+} bakımından derişimleri 0,100 M olan 50,0 mL lik çözeltinin 0,100 M Ce^{4+} ile titrasyon eğrisi.

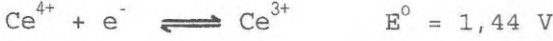
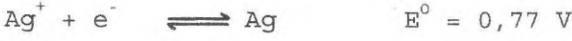
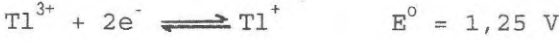
9.3- İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarına etki eden faktörler

Bir indirgenme yükseltgenme titrasyonunun kullanılabilirliği çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunların bir kısmının etkisi önemli olmayabilir. Ancak diğer bir kısmı titrasyon tepkimesinin hızına etki eder. Bunlar elektrolit derişimi, pH, kompleks oluşum veya çökelme tepkimeleridir. Bu etkiler tam olarak hesaplanamaz. Ancak etkilerinin en aza indirgenmesi için çaba harcanabilir. Aşağıda bu konuda açıklamalar verilecektir.

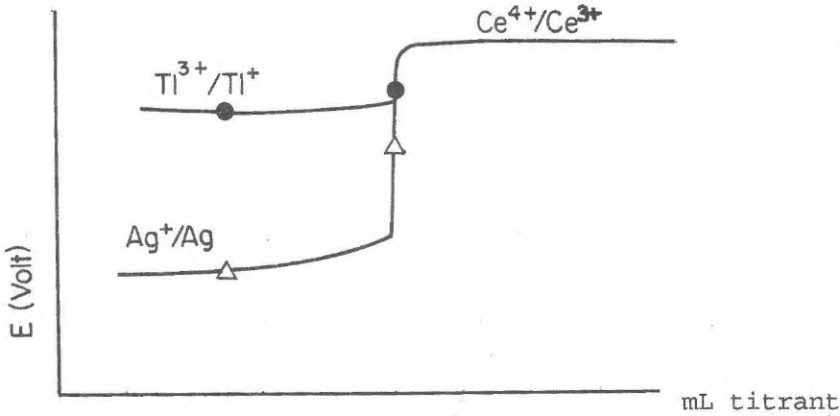
9.3.1- Potansiyel gereksinimi

Daha önce de belirttiğimiz gibi bir indirgenme yükseltgenme tepkimesi tepkimeye giren sistemlerin yarı tepkime potansiyelleri arasındaki farka ya alınan veya verilen elektron sayısına bağlıdır. Örnek olarak Ce^{4+} nın titrant olarak kullanıldığı iki farklı

indirgenin titrasyonunu düşünelim. Bu analitlere ve titranta ait indirgenme potansiyelleri aşağıdaki gibidir.



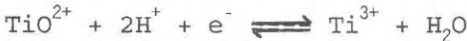
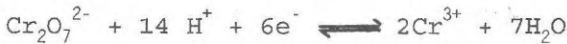
Görüldüğü gibi $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sistemi ile $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ sisteminin potansiyelleri arasındaki fark azdır (0,19 V). Dolayısıyla Tl^+ nın Ce^{4+} ile titrasyonunda eşdeğer noktayı gözlemek hemen hemen imkansızdır. Halbuki Ag nin Ag^+ ya Ce^{4+} ile yükseltgenmesine ait potansiyel farkı yeterince büyük olup (0,67 V) eşdeğer noktada potansiyel sıçraması titrasyonun takibi için yeterlidir. Karşılaştırma yapmak üzere böyle bir titrasyon eğrisi yukarıda verilen iki ayrı sistem için Şekil 9.4 te verilmiştir.



Şekil 9.4. Tl^{3+} ve Ag^+ nın Ce^{4+} ile titrasyon eğrileri.

9.3.2- pH etkisi

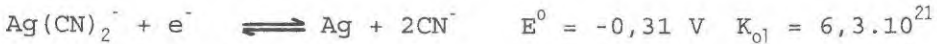
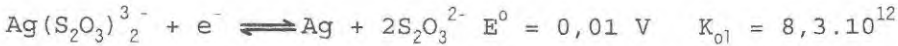
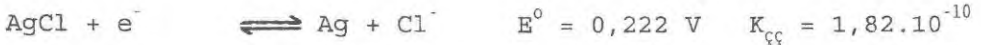
Bazı indirgenme yükseltgenme yarı tepkimelerinde H^+ ya da OH^- de yer alır. Bu durumda potansiyel pH ile de değişir. Örneğin



tepkimelerine ait Nernst eşitliklerinde H^+ nın derişiminin yazılmasına gerek vardır. Bu tepkimeler özellikle asidik ortamda yapılmak zorundadır, bu durumda standart potansiyel yerine formal potansiyeller kullanılır, formal potansiyel ortamın karakterine göre değişir. Örneğin Ag/Ag^+ yarı tepkimesinin standart indirgenme potansiyeli 0,799 V iken 1 M HCl ortamında formal potansiyel 0,288 V, 1 M $HClO_4$ ortamında formal potansiyel 0,792 V, 1 M H_2SO_4 ortamında ise 0,770 V dur. HCl içinde görülen büyük değişim hatırlanacağı gibi $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ kompleks iyonlarının oluşumu ve böylece Ag^+ nın kolay indirgenemeyecek şekilde yani kararlı hale dönüşmesi sonucudur.

9.3.3- Çökeltme ve kompleksleşmenin etkisi

İndirgenme yükseltgenme tepkimelerine giren kationların çökeltme veya kompleksleşmesi derişimlerini düşürdüğünden potansiyellerini de değiştirir. Karşılaştırma yapmak üzere Ag^+ nın indirgenme potansiyellerindeki değişim çökeltme ve kompleks oluşumuyla ilgili çeşitli tepkimeler düşünülerek aşağıda verilmiştir.



Görüldüğü gibi Ag/Ag^+ indirgenme potansiyeli (0,799 V), çözünürlük çarpımı azaldıkça ve kompleks oluşum sabiti arttıkça azalmakta hatta eksi değer almaktadır.

9.4- İndirgenme Yükseltgenme Titrasyonlarında Eşdeğer Noktanın Belirlenmesi

Bu tür titrasyonlarda eşdeğer nokta çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bunların bir kısmı burada kısaca açıklanacaktır.

9.4.1- Potansiyometrik yöntemle belirleme

İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarının çoğunda eşdeğer nokta, elektrot potansiyelinin ölçümü ile belirlenir. Bunun için

analiz yapılan çözelti oluşturulacak olan hücrenin bir parçası yapılır. Böyle bir hücre şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

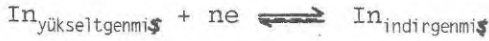
Referans elektrot | analit çözeltisi | Pt

Eşdeğer noktanın belirlenmesi için potansiyel, titrant hacmine karşı grafiğe alınır. Daha doğru sonuçlar almak için türev eğrileri ve Gran eğrileri kullanılır.

9.4.2- İndikatör kullanılarak belirleme

Eğer titrantın indirgen ve yükseltgen şekli farklı renkte ise ve bu renkler birbiri yanında fark edilebiliyorsa ayrı bir indikatör kullanmak yerine titrantın kendisi indikatör olarak kullanılır. Örneğin MnO_4^- , asidik ortamda titre edildiğinde renksiz hale dönüştüğünden eşdeğer noktada permanganatın çok az miktardaki aşırısı çözeltiye pembe renk vereceğinden eşdeğer nokta belirlemesi kolaylıkla yapılabilir. Benzer şekilde Ce^{3+}/Ce^{4+} durumunda ise Ce^{4+} sarı turuncu iken indirgen şekli olan Ce^{3+} renksizdir ve eşdeğer noktada az miktardaki aşırı Ce^{4+} çözeltiye sarı renk verir ve titrasyonun takibi mümkün olur.

Diğer bir indikatör türü indirgenme yükseltgenme tepkimesi veren renkli organik maddelerdir. Böyle bir indikatörü In ile gösterirsek indikatörün indirgenme tepkimesi aşağıdaki gibi verilir.



Buna göre Nernst eşitliğini yazalım

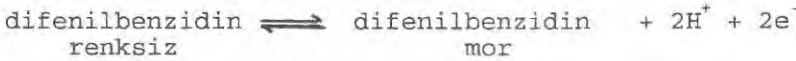
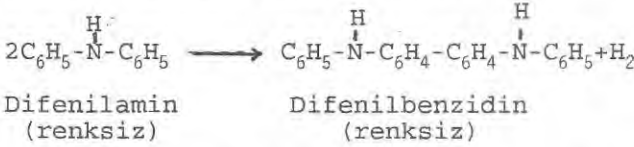
$$E_{In} = E_{In}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[In_{\text{ind}}]}{[In_{\text{yük}}]}$$

Bilindiği gibi bir indikatörün renk değişimini farkedebilmek için iki ayrı türün derişimleri arasındaki oranın 10 veya 1/10 arasında olması gerekir. Öyleyse

$$E_{In} = E_{In}^0 - \frac{0,0592}{n} \log 10 = E_{In}^0 - \frac{0,0592}{n}$$

$$E_{In} = E_{In}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{10} = E_{In}^0 + \frac{0,0592}{n}$$

Pratikte yükseltgen türü aşağı yukarı renksiz olduğundan indirgen türünün rengi belirgin olarak görülebilir. İndirgen şeklinin %10'u eşdeğer noktanın belirlenmesi için yeterlidir, özellikle Ce^{4+} titrantının kullanıldığı titrasyonlarda indikatör olarak kullanılır. Çizelgede yer alan diğer bir indikatör olan difenilamin ise indirgenme yükseltgenme titrasyonlarında kullanılan ilk indikatör olması bakımından önemlidir. Bu indikatörle ilgili tepkime aşağıda verilmiştir.



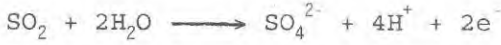
Difenilaminin, difenilbenzidine yükseltgendiği ilk tepkime tek yönlü, ikincisi tersinirdir. Bu indikatör genellikle $Cr_2O_7^{2-}$ 'nin titrant olarak yer aldığı tepkimelerde kullanılır.

İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarında spesifik olarak kullanılan indikatörler de vardır. Bunların en önemlilerinden birisi nişastadır. İyodun tepkimeye girdiği titrasyonlarda kullanılır. Nişasta- I_3^- koyu mavi bir kompleks oluşturur. İyodun indirgen olduğu titrasyonlarda eşdeğer noktaya kadar çözelti renksizdir, iyodun az miktarda fazlası çözeltiye mavi renk verir. Diğer bir spesifik indikatör KSCN dir. Fe^{3+} 'ün titrasyonlarında indikatör olarak kullanılabilir. Eşdeğer nokta kırmızı renkli $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksinin renksizleşmesiyle belirlenebilir.

9.5- İndirgenme Yükseltgenme Titrasyonlarının Uygulamaları

İndirgenme yükseltgenme titrasyonları, inorganik ve organik maddelerin tayininde doğrudan veya dolaylı titrasyon yoluyla geniş çapta kullanılmaktadır. Bir madde, yükseltgenme basamağına göre, bir indirgen veya bir yükseltgen ile titre edilebilir. Böyle bir titrasyonda indirgen veya yükseltgen titrantın seçimi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar yükseltgenme basamağının kararlılığı, ortamdaki olası bozucular, yöntemin hızı ve takibinin uygunluğu, istenilen doğruluk, analiz edilecek örneğin sayısı gibi faktörlerdir. Genellikle örneğin hazırlanması sürecinde analiz edilecek madde birden fazla yükseltgenme basamağına dönüşmüş olabilir. Halbuki bir yükseltgenme basamağında olması gerekir ve analiti, istenen yükseltgenme basamağına dönüştürmek üzere bir başka reaktif sisteme eklenir. Bu eklenen reaktif, analit dışındaki iyonların yükseltgenme basamağını değiştirmemeli ve kullanılmayan kısmı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırabilmelidir. İlave edilen reaktif bir indirgen olabilir, en çok kullanılan indirgenler kükürt dioksit, kalay(II) klorür, hidroksilamin, hidrazin ve aktif metallerdir.

Kükürt dioksitin indirgen etkisi aşağıdaki tepkimeye dayanır.



İndirgenme potansiyeli bakımından gümüşe benzerse de kullanımı daha avantajlıdır, çünkü aşırısı çözeltiyi kaynatarak veya çözeltiden karbondioksit gazı geçirerek uzaklaştırılabilir.

Kalay(II) klorür, indirgen etki gösterdiğinde kendisi Sn^{4+} ya yükseltgenir. Aşırısı HgCl_2 ilavesiyle uzaklaştırılır.



SnCl_2 , tepkime ortamına mümkün olduğu kadar yeterli miktarda eklenmeli, aşırısı uzaklaştırılmalıdır. Bu uzaklaştırma işleminde Civa(II)klorür mümkün olduğunca çabuk eklenmeli, aksi taktirde aşağıda verilen istenmeyen indirgenme tepkimesinin oluşacağı bilinmelidir.



SnCl_2 , aynı zamanda bazı çözeltilerin korunmasında da kullanılır, burada da yine indirgen özelliğinden yararlanır.

Hidrazin aşağıdaki tepkime gereği indirgen olarak kullanılır,



Metaller genellikle toz halinde, granül halinde veya amalgamı halinde kullanılır, En çok kullanılan metaller çinko, kadmiyum, alüminyum, kurşun ve nikeldir, indirgen olarak kullanılan metaller çoğu kez kolon içerisinde sisteme dahil edilir. Gümüşü indirgen olarak kullanan metalik indirgenlere Walden indirgeni de denir. Walden indirgeni, seçimli indirgemeye özelliği nedeniyle geniş çapta kullanılır. İndirgende Ag, genellikle AgCl ile kaplanır, bu nedenle kullanıldığı ortamda asit olarak HCl tercih edilir. Walden indirgeninin kullanıldığı bazı tepkimeler Çizelge 9.5 de verilmiştir. Zn, Cd gibi bazı metaller çok etkin indirgenler olup asitlerle etkilenmelerinde H_2 açığa çıkar. Bu durum indirgen olarak kullanılmalarında istenmeyen bir olaydır, çünkü metalin bir kısmı bu şekilde harcanır. Bu sorunun çözümü için bu tür metaller amalgamları halinde kullanılır. Örneğin çinko metal, Civa (II) klorür ile muamele edilerek çinko amalgamına dönüştürülür.



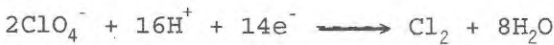
Bu şekilde elde edilen indirgen amalgama, Jones indirgeni denir. Bu da Walden indirgeni gibi geniş çapta kullanılan bir indirgen olup, H_2SO_4 lü ortamda kullanılması bir avantajdır. Jones indirgeninin kullanıldığı bazı tepkimeler Çizelge 9.5 de verilmiştir.

Çizelge 9.5. Walden ve Jones İndirgenlerinin Kullanıldığı Tepkimeler

Yükseltgenmiş tür	Walden indirgeni	Jones indirgeni
	$\text{Ag (k) + Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl (k) + e}^-$	$\text{Zn (Hg) (k) } \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^-$
	İndirgenmiş tür	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}
Cu^{2+}	Cu^+	Cu
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	Cr^{2+}
MnO_4^{2-}	Mn^{2+}	Mn^{2+}
MoO_4^{2-}	MoO_2^+	Mo^{3+}
UO_2^{2+}	U^{4+}	U^{4+} veya U^{3+}
TiO^{2+}	-	Ti^{3+}
Ce^{4+}	Ce^{3+}	Ce^{3+}
Ag^+	-	Ag
Cr^{3+}	-	Cr^{2+}
V(OH)_4^+	VO^{2+}	V^{2+}

Analiz çözeltisini hazırlamada kullanılan reaktif bir yükseltgen de olabilir. En çok kullanılan yükseltgenler perklorik asit, persülfat, periyodat, sodyum bizmutat, permanganat, kurşun(IV) oksit, hidrojen peroksit, ozon, nitrik asit ve halojenlerdir.

Perklorik asit sıcak ve derişik halde iken en kuvvetli yükseltgenlerden biridir. Yükseltgeme etkisi aşağıdaki tepkimeye dayanır.



Perklorik asit ortamdaki organik maddelerle şiddetli tepkime verdiğiinden kullanıldığı ortamda organik maddenin bulunmaması gerekir. Perklorik asitin etkisi ile çözeltide Cl_2 oluşur ve bunun, çözeltinin kaynatılması yoluyla ortamdan uzaklaştırılması mümkündür.

Persülfat, potasyum veya amonyum persülfat halinde sisteme eklenir. Kuvvetli bir yükseltgendir, ancak tepkimesi yavaş olduğundan az miktarda gümüş iyonu eklenerek tepkimenin

katalizlenmesi gerekir.



Persülfatın aşırısı çözelti kaynatıldığında aşağıdaki tepkimeler gereği bozunur ve ortamdaki uzaklaştırılabilir.



Periyodat, potasyum periyodat halinde ortama eklenir, derişik asidik ortamda aşağıdaki tepkime gereği IO_3^- ye indirgenir. Aşırısı Hg^{2+} ile çöktürülür.



Sodyum bizmutat, suda çözünmez, yükseltgen etkisi aşağıdaki tepkime nedeniyledir.

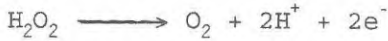
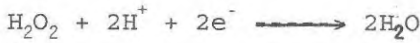


Yükseltgenin aşırısı süzme yoluyla ortamdaki uzaklaştırılır, ancak sodyum bizmutatın kullanılabilmesi için ortamda klorür iyonunun bulunmaması gerekir.

Kurşun (IV) oksitin etkisi sodyum bizmutata benzer. Aşağıdaki indirgenme tepkimesi dolayısıyla yükseltgen olarak etki eder.



Hidrojen peroksit, hem asidik hem de bazik ortamda yükseltgen olarak etki edebilir. Diğer taraftan H_2O_2 , indirgen olarak da etki edebilir.



Aynı anda hem indirgenme hem de yükseltgenme söz konusu olduğundan bu iki tepkimeyi birlikte düşünmemizde yarar vardır.



Bu toplam tepkime çok az miktarda nikel, iyot, platin gibi maddelerin katalizör etkisiyle olabilir ve tepkime, peroksitin fazlasının uzaklaştırılmasında da kullanılır.

Ozon, organik bileşikler için uygun bir reaktiftir, ozon yükseltgen olarak etki ettiğinde kendisi oksijene dönüşür, dolayısıyla çözeltiye herhangi bir yabancı iyon girmez, kolaylıkla da uzaklaştırılır.

Nitrik asit, karşısındaki indirgenin gücüne, derişimine ve sıcaklığa göre çeşitli tepkime ürünleri verir (NO₂, NO, N₂O). Aşırısı, HCl eklenip çözeltinin buharlaştırılması yoluyla, uzaklaştırılır.

Halojenlerden klor ve brom, yükseltgen reaktif olarak kullanılır, aşırısı asidik çözeltide kaynatma yoluyla uzaklaştırılır.

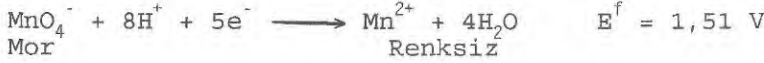
Önemli bir yükseltgen olan permanganat sadece ön işlem için değil, gerçek bir titrant olarak kullanıldığından bundan sonraki bölümde daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

9.5.1- Potasyum permanganat çözeltisiyle yapılan titrasyonlar

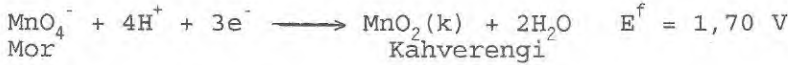
Potasyum permanganat önemli yükseltgen titrantlardan biridir, dışardan bir indikatör eklenmesine gerek olmadan az miktardaki aşırısının verdiği pembe renkle veya rengin kaybolması yoluyla eşdeğer noktanın kolaylıkla belirlenmesine imkan tanır. Ayrıca ucuz ve kolaylıkla temin edilebilmesi de çok fazla kullanılmasını sağlar. Ancak, dayanıklı olmaması, bazı iyonları özellikle klorürü yükseltmesi dezavantaj olarak görülebilir.

MnO₄⁻, ortama bağlı olarak çeşitli yükseltgenme basamaklarına indirgenir. İndirgenmede çözelti pH sinin rolü büyüktür. Bu tepkimeleri aşağıdaki şekilde göstermek mümkündür.

I) Kuvvetli asidik ortamda (0,1 M sülfirik asit veya daha derişik asidik ortamlar)



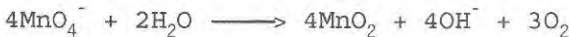
II) Zayıf asidik veya nötral ortamlarda (pH ≥ 4)



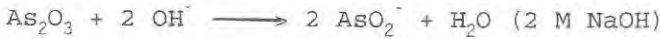
III) Kuvvetli bazik ortamlarda (1 M NaOH ve daha derişik bazik ortamlar)



Permanganat nötral ortamda yavaş, asidik ortamda ise daha hızlı olarak bozunabilir.

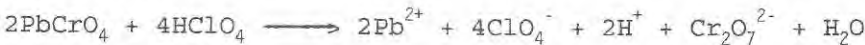


Bu yüzden titrant olarak kullanılması için çözeltisi uygun koşullarda hazırlandıktan sonra süzülür ve koyu renk şişelerde ve karanlıkta korumaya alınır. Çünkü ışık MnO_2 oluşumunu katalizler. Uzun süre kullanılmadan muhafaza edildiğinde ise kullanımdan önce süzülmesi ve tekrar standardize edilmelidir. Standardizasyon için $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $Na_2C_2O_4$, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; As_2O_3 ve bazen elektrolitik Fe tel (%99,99) kullanılabilir. Okzalatlardan ve demirle olan standardizasyon asidik ortamda yapılır. Arsenik(III) oksitle ayar da ise bileşik önce bazda çözülür, daha sonra asidik ortamda permanganatla titre edilir. İlgili tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Bir çok analitin asitli ortamda permanganatla doğrudan titrasyonu mümkündür. Bunlara örnek olarak antimon, arsenik, molibden, volfram, uranyum, titan, kalay, oksalik asit, hidrojen peroksit ve demir tayinleri verilebilir. Doğrudan titrasyonlardan önce çoğu kez çözeltiyi indirgen veya yükseltgen reaktifler eklenerek ortam uygun hale dönüştürülür. Örneğin, çözeltideki demir tayini için, genellikle ya Zimmerman yöntemi veya Jones indirgeni yöntemi uygulanarak çözelti titrasyona hazırlanır. Zimmerman yönteminde ortama Zimmerman reaktifi eklenir. Bu reaktif Mn^{2+} , H_3PO_4 , H_2SO_4 içeren bir çözeltidir. Mn^{2+} , MnO_4^-/Mn^{2+} sisteminin potansiyelini düşürür, böylece çözeltide bulunan Cl^- nin yükseltgenmesi önlenir. H_3PO_4 , ortamdaki Fe^{3+} ile kompleks girerek Fe^{3+}/Fe^{2+} sisteminin potansiyelini düşürür, böylece indirgeme yükseltgeme tepkimesinin sadece Fe^{2+} ile MnO_4^- arasında olması sağlanmış olur. Jones indirgeni de aynı sonucu sağlar.

Birçok madde permanganatla dolaylı yoldan titre edilebilir. Bu gruba giren maddelerden asidik ortamda titre edilenler az çözünen kromatlar, az çözünen okzalatlardan, az çözünen fosfatlar ve bazı oksitlerdir. Az çözünen kromatlar ve okzalatlardan, titrasyondan önce çöktürülür, süzülür, iyice yıkanır. Çökelek $HClO_4$ veya H_2SO_4 de çözülür. Çözeltide katyona eşdeğer okzalatlardan permanganatla titre edilir. Bikromatlar ise ortama önce demir(II) sülfat eklenerek indirgenir ve sonra Fe^{2+} nin fazlası permanganat ile titre edilerek tayin edilir.





Az çözünen fosfatlar HNO_3 lü ortamda amonyum molibdatla, amonyum fosfomolibdat, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, halinde çöktürülür, süzülür, iyice yıkanan çökelek amonyakta çözülür, Jones indirgeninde Mo^{6+} , Mo^{3+} e indirgenir, indirgenmiş olan tür, Mo^{3+} , MnO_4^- ile titre edilir.



MnO_2 , Mn_3O_4 , PbO_2 , Pb_3O_4 gibi oksitler, H_2SO_4 veya HClO_4 ile asilendirildikten sonra ortama aşırı Fe(II) sülfat, sodyum okzalal veya sodyum arsenit eklenir, indirgenin fazlası permanganat ile geri titre edilir.



Dolaylı titrasyonun uygulandığı bazı maddelerin analizinde titrasyon bazik ortamda yapılır. Bunlara SO_3^{2-} , Mn^{2+} , S^{2-} , I^- ve CN^- gibi iyonların analizi örnek olarak verilebilir.

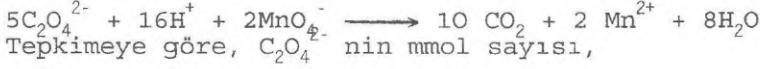


MnO_4^- , kuvvetli bazik ortamda organik maddeleri titre etmekte de kullanılabilir. Bu tür titrasyonlarda MnO_4^- , daha önce de belirtildiği gibi yeşil renkli MnO_4^- ye indirgenir, MnO_4^- , Ba^{2+} ile bazik ortamda yeşil renkli BaMnO_4 verir, bu da sözülerek ortamdan rahatlıkla uzaklaştırılabilir. Bu tür titrasyonlar dolaylı titrasyon şeklinde yapılır. Titrasyonda önce ortama fazlaca BaCl_2 ve gerekenin iki katı kadar MnO_4^- eklenir. Tepkimeyi hızlandırmak için bir katalizör, örneğin Ni kullanılır. Organik asitler, aldehitler, aminler ve doymamış organik bileşikler tayin edilirler.

ÖRNEK 9.1-

0,4181g Mg^{2+} içeren örnek suda çözülüyor, Mg^{2+} , MgC_2O_4 halinde çöktürülüyor. Çökelek süzülüyor, yıkanıyor ve asitte çözülüyor. Çözelti KMnO_4 ile titre ediliyor. Titrasyonda 21,4 mL 0,0148 M KMnO_4 kullanıldığına göre örnekte Mg^{2+} yüzdesi nedir? Mg^{2+} (24,3)

Çözüm:



$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ (mmol)} = \frac{\text{MnO}_4^- \text{ (mmol)}}{2} \times 5 = \frac{21,4 \times 0,0148 \times 5}{2} = 0,792 \text{ mmol}$$

$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ mmol} = \text{Mg}^{2+} \text{ mmol} = 0,792 \text{ mmol}$$

$$\frac{0,792 \times 10^{-3} \times 24,3}{0,4181} \times 100 = \%4,60$$

ÖRNEK 9.2-

50 mL MoO_4^{2-} çözeltisi Jones indirgeninden geçiriliyor ve Mo^{3+} e indirgeniyor. Çözelti 0,1066 M KMnO_4 ile titre ediliyor ve 16,45 mL harcanıyor. Tanık deneyde 0,10 mL titrant harcandığına göre çözeltide MoO_4^{2-} nin derişimi nedir.



$$16,45 - 0,10 = 16,35 \text{ mL } \text{KMnO}_4$$

harcanır.

$$\text{mmol } \text{Mo}^{3+} = \frac{16,35 \times 0,1066}{3} \times 5 = 0,29 \text{ mmol}$$

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = \frac{0,29}{50,0} = 0,0058 \text{ M}$$

9.5.2- Potasyum bikromat çözeltisiyle yapılan titrasyonlar

Bikromat iyonu, permanganata göre daha zayıf bir yükseltgen olmakla beraber daha dayanıklı olması, kolaylıkla temin edilebilmesi, genellikle çözeltide safsızlık olarak bulunan klorürü yükseltgememesi nedeniyle çok kullanılan bir titranttır. Titrasyonlarda kuvvetli asidik ortamda Cr^{3+} ya indirgenir.



Bikromat ile yapılan titrasyonlarda hem bikromat hem de indirgen şekli Cr^{3+} renkli olduğundan eşdeğer noktanın belirlenmesi için başka bir indikatörün kullanılmasına gerek vardır. Bu amaçla difenilamin, sodyum difenilamin sülfonat, difenilbenzidin sülfonik asit gibi indirgenme yükseltgenme indikatörleri kullanılabilir. Bu gibi eşdeğer noktanın tespiti özellikle Pt elektrot kullanılarak potansiyometrik yolla da yapılabilir.

MnO_4^- ile titre edilebilen maddelerin çoğu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile de titre edilebilir, ancak H_2O_2 , NO_2^- gibi zayıf indirgenler $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile de titre edilemez. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltisi, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ den hazırlanabilir. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çok saf olarak bulunabilir veya yeniden kristallendirme yoluyla saflandırılabilir. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltisinin standardizasyonu gerekirse, primer standart olarak demir amonyum sülfat heksahidrat (Mohr tuzu), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, demir sülfat heptahidrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ve elektrolitik demir tel kullanılır. Ayrıca standart $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ çözeltisiyle de standardize edilebilir. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pratikte en çok Fe^{2+} iyonunun tayininde kullanılır, işlem doğrudan titrasyon şeklinde yapılır. Ayrıca, dolaylı olarak Fe^{2+} yi Fe^{3+} ya yükseltgeyen yükseltgenlerin tayininde de kullanılır. Bunun için analiz edilecek örneğe Fe^{2+} nin fazlası eklenir, aşırı Fe^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile geri titre edilir. MnO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve organik peroksitler de bu şekilde tayin edilebilir.

ÖRNEK 9.3-

Bir kromit filizinden alınan 0,3700 gram örnek yeteri kadar Na_2O_2 ile eritiş yapıyor. Gerekli işlemlerden sonra çözelti asitlendiriliyor ve çözeltiye 0,100 M FeSO_4 çözeltisinden 50 mL ekleniyor, fazlası $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltisiyle geri titre ediliyor. Geri titrasyonda 5 ml 0,0500 M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kullanılıyor. Buna göre filizdeki krom yüzdesi nedir? $\text{Cr}(52,0)$.

Çözüm:



$$\text{Eklenen } \text{Fe}^{2+}: 50 \times 0,100 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{Kullanılan } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: 5 \times 0,0500 = 0,25 \text{ mmol}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ ile tepkimeye giren } \text{Fe}^{2+}: 0,25 \times 6 = 1,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Örnekteki } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ için kullanılan } \text{Fe}^{2+}: 5 - 1,5 = 3,5 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltideki } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: \frac{3,5}{6} = 0,583 \text{ mmol}$$

$$\text{Çözeltideki Cr}^{3+} : \frac{3,5}{6} \times 2 = 1,167 \text{ mmol}$$

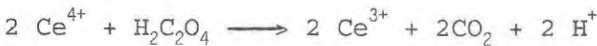
$$\frac{1,167 \times 10^{-3} \times 52}{0,3700} \times 100 = \%16,4$$

9.5.3- Seryum (IV) çözeltisiyle yapılan titrasyonlar

İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarında çok kullanılan titrantlardan biri de seryum (IV) çözeltisidir. Seryum(IV) çözeltisinin MnO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltilerinden daha üstün olan yönleri vardır. Bunlar, Ce^{4+} ün klorür ile tepkimesinin yavaşlığı, yüksek sıcaklıklarda bile uzun süre dayanıklı olması ve titrasyonda renksiz Ce^{3+} ya dönüşmesi nedeniyle eşdeğer noktanın belirlenmesindeki kolaylıktır. Ancak pahalı olması, kolaylıkla hidroliz olması ve kompleks iyonlar oluşturması istenmeyen özellikleridir. Ce^{4+} , ortamın asidinin türüne ve derişimine göre farklı yükseltgenme potansiyellerine sahiptir. Buna örnek değerler aşağıda verilmiştir.

1 M HClO_4	1,70 V
8 M HClO_4	1,87 V
1 M HNO_3	1,61 V
8 M HNO_3	1,56 V
1 M H_2SO_4	1,44 V
8 M H_2SO_4	1,44 V
1 M HCl	1,28 V

Ce^{4+} titrasyonlarında eşdeğer nokta, bir damla fazla sarı renkli Ce^{4+} çözeltisiyle anlaşılabilirse de sodyum difenilamin sülfonat gibi bir indirgenme yükseltgenme indikatörü de eşdeğer noktanın belirlenmesinde kullanılabilir. Ce^{4+} ün primer standard çözeltisi $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ veya $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ kullanılarak hazırlanabilir, bu şekilde hazırlanırsa ayarlamaya gerek yoktur. Primer standardından hazırlanmayan çözeltilerin standardizasyonu için As_2O_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ veya elektrolitik demir kullanılabilir, titrasyon asitli ortamda yapılır.

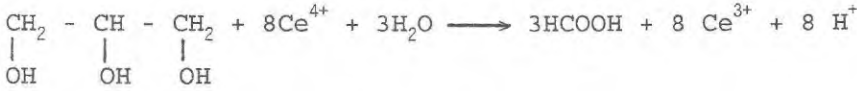


Ce⁴⁺ çözeltisi kolaylıkla hidroliz olduğundan H₂SO₄ ile asitlendirilir, asitlendirme HNO₃ veya HClO₄ ile de yapılabilir, ancak özellikle HClO₄ ile asitlendirilen çözeltiler ışığa karşı duyarlı olup ışıkta aktif Ce⁴⁺ oluşur, bu ise suyla tepkimeye girerek ortamda O₂ veya H₂O₂ oluşturur.

Bu nedenle Ce⁴⁺ çözeltileri genellikle renkli şişelerde ışıktan uzakta muhafaza edilir. Ce⁴⁺ ile hem inorganik hem de organik maddeler tayin edilebilir. Tayinde doğrudan yada dolaylı titrasyon mümkündür. Özellikle K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Ag⁺ gibi +1 yükseltgenme basamağında olan ve B(C₆H₅)₄⁻ ile çöken kationlar analiz edilebilir. Bu tayinlerde kasyon sulu ortamda tetrafenilbor ile çöktürülüp süzülür, iyice yıkandıktan sonra kuvvetli asidik ortamda Ce⁴⁺ ile titre edilir. Böyle bir titrasyon tepkimesi hipotetik olarak aşağıda verilmiştir.



Ayrıca organik bileşiklerin bir çoğunu da Ce⁴⁺ ile titre etmek mümkündür. Bunun için analizlenecek organik madde çözeltisine 4M HClO₄ ve Ce⁴⁺ çözeltisi eklenir, tepkimenin tamamlanmasından sonra (oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat), Ce⁴⁺ ün fazlası FeSO₄ ile geri titre edilir.



sarı

renksiz

ÖRNEK 9.4-

100 mg gliserin çözeltisindeki gliserin miktarının tayininde 4M HClO₄ lü ortama 0,0100 M Ce⁴⁺ çözeltisinden 90,0 mL ekleniyor. 60°C da 15 dakika bekleniyor. Ce⁴⁺ ün aşırısı 0,0500 M Fe²⁺ çözeltisiyle titre ediliyor ve 20,0 mL titrant harcanıyor. Buna göre çözeltideki gliserinin ağırlık yüzdesi nedir? C₃H₈O₃ (92,1).

Çözüm:

Eklenen Ce⁴⁺: 0,100 x 90 = 9 mmol

Kullanılan Fe²⁺: 0,0500 x 20 = 1 mmol

Tepkimeye giren Ce⁴⁺: 9 - 1 = 8 mmol

Tepkimeye giren gliserin: $\frac{8}{8} = 1$ mmol

% Gliserin = $\frac{1 \cdot 10^{-3} \times 92,1}{0,100} \cdot 100 = \% 92,1$

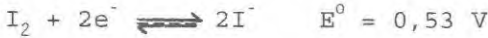
9.5.4. İyot çözeltisiyle yapılan titrasyonlar

İyot ve iyodürle ilgili tepkimeler, indirgenme yükseltgenme titrasyonlarında önemli bir yer tutar. Bu tür titrasyonlarda eğer iyot kullanarak bir yükseltgen yapıyorsa dolayısıyla işlemde iyodür oluşuyorsa yöntem, genellikle iyodometri denir. Titrasyonda analiz edilen çözeltiye I^- nin aşırısı eklenerek bir indirgenme olayı gerçekleştiriliyor ve I^- , I_2 ye yükseltgeniyorsa yöntemin adı iyodimetridir. Bilindiği gibi molekül halinde iyot, suda çok az çözünür, dolayısıyla titrasyonda hatalara neden olabilir. Bunu önlemek ve çözünürlüğü artırmak için iyotla ilgili titrasyonlarda ortama bol miktarda I^- (KI olarak) eklenir. I_2 ile I^- arasında bir kompleksleşme söz konusudur.



I_2 ile yapılan titrasyonlarda aslında titrant iyot olmayıp I_3^- dir, ancak tepkimelerde I_2 nin kullanımı öngörülür.

İyot, orta kuvvette bir yükseltgendir. İndirgenmesi ile ilgili potansiyel aşağıda verilmiştir.



İyot, zayıf bir yükseltgen olduğu gibi iyodür de zayıf bir indirgendir, dolayısıyla I_2/I^- sistemi hem yükseltgen hem de indirgen olarak kullanılabilir. I_2 çözeltisi, As_2O_3 veya $Na_2S_2O_3$ ile standardize edilir. Titrasyon tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



Eşdeğer nokta spesifik bir indikatör, özellikle nişasta indikatörü kullanılarak tayin edilir. Nişasta çözeltisi az miktardaki iyot ile mavi renkli bir kompleks yapar. Titrasyona, eklenen nişastanın iyotla oluşturduğu mavi rengin yokolmasına kadar devam edilir. İyodun yükseltgen olarak kullanıldığı analiz yöntemlerinin en önemlilerinden birisi Karl-Fischer yöntemidir. Bu yöntem, çeşitli maddelerdeki su miktarının tayininde kullanılır. Bunun için iyot, SO_2 ve piridin çözeltisi (Karl-Fischer çözeltisi), analitin saf metanoldeki çözeltisiyle muamele edilir. SO_2 ve piridin aşırı olmalıdır. Burada tepkime



dür. Tepkime ürünleri renksizdir. Karl Fischer çözeltisi kararlı değildir. Bu nedenle her kullanımdan önce standardize edilmesi gerekir.

İyodometrinin kullanıldığı bazı analizlere örnek olarak SO_3^{2-} , As^{3+} , Sn^{2+} , N_2H_4 , H_2S tayinleri verilebilir.

İyodun indirgen olarak kullanıldığı titrasyonlarda (iyodimetri) analit çözeltisine KI eklenir, oluşan I_2 standard $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilir. İndikatör olarak yine nişasta çözeltisi kullanılır. Ancak nişasta çözeltisi titrasyonun sonuna doğru yani çözeltide az miktarda kalan I_2 nin açık sarı rengi görüldüğünde eklenir, renk koyu mavi olur, titrasyon renksizliğe kadar sürdürülür. Sodyum tiyosülfat çözeltisi $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ dan hazırlanır. Standardizasyonu KIO_3 veya $KBrO_3$ ile H_2SO_4 içeren ortamda yapılır. Duyarlı olarak tartılan tuz suda çözülür ve H_2SO_4 ile asitlendirilir; aşırı miktarda KI eklenir. Çözeltide oluşan tepkimeler

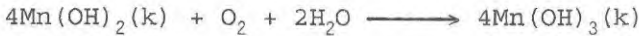


veya



dur. Tepkimede oluşan I_2 , $Na_2S_2O_3$ çözeltisiyle titre edilir. Nişasta çözeltisi indikatör kullanılır. İyodimetri ile yapılan titrasyonlara örnek olarak AsO_4^{3-} , Cu^{2+} , Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$, NO_2 nin titrasyonları verilebilir.

İyodimetrisinin önemli uygulama alanlarından biri Winkler yöntemi ile suda çözünmüş oksijen miktarının bulunmasıdır. Bu yöntemde örneğe önce aşırı miktarda Mn^{2+} ile NaI ve NaOH çözeltileri eklenir. Oluşan $Mn(OH)_2$, örnekteki O_2 ile tepkimeye girerek kahverengi $Mn(OH)_3$ ü oluşturur.



Çözelti asidik hale getirildiğinde $Mn(OH)_3$, I^- yi I_2 ye yükseltir.



Açığa çıkan I_2 , $S_2O_3^{2-}$ ile titre edilir.



ÖRNEK 9.5-

0,6140 g $CuSO_4$, 100 mL suda çözülüyor, çözelti H_2SO_4 ile

asitlendiriliyor ve aşırı miktarda KI ekleniyor. Açığa çıkan I_2 , 10,4 mL 0,1007 M $Na_2S_2O_3$ ile nişasta indikatörü kullanılarak titre ediliyor. Örnekteki Cu nun yüzdesi nedir? Cu(63,54).

Çözüm:

Cu^{2+} ile I^- arasındaki tepkime



ve titrasyon tepkimesi



dir. Görüldüğü gibi 2 mol Cu^{2+} için 2 mol $S_2O_3^{2-}$ yani 1 mol Cu^{2+} için 1 mol $S_2O_3^{2-}$ gereklidir.

$$\%Cu = \frac{10,4 \times 0,1007 \times 10^{-3} \times 63,54}{0,6140} \times 100 = \%10,83$$

ÖRNEK 9.6-

Bir iyotlu potasyum iyodür çözeltisinin 25,0 mL si 21,9 mL 0,0527 M $Na_2S_2O_3$ ile titre ediliyor. Diğer taraftan 36,2 mL örnek alınarak HCl ile asitlendiriliyor ve bu örnekteki I_2 ve I^- nin titrasyonu için 30,1 mL 0,0479 M KIO_3 kullanılıyor (tepkimede ICl_2^- oluşuyor). Buna göre örnekteki I_2 ve KI nin ağırlık/hacim yüzdeleri ne olur?

Çözüm:

I_2 ile $S_2O_3^{2-}$ arasındaki tepkime

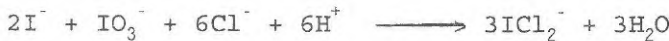
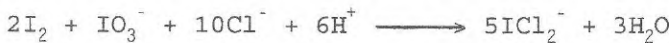


dir. Buna göre

$$I_2 : \frac{21,9 \times 0,0527}{2} \text{ mmol}$$

$$1 \text{ mL çözeltideki } I_2 : \frac{21,9 \times 0,0527}{2 \times 25} = 0,0231 \text{ mmol}$$

I_2 ile I^- nin IO_3^- ile tepkimeleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Buna göre

$$\text{mL çözelti başına kullanılan KIO}_3 : \frac{30,1 \times 0,0479}{36,2} = 0,0398 \text{ mmol}$$

Çözeltideki I_2 nin mmol sayısı 0,0231 olduğuna göre;

$$\text{Tepkimeye giren IO}_3^- : 0,0231 \times 1/2 = 0,01155 \text{ mmol.}$$

$$\text{KI ile tepkimeye giren IO}_3^- : 0,0398 - 0,01155 = 0,02825 \text{ mmol}$$

$$\text{KI: } (0,0398 - 0,01155) \times 2 = 0,0565 \text{ mmol}$$

Bu sonuçlara göre yüzdeleri bulalım.

$$\% \text{ (w/v) KI} = 0,0565 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 166,01 \text{ g/mol} \times 100 \text{ mL} = \%0,938$$

$$\% \text{ (w/v) I}_2 = 0,0231 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 253,80 \text{ g/mol} \times 100 \text{ mL} = \%0,586$$

PROBLEMLER

- 9.1. Kan serumundaki Ca^{2+} tayini için bir serum örneğinden 5,00 mL alınıp içindeki Ca^{2+} , CaC_2O_4 halinde çöktürülüyor. Çökelek süzülüp asitle çözülüyor ve ısıtılarak 0,00100 M KMnO_4 ile titre ediliyor. 4,94 mL KMnO_4 kullanıldığına göre örnekteki Ca derişimi nedir?
- 9.2. Verilen bir KMnO_4 çözeltisinin 1,00 mL sinin 0,125 g Fe^{2+} ile; $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisinin 1,00 mL sinin ise 0,175 mL KMnO_4 çözeltisi ile tepkimeye girdiği bilinmektedir. Buna göre 0,200 M NaOH çözeltisinin kaç mL si 1,00 mL $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile tam olarak tepkimeye girer? (bileşikteki bütün protonların titre edildiğini düşününüz. Fe(55,85))
- 9.3. Selenyum tayini için 10,0 g toprak örneği destile ediliyor ve selenyum bromür bileşiği haline dönüştürülüyor, bu suda hidroliz olarak SeO_3^{2-} veriyor. SeO_3^{2-} iyodometrik olarak tayin ediliyor ve titrasyonda 4,5 mL $1,00 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi kullanıldığına göre topraktaki Se nin yüzdesi nedir?
- 9.4. 20,00 mL 0,0320 M Cr(III) çözeltisindeki Cr^{3+} yı $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ye yükseltgemek için kaç gram amonyumperoksidisülfat gerekir? $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (228,2)
- 9.5. 0,4022 g filiz örneği çözülüyor ve içindeki demir Jones indirgeni ile Fe^{2+} haline dönüştürülüyor ve 37,98 mL 0,01944 M KMnO_4 çözeltisi ile titre ediliyor. Analiz sonucunu $\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirtiniz.
- 9.6. 0,9974 g filizdeki Sb^{3+} nin titrasyonu için 38,22 mL 0,04135 M I_2 çözeltisi kullanılmıştır. Buna göre filizdeki antimon miktarını $\% \text{Sb}_2\text{S}_3$ olarak bulunuz. Sb_2S_3 (339,69)
- 9.7. Bir çamaşır suyu (NaOCl) örneğinin 25,00 mL si 500 mL ye seyreltiliyor. Buradan alınan 20,00 mL çözeltiye aşırı miktarda KI ekleniyor ve açığa çıkan I_2 , 34,50 mL 0,0409 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre ediliyor. Buna göre örnekte NaOCl nin hacimde ağırlıkça yüzdesi nedir? NaOCl (74,44)
- 9.8. 0,6465 g ağartıcı, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, asitte çözülüyor ve aşırı miktarda KI ile muamele ediliyor. Açığa çıkan iyot 36,92 mL 0,06608 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edildiğine göre ağartıcı tozdaki $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ nin ağırlıkça yüzdesi nedir? $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (143,0)
- 9.9. 0,683 g demir minerali asitle çözülüyor. Fe^{2+} , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyonda 38,5 mL 0,161 M titrant harcandığına göre demir yüzdesi nedir? Fe(55,85)

- 9.10. Limonitte (bir demir minerali) demir tayininde 0,5166 g mineral, asitte çözülüyor ve Fe^{2+} , 42,96 mL 0,0213 M $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ile titre ediliyor. Limonitteki demir yüzdesi nedir? Fe(55,85)
- 9.11. 0,4001 g kromit filizi peroksidisülfatla muamele edilerek Cr^{3+} , Cr^{6+} ya yükseltgeniyor. Peroksidisülfatın aşırısı çözelti kaynatılarak uzaklaştırılıyor. Soğutulmuş çözelti 50,0 mL 0,1296 M Fe^{2+} ile muamele ediliyor. Fe^{2+} nin aşırısı 3,36 mL 0,08771 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ile titre ediliyor. Buna göre kromit filizindeki $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ yüzdesi nedir? $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (223,9)
- 9.12. Bir çalışma ortamındaki havanın SO_2 içeriğini belirlemek için hava, 3,20 L/dakika hızla 50,0 mL 0,0108 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ çözeltisinden geçiriliyor. Çözeltide oluşan tepkime aşağıda verildiği gibidir.



Hava 75,00 dakika geçirildikten sonra Ce^{4+} nın fazlası 13,95 mL 0,0376 M Fe^{2+} ile titre ediliyor. Havadaki SO_2 nin derişimini ppm olarak veriniz (Havanın yoğunluğu $1,2 \cdot 10^{-3}$ g/mL olarak alınacaktır).

- 9.13. Bir çözeltideki Fe^{2+} nin, Br_2 çözeltisiyle titrasyonunda eşdeğer noktada potansiyeli hesaplamak için gerekli bağıntıyı çıkarınız.



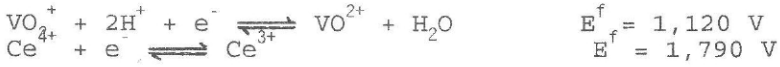
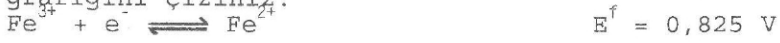
- 9.14. 50,0 mL 0,100 M Cr^{2+} , 0,100 M Fe^{3+} ile titre edildiğinde 25,0; 49,9; 50,0; 50,1 ve 60,0 mL Fe^{3+} ilavelerinde potansiyel nedir?
- 9.15. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nin Fe^{2+} ile titrasyonunda tepkime aşağıda verildiği gibidir.



Eşdeğer noktada potansiyeli veren bağıntıyı çıkarınız.

- 9.16. 0,20 M Fe^{2+} ve 0,20 M Ce^{4+} çözeltilerinin 10 ar mL leri karıştırıldığında potansiyel nedir?

9.17. 20,0 mL Fe^{2+} (0,100 M) ve VO^{2+} (0,100 M) Ce^{4+} ile 8M HClO_4 ortamında titre ediliyor. 5,0; 20,0; 25,0; 40,0 ve 45,0 mL Ce^{4+} ilavelerinde potansiyeli hesaplayınız ve titrasyon grafiğini çizin.



BÖLÜM.10

ANALİTİK VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bir kimyasal analiz sonucunun tam olarak doğru olduğunu, belirsizlik içermediğini düşünmeğe imkan yoktur. Analitik veriler değerlendirilirken amaç, belirsizliği en aza veya kabul edilebilir düzeye indirmek ve belirsizliğin miktarını kabul edilebilir bir doğrulukla tahmin edebilmektir. Analitik verilerde belirsizliğin bulunduğunu bir örnekle açıklayalım. İçinde tam olarak 20,0 ppm Fe^{3+} bulunan bir standart çözeltiden alınan eşit hacimdeki 6 çözeltide Fe^{3+} , SCN^- ile kırmızı renkli $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksi oluşturularak analiz ediliyor ve 19,5; 19,3; 19,4; 19,8 ve 20,1 ppm değerleri elde ediliyor. Analizcinin dikkat ve becerisine, kullanılan malzemelerin duyarlılığına, laboratuvar koşullarına ve daha pek çok nedene bağlı olarak, değerler 19,3 ile 20,1 arasında değişmektedir ve ortalama değer 19,6 olarak bulunur.

Bir kimyasal analizde elde edilen analiz sonuçlarının değerlendirilmesi önemli bir işlemdir. Herhangi bir analizde genellikle birden fazla değer elde edilir ve değerler yukarıda da görüldüğü gibi farklı olur. En iyi değeri bulmak için genelde iki ycl izlenir. Biri ortalama değer \bar{x} bulunması, diğeri orta değer \bar{x} bulunmasıdır. Ortalama değer \bar{x} , analizde alınan sonuçların toplamının analiz sayısına (N) bölünmesi ile elde edilir.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Bir analizde elde edilen sonuçlar büyüklüklerine göre sıraya konduğunda, yapılan analiz sayısına tekse ortaya düşen değere, analiz sayısı çift ise ortada yer alan iki değer ortalamasına orta değer denir.

ÖRNEK 10.1-

Bir su örneğindeki Cu^{2+} analizinde 8,20; 8,18; 8,08 ve 8,14 ppm

değerleri bulunmuştur. Buna göre ortalama değer ve orta değer nedir?

Çözüm:

$$x = \frac{8,20+8,18+8,08+8,14}{4} = 8,15$$

Orta değerini tespiti için verileri büyüklük sırasına koyalım.

8,08 8,14 8,18 8,20

$$\text{Orta değer} = \frac{8,14+8,18}{2} = 8,16$$

İdeal olarak ortalama değerini, orta değer ile aynı olması beklenir, ancak ölçüm sayılarının az olması halinde, burada olduğu gibi, bunlar birbirinin aynı olmazlar.

10.1- Duyarlılık ve Doğruluk

Duyarlılık, aynı yöntemle gerçekleştirilen iki veya daha fazla ölçümün birbirine uygunluğunu belirler. Çeşitli gösterimlerle ifade edilir.

Analiz sonuçlarından herbirinin ortalama değerden ayrılma miktarına, ortalama değerden sapma denir. Ortalama değerden sapma artı(+) veya eksi(-) olabilir, işaret önemli değildir, mutlak değeri kullanılır. Bu sapmanın büyüklüğü ölçüsünde duyarlılık artar. Benzer olarak orta değerden sapma da, her değerini orta değerden ayrılma miktarını gösterir, işaret önemli değildir.

Bir analizde elde edilen sonuçlardan en büyük ile en küçük arasındaki fark yayılma olarak adlandırılır. Yayılmanın büyüklüğü analizini daha duyarlı olduğunu gösterir.

Doğruluk, bulunan ölçüm sonucunun doğru değere veya doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir ve hata olarak ifade edilir. Doğruluk ve duyarlılık terimleri, çoğu kez biri diğeri yerine kullanılan terimlerdir. Ancak yukarıda da belirtildiği gibi aynı anlamı ifade etmezler. Duyarlılığın yüksek olması, analizini mutlaka doğru yapılmış olmasını gerektirmez. Hata, mutlak hata ve bağıl hata olmak üzere iki şekilde belirtilir. Mutlak hata, E, bulunan değer ile doğru değer arasındaki farktır. Bağıl hata, Er, mutlak hatanın doğru değere oranınının 100 ile çarpılması ile bulunur

ve E den daha çok kullanılır.

Bir analizdeki hata, analizin çeşitli aşamalarında yapılan hataların bir toplamıdır. İşlemler esnasında yapılan hataların bazılarının kaynağı bulunabilir. Bunlara kaynağı bulunabilen hatalar denir. Bir kısmının ise kaynağı bulunamaz, bunlara kaynağı bulunmayan hatalar denir.

10.2- Kaynağı Bulunabilen Hatalar

Kaynağı bulunabilen hatalar düzeltilmeleri veya önlenmeleri teorik olarak mümkün olabilen hatalardır, üç ana başlık altında incelenebilir,

Enstrümental hatalar: Kullanılan cihazların yapımlarının varlığı analizde hatalara yol açar. Analitik terazinin duyarlılığının yeterli olmayışı, aletin yapılacak analize uygun şekilde ayarlanamaması, büret, pipet ve balon joje gibi hacim ölçüm kaplarının genellikle gösterdiklerinden biraz farklı hacme sahip olmaları bu tür hatalara örnek olarak verilebilir.

Yöntem hataları: Seçilen yöntem analize uygun olmadığına gözlenen hatalardır. Gravimetri az çözünen maddeyi çöktürerek tartmaya dayanır, ancak en az çözünen bileşikte bile belirgin bir çözünme söz konusudur. Volumetrik analizde yeterince hızlı olmayan bir tepkimeye dayanan bir yöntemin seçilmesi veya uygun olmayan bir indikatörün seçilmesinin yaratacağı hatalar, bunlara örnek olarak verilebilir. Ayrıca gerek çalışılan örnekte ve gerekse reaktifte girişim yaratan safsızlıkların bulunması ve bunların dikkate alınmaması da yöntem hatalarını yaratır.

Analizci hataları: Analizciden gelen hatalar, analizi yapanın tecrübesizliğinden, bilgisizliğinden, dikkatsizliğinden ve fiziki kusurlarından gelen hatalardır. Örneğin aktarılmasında uygun olmayan bir tekniğin kullanılması, ölçüm kaplarının kullanımında sıcaklık etkisinden gelen düzeltmelerin yapılmaması, bir çökeleğin az veya çok yıkanması, kroze ve içeriğinin soğutulmadan tartılması, krozenin sabit tartıma getirilmeden kullanılması, renklerin kısmi renk körlüğü nedeniyle iyi ayırt edilmemesi gibi hatalar bunlara örnek olarak verilebilir.

Kaynağı bulunabilen hataları, sabit hatalar ve orantılı hatalar olmak üzere iki gruba ayırıp incelemekte yarar vardır. Sabit hatalar, analizi yapılan madde miktarına bağlı olmayan hatalardır, örnek miktarı azaldıkça etkisi artar. Tayini yapılacak madde miktarıyla orantılı olarak artan hatalar, orantılı hatalar olarak belirlenir, örnek miktarı arttıkça bağıl hata aynı kalır, mutlak hata değeri artar.

Her analizde hem sabit hem orantılı hata söz konusudur. Bu belirsizlikleri en aza indirmek veya ortadan kaldırmak için gerekli önlemler alınmalıdır.

Büyüklikleri kaynağı bulunamayan hatalardan genellikle daha fazla olmalarına rağmen, kaynağı bulunabilen hataları belirlemek çoğu kez zordur.

10.3- Kaynağı Bulunabilen Hataların Belirlenmesi ve Giderilmesi

Kullanılan cihazdan gelen hatayı belirlemenin en yaygın yolu kalibrasyondur. Genellikle modern cihazlarda bu tür hatalar küçüktür, ancak cihazın aşırı kullanımı veya kötü kullanımı hatayı arttırabilir. Cihazın düzenli aralıklarla kalibre edilmesi pratikte istenir.

Belirlenmesindeki güçlük nedeniyle yöntemden ve analizciden gelen hatalar daha ciddidir. Ancak aşağıdaki yöntemlerle belirlenebilir ve etkisi giderilmeye çalışılır.

Standart örneklerin analizi yöntemi

Bu yöntemde öncelikle çalışılan örnek analiz edilip bileşimi bulunur. Bu bileşim tam doğru olmasa bile doğruya oldukça yakındır. Bileşimi, analizini yaptığımız maddenin bileşiminin hemen aynı olan bir standard madde alınır ve aynı koşullarda analiz edilir. Standard örnek içindekiler ne oranda düşük veya yüksek bulunuyorsa analizi yapılacak örnekten alınan sonuçlar, bulunan oranlarda artırılır veya azaltılır. Standard örneklerin analizi yöntemiyle hem sabit hem de orantılı hatalar belirlenebilir ve giderilebilir. Yöntemin en güç yanı analizi yapılacak maddenin aynı veya yakın benzeri olan standard maddeyi bulabilmektir.

İç standart analizi yöntemi

Bu yöntemde verilen örnek içindeki maddelerden birinin (x maddesi) analizi yapılır ve değeri bulunur. Bundan sonra örnek içine, standard olarak bulunan x maddesinden belirli bir miktarda konur ve analiz tekrarlanır. İkinci analizde bulunan değerin, birinci analizde bulunan değere ilave olarak eklenen standard madde miktarını da kapsamalı gerekir. Eksik veya fazla bulunan değer sadece iç standart olarak eklenen x maddesi ile ilgilidir. Bu miktar, düzeltme miktarı olarak kullanılır ve analizi yapılacak örnekte bulunan x maddesinin değeri buna göre düzeltilir. Hataların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri de bu yöntemdir.

Tanık deney yöntemi

Bu yöntemde analitin bulunmadığı bir örnek hazırlanır ve bu örneğin analizinde, analitin analizindeki aşamalar aynen izlenir. Elde edilen analiz sonucu gerçek tayinde bulunandan çıkarılır. Bu

yöntemle , analizde kullanılan kaplardan ve reaktiflerdeki safsızlıklardan, girişim yapan maddelerden gelen sabit hataların etkisi giderilmeğe çalışılır.

Örnek miktarını değiştirme yöntemi

Yöntemin dayandığı temel, belli bir mutlak hatanın örnek miktarının arttırılmasıyla önemsenmeyecek düzeyde bağıl hataya dönüştürülmesidir. Sabit hataları gidermede kullanılan yöntemlerden biri de bu yöntemdir.

10.4. Kaynağı Bulunamayan Hatalar

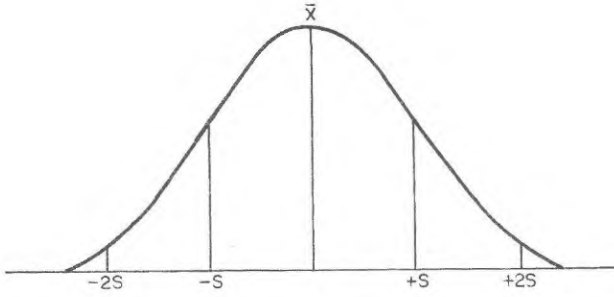
Bu gruptaki hataların bir çok kaynağı vardır ve hangisinin ne oranda etkili olduğu bilinemez. Her analizde bir takım ölçümler yapılır ve her ölçümde tahminler yapmak gerekir. Bu tahminler başlıca volumetrik kaplarda, çözelti veya gaz düzeyinin okunmasında, göstergeli cihazlarda göstergenin yerinin belirlenmesinde, sıcaklık ve basınç ölçerin okunmasında v.b. yapılır. Analiz esnasında ortam sıcaklığının ve nemliliğinin, elektrik voltajının, havagazı basıncının değişmesi gibi etkenler de hata kaynaklarıdır. Bir hata pek çok nedenden kaynaklandığından bu tür hataların kaynağı bulunamaz, tekrarlanabilme olanakları da yoktur. Bu tür hatalar bazı önlemler alınarak azaltılmaya çalışılır, fakat ortadan kaldırılmaları mümkün değildir.

Kaynağı bulunamayan hataların analizi için istatikselsel yöntemin uygulanmasında yarar vardır. İki önemli kabulün yapılması istatistiğin bir analize uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Bu kabullerin biri sonuçların yüksek veya düşük olma olasılığının aynı olması kabulüdür. Diğer bir deyişle ortalama değer daha inanılır bir değerdir (Bu durumun, kaynağı bilinen hatalardan farklı bir durum olduğuna dikkat ediniz). İkinci kabul ise kaynağı bulunamayan hataların daha çok küçük sapmalara neden olmalarıdır.

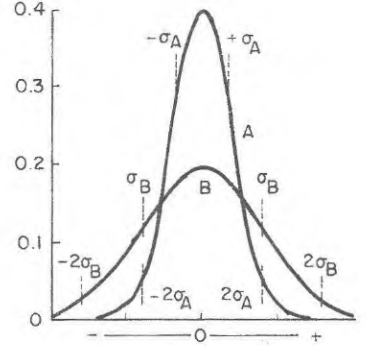
İstatistik analizde, aynı yöntemle yapılmış pek çok sayıda analiz sonucu kullanılarak ortalama değer hesaplanır ve her değer ortalama değerden farkı (f_i) ve tekrarlanma sayısı (H_t) tespit edilir. f_i yatay eksen ve H_t veya yüzdesi dikey eksen de gösterilerek normal hata eğrisi çizilir, Şekil 10.1a.

Kaynağı bulunabilen ve bulunamayan hatalar için çizilen eğriler birbirine benzer. Normal hata eğrisi, küçük hataların tekrarlanma sayısının (veya yüzdesinin), büyük hatalarinkinden daha çok olduğunu ve analiz sonuçlarından doğru değere yakın olanların tekrarlanma olasılığının daha büyük olduğunu gösterir.

Bir analizin iki farklı yöntemle yapıldığını düşünelim ve bunlara ait normal hata eğrilerini çizelim. Bu eğrilerin şekli birbirinden farklı olacaktır. Örneğin bir çözeltinin pH sini ölçmek isteyelim. Analizde pH metre veya indikatör kullanabiliriz. Her iki



a



b

Şekil.10.1 Normal hata egrileri.

hal için de çok sayıda ölçüm yaparak sonuçların normal hata egrilerini çizersek Şekil 10.1bde görülene benzer egriler elde edilir. Aletli yöntem daha iyi bir yöntem olduğundan çözelti pH sinin ölçülmesinde daha küçük hatalar yapılır veya ölçümlerin büyük bir kısmı doğru değere çok yakındır. Eğriler hataların dağılımları yönünden birbirlerine benzerler, yani pozitif ve negatif hataların tekrarlanma olasılıkları aynıdır ve doğru değer etrafında simetriklerdir, ancak egrilerin yayımları farklıdır. Bütün normal hata egrileri aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$Y = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma \sqrt{2\pi}}$$

Burada

- x : analiz veya ölçme sonucu
- μ : pek çok sayıda analizin veya ölçümün ortalaması
- $x-\mu$: herhangi bir değer in ortalama değerden sapması
- y : herhangi bir hatanın tekrarlanma sayısı
- e : doğal logaritma tabanı; 2,718
- σ : standard sapma

dır.

Kaynağı bulunamayan hataların açıklanmasında standard sapma çok önemlidir. Elde edilen çok sayıdaki sonuçtan hesaplanır. σ nın değeri bir normal hata egrisinin genişliğini sınırlar. Hataların %68,3 ü ortalama değerle $\pm\sigma$ aralığında, %95,5 i ortalama

değerlerle $\pm 2\sigma$ aralığında, %99,7 si ortalama değerle $\pm 3\sigma$ aralığında dağılır. Yani herhangi bir sonuç ortalama değerden 3σ kadar sapıyorsa bu değer atılmaz.

Teorik olarak σ aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

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

Bu eşitlik sonsuz sayıda ölçüm yapıldığı ($N \rightarrow \infty$) durumlarda uygulanabilir. Analiz sayısı (N) yeterince fazla ise doğru değer (μ) ile ortalama değer (\bar{x}) birbirine eşit olur. Pratikte μ bilinmez, bu nedenle onun yerine \bar{x} alınır ve sapmalar ($x_i - \bar{x}$) e göre hesaplanır, bu hesaplarda N yerine ($N \leq 30$ dur), $N-1$ (serbestlik derecesi) kullanılır ve standard sapma s aşağıdaki formüllerle bulunur.

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

Standard sapma aşağıdaki eşitlikle de verilebilir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N - 1}}$$

Bu eşitlik hesap makinesi kullanılarak yapılacak hesaplamalar için daha uygundur. Bu eşitliklerle bulunan standard sapma, yapılan her bir ölçümdeki muhtemel hatayı verir. Bir seri deneye ait standard sapma, ortalama standard sapma, $s_{ortalama}$, aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$s_{ortalama} = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$s_{ortalama}$ ya standard hata da denir.

Bağıl standard hata da, BSH, sıklıkla kullanılır. BSH, % veya binde olarak ifade edilir.

$$BSH = \frac{s_{ortalama}}{\bar{x}}$$

ÖRNEK 10.2-

Bir tuz örneğinden dört farklı tartım alınarak analiz

yapılıyor. Örnek tartımları; 29,8 mg , 30,2 mg , 28,6 mg ve 29,7 mg dir. Her bir değer için standard sapma ve ortalama standard sapmayı bulunuz, sonuçları mutlak hata ve bağıl hata olarak ifade ediniz.

Çözüm:

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
29,8	0,2	0,04
30,2	0,6	0,36
28,6	1,0	1,00
29,7	0,1	0,01
118,3	1,9	1,41

$$\bar{x} = \frac{118,3}{4} = 29,6$$

$$s = \frac{1,41}{4-1} = 0,47 \text{ mg (mutlak)}$$

$$\frac{0,47}{29,6} \cdot 100 = \%1,6$$

$$s_{\text{ortalama}} = \frac{0,47}{\sqrt{4}} = 0,24 \text{ mg (mutlak)}$$

$$\frac{0,24}{29,6} \cdot 100 = \%0,8$$

ÖRNEK 10.3-

Bir boksit örneğinin analizinde elde edilen Al_2O_3 yüzdeleri aşağıda verilmiştir. Buna göre ölçümlerin standard sapması nedir?

Çözüm:

x_i (%)	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
36,46	0,06	0,0036
36,42	0,02	0,0004
36,41	0,01	0,0001
36,33	0,07	0,0049
36,38	0,02	0,0004
$\bar{x} = 36,40$		$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,0094$

$$s = \sqrt{\frac{0,0094}{4}} = 0,05$$

Bir yöntemin, bileşimi birbirinden az çok farklı bir çok örneğe uygulanmasında kaynağı bulunamayan hataların bütün ölçüm setleri için aynı olduğu düşünülerek, standard sapma hesaplanabilir, bunun için kullanılacak eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_i - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum_{i=1}^{N_k} (x_i - \bar{x}_k)^2}{N-k}}$$

Burada $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$ her örnek için ortalama değerlerdir.

ÖRNEK 10.4-

Dört ayrı örneğin karbon içeriği aynı yöntemle analiz ediliyor. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi bulunuyor. Yöntemin standard sapması nedir?

Çözüm:

Örnek	C (%)		$(x_1 - \bar{x})$	$(x_1 - \bar{x})^2$
A	5,64	$\bar{x}_A = 5,60$	0,04	0,0016
	5,55		0,05	0,0025
	5,61		0,01	0,0001
				0,0042
B	7,16	$\bar{x}_B = 7,21$	0,05	0,0025
	7,22		0,01	0,0001
	7,26		0,05	0,0025
	7,19		0,02	0,0004
			0,0055	
C	6,59	$\bar{x}_C = 6,57$	0,02	0,0004
	6,61		0,04	0,0016
	6,50		0,07	0,0049
	6,60		0,03	0,0009
	0,56		0,01	0,0001
			0,0079	

D	6,31		0,02	0,0004
	6,33	$\bar{x}_D = 6,33$	0,00	0,0000
	6,29		0,04	0,0016
	6,39		0,06	0,0036
	6,34		0,01	0,0001
				<hr/>
				0,0057

$$s = \sqrt{\frac{0,0042+0,0055+0,0079+0,0057}{17-4}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,0233}{13}} = 0,042$$

10.5- Anlamlı Rakamlar ve Analiz Sonuçlarının Verilmesi

Bir analiz sonucu verilirken sadece en çok güvenilen değer olan ortalama değer veya orta değer verilmez, analizin duyarlılığı da belirtilir. Duyarlık çoğu kez ortalama veya orta değerden sapma, standard sapma veya yayılma olarak ifade edilir. Bunlardan başka, pratikte analiz sonucu yuvarlatılarak da verilebilir. Yuvarlatılma işleminde, sonuç ancak kesinlikle bilinen rakamlarla, kesin olmayan bir rakam bulunduracak şekilde yazılır. Örneğin 10 mg a duyarlı bir terazi ile tartılan bir cismin ağırlığını virgülden sonra üç rakamla vermek hatalıdır. Söz gelimi böyle bir terazide tartılan cismin ağırlığı 25,263 gram olarak verilemez; 25,26 gram olarak verilir. Bu sayıdaki 2,5,2 ve 6 rakamlarına anlamlı rakamlar denir; 2,5,2 rakamları kesin, 6 rakamı ise kesin değildir (belirsizdir). Analiz sonuçlarının verilmesinde de anlamlı rakamlara dikkat etmek gerekir. Bir analizde 61,64; 61,41; 61,55 ve 61,62 değerleri elde edilmiş olsun. Buna göre ortalama değer

$$\bar{x} = \frac{61,64+61,41+61,55+61,62}{4} = 61,555$$

ve standard sapma

$$s = \sqrt{\frac{(0,085)^2 + (0,145)^2 + (0,005)^2 + (0,065)^2}{4-1}} = 0,1039$$

dir. Yukarıda verilen analiz sonuçları hep 4 anlamlı rakamla ve virgülden sonra iki basamakla verilmişlerdir, o halde bunların ortalaması olan sayının da 4 anlamlı rakamı ve virgülden sonra iki basamağının bulunması gerekir.

Buna göre

ortalama değer : $x = 61,56$ (yuvarlatılmış değer)
ortalama sapma : $s = 0,10$

dır. Sonuç ortalama değer ve ortalama sapma belirtilerek verilir.
 $61,56 \pm 0,10$

Anlamlı sayılarda en sonra gelen rakamlar hatalıdır, aksine bir işaret olmadığı sürece hata en fazla 1 kabul edilir. Örneğin (42,8), (4,28) ve (0,428) rakamları verilmişse bunlardaki hata sırasıyla ($\pm 0,1$), ($\pm 0,01$), ($\pm 0,001$) dir.

Anlamlı rakamlar belirtilirken virgln yeri önemli değildir. Örneğin (563), (56,3) (0,563) ve (0,00563) sayılarında 3 anlamlı rakam vardır. Virgülden önce ve sonra gelen sıfırlar anlamlı değildir. Bir sayıdaki sıfırlar, verilen sayının bir kısmıysa o zaman anlamlıdırlar. Örneğin (82,04) ve (20004) sayılarında anlamlıdırlar ve birinci sayıda 4, ikinci sayıda 5 anlamlı rakam vardır.

Anlamlı rakamlar bulunurken verilenin ne olduğuna iyi dikkat etmek gerekir. 2 litrelik bir balonun hacmini. 2000 mL olarak yazmak hatalıdır. nk 2 litrelik bir ölçüde 1 anlamlı rakam, 2000 mL lik ölçüde ise 4 anlamlı rakam vardır. 2,0 litrelik balon joje denirse ölçüde 2 anlamlı rakam vardır. Anlamlı rakam sayısını değiştirmeden hacmi mL cinsinden ifade etmek için bu sayıyı $2,0 \cdot 10^3$ mL Şeklinde gösteririz.

10.6- Çeşitli işlemler Sonucu Elde Edilen Sayılarda Anlamlı Rakamlar

Toplama, ıkarma, çarpma, bölme ve bunların birden fazlasının birlikte uygulanmasıyla elde edilen sayılardaki anlamlı rakamları örneklerle belirtmeye çalışalım.

ÖRNEK 10.5-

146,6 ve 0,081 sayılarının toplama, çıkarma, çarpma ve bölmelerinde elde edilecek anlamlı rakamları bulunuz.

zm:

Toplama işlemini yapalım ve sonucunu bulalım.

$$146,6 + 0,081 = 146,681$$

Toplanan sayılardan en az duyarlı olanı 146,6 olduğundan sonuç 146,7 olarak verilir(Sonuçta virgülden sonra bir rakam bulunur). ıkarma işlemini yapalım ve sonucunu bulalım.

$$146,6 - 0,081 = 146,519$$

Sonuç verilerden en az duyarlı rakamı olana uygun olarak dört anlamlı rakamla verilir, yani 146,5 dir.

$$\text{Çarpma: } (146,6) \times (0,081) = 11,8746$$

Çarpma veya bölmede elde edilen sonuçtaki anlamlı rakam sayısı, işlem gören sayılardaki en az anlamlı rakam sayısına eşit olmalıdır, yani sonuç 12 dir.

$$\text{Bölme: } (146,6) : (0,081) = 1809,88$$

Sonuçta iki anlamlı rakam bulunmalıdır, sayı $1,8 \cdot 10^3$ olarak yazılır.

Şimdi içinde toplama, çıkarma, çarpma ve bölmenin bulunduğu bir işlemi inceleyelim.

ÖRNEK 10.6-

$$\frac{(42,55 - 0,524)(0,0422)(8,090)}{(0,5682 + 0,0009)} = ?$$

Çözüm:

Önce toplama ve çıkarma işlemini yapmalıyız. İşleminde geçen sayılardaki hata belirtilmemiştir, bu durumda son rakamda 1 kabul edilir, buna göre işlem yapılır.

$$\frac{(42,026)(0,0422)(8,090)}{0,5691} = 25,2110$$

En az anlamlı rakamda (0,0422), 3 anlamlı rakam bulunduğundan sonuç 25,2 olarak yazılır.

Üstlü sayılarla yapılan toplama ve çıkarma işlemlerinde önce üstleri aynı yapmak üzere sayılarda değişiklik yapılır. İşlemden sonra elde edilecek sonuç yine en az duyarlı rakama göre yuvarlatılır.

ÖRNEK 10.7-

$2,00 \cdot 10^{-3}$ M NaOH; $2,15 \cdot 10^{-4}$ M KOH ve $1,84 \cdot 10^{-6}$ M CsOH içeren bir örnekteki OH^- derişimi ne olur?

Çözüm:

Bütün molariteleri aynı üstlü sayıyı verecek şekilde yazalım ve

toplayarak OH^- derişimini bulalım.

$$20,00 \cdot 10^{-4} + 2,15 \cdot 10^{-4} + 0,184 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 22,334 \cdot 10^{-4} \text{ M veya } 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ M olur.}$$

Görüldüğü gibi sonuç üç anlamlı rakam içerecek şekilde yuvarlatılır. Logaritma alındığında elde edilen sonuçtaki anlamlı rakam, üstlü terim dışındaki sayının anlamlı rakam sayısına eşit olmalıdır. Örneğin $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ iken $\text{pH} = 8,47$ olur. Buradaki (8) üstlü terimden, (10^{-9}) dan gelir. 0,47 de iki anlamlı rakam vardır, yani 3,4 teki anlamlı rakam sayısına eşittir.

10.7- Hesaplanan Sonuçlarda Standart Sapma

Kimyacılar sıklıkla iki veya daha çok deneysel veriyi kullanarak sonuç vermek ve bu sonuçtaki standard sapmayı (hatayı) belirtmek isterler. Bu durumda tahminler, kullanılan aritmetik işlemin türüne bağlıdır. Sıklıkla kullanılan aritmetik işlemler ve bu işlemlerde standard sapmanın hesabı Çizelge 10.1 de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Aritmetik işlemlerde hata hesabı

İşlem Türü	Örnek	İşlem y için standart sapma
Toplama veya çıkarma	$y = a + b - c$	$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}$
Çarpma veya bölme	$y = a \cdot b / c$	$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$
Üstlü işlem	$y = a^x$	$\frac{S_y}{y} = x \frac{S_a}{a}$
Logaritma	$y = \log_{10} a$	$S_y = 0,434 \frac{S_a}{a}$
Antilogaritma	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{S_y}{y} = 2,303 S_a$

a, b ve c deney verileri olup bunlara ait standard sapmalar sırasıyla s_a , s_b ve s_c dir.

ÖRNEK 10.8-

$y = 6,750(\pm 0,03) + 0,843(\pm 0,001) - 7,021(\pm 0,001)$ işlemini yapınız ve sonucu ifade ediniz.

Çözüm:

İşlem toplama ve çıkarma işlemidir. Sayıların yanında parantez içinde verilen sayılar mutlak hatayı göstermektedir.

$$6,750 + 0,843 - 7,021 = 0,572$$

Sonucun standard sapması

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} = \sqrt{(\pm 0,03)^2 + (\pm 0,001)^2 + (\pm 0,001)^2}$$

$$s_y = \pm 0,030$$

dur ve işlemin sonucu

$0,572(\pm 0,030)$ olarak ifade edilir.

ÖRNEK 10.9-

$$y = \frac{8,10(\pm 0,02) \times 0,0050(\pm 0,0001)}{3,87(\pm 0,04)}$$

işlemini yapınız, sonucu standard sapma değeriyle birlikte veriniz.

Çözüm:

İşlem çarpma ve bölme işlemlerini içerdiğinden bağlı standard sapma s_y/y hesaplanmalıdır.

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{8,10}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,005}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{3,87}\right)^2}$$

$$\frac{s_y}{y} = 0,0227$$

y yi bulalım

$$\frac{8,10 \times 0,0050}{3,87} = 0,0104$$

$$s_y = y \cdot (\pm 0,0227)$$

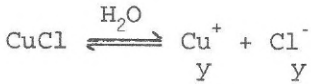
$$s_y = 0,0104 \times (\pm 0,0227) = 0,0002$$

Sonuç: 0,0104 ($\pm 0,0002$)

ÖRNEK 10.10-

CuCl nin çözünürlük çarpımı $1,2 (\pm 0,2) \times 10^{-6}$ olarak verilmiştir. CuCl nin sudaki çözünürlüğü nedir?

Çözüm:



sudaki çözünürlük

$$y = \sqrt{K_{\text{çç}}} = (1,2 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

dır. Görüldüğü gibi burada işlem $y = a^x$ türü bir işlemdir.

Bu durumda

$$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a} \right)$$

dır. Burada: $y = \text{çözünürlük}$, $a = K_{\text{çç}}$, $x = \frac{1}{2}$, $s_a = \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ dir.

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0,2 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-6}} = \frac{0,2}{1,2}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0,2}{1,2} = 0,08$$

$$s_y = 1,1 \cdot 10^{-3} \times 0,08 = 0,09 \cdot 10^{-3}$$

Sonuçta çözünürlük $1,1 (\pm 0,1) \times 10^{-3}$ M dir.

ÖRNEK 10.11-

Mutlak standard sapma değerleriyle verilen aşağıdaki işlemleri yapınız.

$$1. y = \log [4,00 (\pm 0,02) \times 10^{-5}]$$

$$2. y = \text{Antilog}[43,9 (\pm 0,2)]$$

Çözüm:

1. örnek logaritma ile ilgili olduğundan

$$s_y = \pm 0,434 \frac{s_a}{a} = \pm 0,434 \frac{0,02 \cdot 10^{-5}}{4,00 \cdot 10^{-5}} = 0,002$$

$$\text{Sonuç : } \log[4,00 (\pm 0,02) \times 10^{-5}] = -4,398 (\pm 0,002)$$

2. örnek antilogratma ile ilgili olduğundan

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 \quad s_a = 2,303 \times (\pm 0,2) = 0,46$$

$$y = 7,9433 \cdot 10^{43}$$

$$s_y = 0,46 \quad y = 0,46 \times 7,9433 \cdot 10^{43} = 3,7 \cdot 10^{43}$$

$$\text{Sonuç: antilog } [43,95 (\pm 0,2)] = 7,9 (\pm 3,7) \cdot 10^{43}$$

Genel olarak bir kimyasal analiz çeşitli ölçüm aşamalarını içerdiğinden sonucun yuvarlatılmış olarak ifade edilmesi için sonuçtaki standard sapmanın hesaplanması gerekir. Bu durumu örneklerle açıklayalım.

ÖRNEK 10.12-

Sirkede asetik asit tayininde 5,0268 g sirke tartılıyor ve 36,78 mL 0,1165 M NaOH ile fenolftaleyn indikatörü kullanılarak titre ediliyor. Örnekteki asetik asit yüzdesini bulunuz. $\text{CH}_3\text{COOH}(60,0540)$.

Çözüm:

Örnekteki asetik asit yüzdesini veren eşitliği yazalım.

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{36,78 \times 0,1165 \times 10^{-3} \times 60,0540}{5,0268} \times 100 = \%5,119$$

Şimdi hata kaynaklarını inceleyelim ve deneydeki standard sapma ve

bağıl hataları bulalım.

i. Buretin okunmasında yapılan hata $\pm 0,02$ mL olabilir. Büretteki sıvı düzeyi titrasyon öncesi ve sonrasında okunduğuna göre buradan gelen standard sapma, s_i

$$s_i = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = \pm 0,028 \text{ mL}$$

$$\text{bağıl hata} = \frac{\pm 0,028}{36,78} \times 10^3 = \pm 0,76 \text{ (binde)}$$

ii. Örneğin tartımı için analitik terazi kullanıldığına göre tartımda yapılan hata $\pm 0,0001$ g dir (örnek ağırlığı 4.cü ondalığa kadar verilmiştir). Tartımdan gelen bağıl hata

$$s_{ii} = \frac{0,0001}{5,0268} \times 10^3 = 0,020 \text{ (binde)}$$

iii. Titrantın molaritesinde yapılan hatayı 0,0001 olarak düşünebiliriz (anlamlı sayılarda daima en sonra gelen sayı hatalıdır ve aksi bir durum belirtilmemişse bu hata en fazla 1 olarak kabul edilir. Burada molarite dördüncü ondalığa kadar verildiğine göre hata dördüncü ondalıkta 0,0001 olacaktır. Bu durumda bağıl hata

$$s_{iii} = \frac{0,0001}{0,1165} \times 10^3 = 0,86 \text{ (binde)}$$

iv. Asetik asitin formül ağırlığındaki hata yukarıdaki hatalardan çok daha küçük olur ve hesaba katmaya gerek yoktur. Görüldüğü gibi en büyük bağıl hata 0,86 (binde) dir, buda yaklaşık binde 0,9 dur. Sonuç bu hata düzeyi düşünülerek verilmelidir. Sonuç 5,110 olarak yuvarlarsak bu sayıdaki bağıl hata $(0,009/5,110) \times 10^3$ (binde) olur ve 0,9 dan çok büyük çıkar. Sonucu 5,120 olarak yuvarlarsak bu sayıdaki bağıl hata $(0,001/5,120) \times 10^3 = 0,2$ (binde) ve 0,9 dan küçük bulunur. Öyleyse sonuç %5,120 olarak verilmelidir.

ÖRNEK 10.13-

Bir HCl çözeltisinin standardizasyonu için 0,1625 g Na_2CO_3 tartılmış suda çözülerek HCl ile titre edilmiştir. Bromkrezol yeşili indikatörü kullanılarak yapılan titrasyonda 31,32 mL HCl kullanıldığına göre HCl nin molaritesi nedir? Na_2CO_3 (105,9760).

Çözüm:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,1625 \times 2 \times 1000}{105,9760 \times 31,32} = 0,0979 \text{ M}$$

i. Buretin okunmasındaki hata 0,02 mL

$$s_i = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = \pm 0,028 \text{ mL}$$

$$\text{bağıl hata: } \frac{0,028}{31,32} \times 10^3 = 0,89 \text{ (binde)}$$

ii. Na_2CO_3 ün tartımını için analitik terazi kullanıldığını ve maddenin iki tartım farkı olarak belirlendiğini düşünürsek yapılan hata $\pm 0,0001$ g olur.

$$\text{bağıl hata: } \frac{0,0001}{0,1625} \times 10^3 = 0,62 \text{ (binde)}$$

iii. Na_2CO_3 ün formül ağırlığındaki hata verilen bağıl hatalardan çok daha küçük olduğundan hesaba katılmayabilir. Dolayısıyla en büyük hata hacımdan gelen hatadır (0,83). 0,0979 sonucunu 0,0980 olarak yuvarlarsak bu sayıdaki bağıl hata $(0,001/0,0980) \times 10^3 = 10$ (binde) dur ve i, ii deki hatalardan büyük bulunur. O halde sonucu 0,979 olarak vermeliyiz. Sonuç istenirse bağıl hatasıyla birlikte verilebilir.

10.8- Analiz Sonuçlarının Yorumu

Verilen bir analiz sonucundan standard sapma hesaplanır ve bunun değeri analizde kullanılan yöntemin duyarlılığı hakkında bir fikir verir. Fakat denel olarak bulunan ortalama değerin, \bar{x} , doğru değere, μ , yakınlığı hakkında bir fikir vermez. Bu iki değer arasındaki yakınlığına ölçü, verilen analiz grubundaki analiz sayısı N dir. Doğru değer dediğimiz μ nün ne olduğu bilinemez, yalnız istatistik yöntemler ve \bar{x} yardımıyla sınırları çizilebilir ve bu sınırlar içinde bulunma olasılığı hesaplanabilir. Bu şekilde bulunan sınırlara güvenilirlik sınırları, bu sınırlar içinde kalan aralığa da güvenilirlik aralığı denir. Güvenilirlik sınırlarının belirlenmesi için standard sapmanın bilinmesi gerekir. σ için güvenilirlik sınırı G_s aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$G_s = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

DeneySEL değerle (\bar{x}) doğru değer (μ) arasındaki fark aşağıdaki genel eşitlikle verilebilir.

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

Eşitliklerde görülen z istatistik bir faktördür, normal hata eğrisinden bulunur. Araştırmacı genellikle analizi iki veya üç defa yapar ve daha önce o analiz için verilmiş olan standard sapma (σ) değerlerini kullanır. Ancak yapılan analize ait standard sapma değeri yoksa araştırmacı çalışmalarında standard sapma (s) değerini de bulmak zorunda kalır. Bu durumda G_s aşağıdaki eşitlikle verilir.

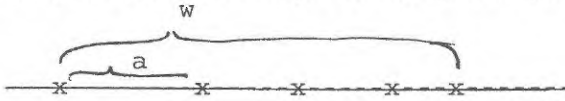
$$G_s = x \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Deneysel değerle (\bar{x}) doğru değer (μ) arasındaki fark ise aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$x - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

10.8.1- Veri Atılması-Q Testi

Analizlerde sıklıkla bir analiz sonucunda elde edilen bir grup veri içinde birisinin (veya birkaçının) gruptan çok fazla saptığı gözlenir ve bu değerlerin ortalamaya katılıp katılmayacağına karar vermek gerekir. Bunun için en çok kullanılan yöntem Q yöntemidir. Bu test uygulanırken önce analiz sonuçları küçükten büyüğe sıralanır ve en çok sapan değerle buna en yakın olan değer arasındaki fark bulunur, bu fark, yayılma değerine (en küçük ve en büyük değer arasındaki farka) bölünür. Bu testin uygulanışı basitçe Şekil 10.1 de şematize edilmiştir, bu şekle göre $Q = a/w$ dir.



Şekil 10.1. Q değerinin hesaplanması

Hesaplanan değer, yapılan analiz sayıları için belirli güvenilirlik seviyelerinde belirlenmiş Q değerleri ile karşılaştırılır. Bulunan değer, belirlenmiş Q değerinden küçükse değer atılmaz, büyükse atılır. Çizelge 10.2 de belirli güvenilirlik seviyeleri için $N=3-30$ aralığına uygun Q değerleri verilmiştir.

Çizelge 10.2. Farklı güvenilirlik seviyelerinde Q değerleri

Analiz Sayısı	Güvenilirlik seviyesi		
	Q ₉₀	Q ₉₅	Q 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
15	0,338	0,384	0,475
20	0,300	0,342	0,425
25	0,277	0,317	0,393
30	0,260	0,298	0,372

ÖRNEK 10.14-

Bir magnezit filizi örneğinin analizinde elde edilen % MgO değerleri 75,95; 76,04; 76,23; 76,00 ve 76,08 dir. Verilen değerler içinde %95 güvenilirlik seviyesi için atılması gereken değer varmıdır? N= 5 için Q = 0,710 dur.

Çözüm:

Verilen analiz sonuçlarını büyüklük sırasına koyalım.

75,95	76,00	76,04	76,08	76,23
└──────────┘		└──────────┘		└──────────┘
0,05		0,04		0,15

En çok sapan değer 76,23 dür. Q değerini hesaplayarak atılıp atılmayacağına karar verelim.

$$Q = \frac{0,15}{0,28} = 0,536$$

0,536 < 0,710 olduğuna göre 76,23 değerinin atılmasına gerek yoktur, %95 güvenilirlik seviyesinde bu sonuç da diğerleriyle birlikte düşünülmelidir.

10.8.2- F testi

F testi, iki grup sonucun duyarlılıklarının karşılaştırılmasında kullanılır. Bu amaçla her iki grubun sonuçlarının kendi aralarında standard sapmaları bulunur ve bunlardan büyük olanın karesi küçük olanın karesine bölünür, böylece F değeri bulunur. Bulunan değer, belli güvenilirlik seviyesinde belirlenmiş F değeri ile karşılaştırılır, Çizelge 10.2. Değer, belirlenmiş F değerinden küçükse bu iki analiz grubunun aynı duyarlılıkta olduğu anlaşılır. Standard sapmanın karesine (s^2) varyans denir. Bu işlemde iki serbestlik derecesi söz konusudur, birincisi payın, diğeri paydadındır, serbestlik derecesi her bir analiz serisi için analiz sayısı N olmak üzere N-1 dir.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (s_1^2 > s_2^2)$$

Çizelge 10.3. %95 Güvenilirlik Seviyesinde F Değerleri

$N_2-1 \backslash N_1-1$	2	3	4	5	6	7	8	10	20	30
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,84	8,89	8,85	8,79	8,66	8,62
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,80	5,75
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,56	4,50
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	3,87	3,81
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,44	3,88
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,15	3,08
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	2,94	2,86
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,99	2,77	2,70
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,33	2,25
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,12	2,04
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	1,93	1,84

ÖRNEK 10.15-

Şarapta alkol tayininde enzimatik metot ve gaz kromatografik metot kullanılır. Aynı bir örnek enzimatik analizde (%etanol) 13,1; 12,7; 12,6; 13,3; 13,3 ve gaz kromatografik analizde 13,5; 13,3; 13,0; 12,9 değerlerini vermiştir. Enzimatik metodun, gaz kromatografik metotla %95 güven seviyesinde aynı sonuçları verip vermediği konusuna açıklık getiriniz.

Çözüm:

Enzimatik metot

Gaz kromatografik metot

13,1
12,7
12,6
13,3
13,3

13,5
13,3
13,0
12,9

$$\bar{x}_1 = 13,0$$

$$\bar{x}_2 = 13,2$$

$$s_1^2 = \frac{(x_1 - \bar{x}_1)^2}{N_1 - 1}$$

$$s_1^2 = \frac{(0,1)^2 + (0,3)^2 + (0,4)^2 + (0,3)^2 + (0,3)^2}{4}$$

$$s_1^2 = 0,11$$

$$s_2^2 = \frac{(0,3)^2 + (0,1)^2 + (0,2)^2 + (0,3)^2}{3} = 0,08$$

$$F = \frac{0,11}{0,08} = 1,38 < 9,12$$

Yöntemler arasında belirgin bir fark yoktur.

ÖRNEK 10.16-

Kanda kalsiyum tayininde atomik absorpsiyon yöntemi (AAS) uygulanır. Yeni bir kolorimetrik yöntemde alınan neticeleri, AAS neticeleri ile birlikte değerlendirerek yeni yöntem hakkında yorumunuzu veriniz.

AAS, mg/dL	K, mg/dL
10,9	9,2
10,1	10,5
10,6	9,7
11,2	11,5
9,7	11,6
10,0	9,3
	10,1
	11,2
$\bar{x}_1 = 10,4$	$\bar{x}_2 = 10,4$

Çözüm:

$$s_1^2 = \frac{(0,5)^2 + (0,3)^2 + (0,2)^2 + (0,8)^2 + (0,7)^2 + (0,4)^2}{5}$$

$$s_1^2 = \frac{0,25 + 0,09 + 0,04 + 0,64 + 0,49 + 0,16}{5} = 0,33$$

$$s_2^2 = \frac{(1,2)^2 + (0,1)^2 + (0,7)^2 + (1,1)^2 + (1,2)^2 + (1,1)^2 + (0,3)^2 + (0,8)^2}{7}$$

$$s_2^2 = 0,93$$

$$F = \frac{0,93}{0,33} = 2,818 < F_{\text{çizelge}} = 4,95$$

Yöntemler arasında belirgin bir fark yoktur.

10.8.3- İki deney sonucunun karşılaştırılması

Kimyasal analiz sonuçları çoğu kez çalışılan iki maddenin aynı veya farklı olduğunu belirlemek için veya kullanılan yöntemlerin farklı olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Bu durumda analizci iki farklı deney setinin ortalamaları arasındaki farkın, çalışılan maddelerin veya yöntemlerin farklılığından mı yoksa kaynağı bulunamayan bir hatadan mı kaynaklandığını bulmak durumundadır. Olayı açıklamak için analiz edilen iki madde düşünelim (madde 1 ve madde 2). Madde 1 için N_1 sayıda analiz, madde 2 içinse N_2 sayıda analiz yapmış olalım. Analiz sonuçlarının ortalamaları da \bar{x}_1 ve \bar{x}_2 olsun. \bar{x}_1 ve \bar{x}_2 arasındaki fark kaynağı bulunamayan hatadan gelebilir ve aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t s_p \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

Burada s_p aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

t değeri istenilen güvenilirlik düzeyi ve $(N_1 + N_2 - 2)$ serbestlik derecesi göz önüne alınarak çizelgeden bulunur, Çizelge 10.4 Deneyde bulunan fark, hesaplanan değerden büyük ise iki maddenin farklı olduğu söylenebilir.

Çizelge 10.4. Çeşitli güvenilirlik seviyeleri için t değerleri

N-1	%90	%95	%99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
12	1,78	2,18	3,06
14	1,76	2,14	2,98

ÖRNEK 10.17-

Bir toprak örneğindeki Fe_2O_3 ün yüzdesini belirlemek için iki farklı yöntem kullanılıyor ve aşağıdaki sonuçlar alınıyor.

Yöntem 1: % Fe_2O_3 : 8,34 ; 9,12 ; 8,76 ; 9,06 ; 9,25

Yöntem 2: % Fe_2O_3 : 8,14 ; 8,06 ; 7,22 ; 7,54

%95 güvenilirlik seviyesinde iki yöntem arasında önemli bir fark var mıdır?

Çözüm:

x_{i1}	$x_{i1} - \bar{x}_1$	$(x_{i1} - \bar{x}_1)^2$
8,34	0,57	0,325
9,12	0,21	0,044
8,76	0,15	0,023
9,06	0,15	0,023
9,25	0,34	0,116
<hr/>	<hr/>	<hr/>
44,53		0,531

$$\bar{x}_1 = \frac{44,53}{5} = 8,91$$

x_{i2}	$x_{i2} - \bar{x}_2$	$(x_{i2} - \bar{x}_2)^2$
8,14	0,40	0,160
8,06	0,32	0,102
7,22	0,52	0,270
7,54	0,20	0,040
<hr/>	<hr/>	<hr/>
30,96		0,572

$$\bar{x}_2 = \frac{30,96}{4} = 7,74$$

$$s_p = \sqrt{\frac{0,531 + 0,572}{5+4-2}} = 0,40$$

Çizelgeden %95 güven seviyesinde ve 7 serbestlik derecesine uygun t bulunur(2,36).

$$\pm t s_p \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm 2,36 \cdot 0,40 \sqrt{\frac{5+4}{5 \cdot 4}} = 0,63$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 8,91 - 7,74 = 1,17$$

deneysel fark (1,17), beklenenden (0,63) büyük olduğundan bu iki yöntem %95 güvenilirlik düzeyi için farklıdır.

ÖRNEK 10.18-

Bir biyolojik örnekteki bakırın spektroskopik tayini için yeni bir yöntem denenmiş ve yapılan 5 analiz sonucunda ortalama değer 10,8 ppm ve standard sapma $\pm 0,7$ ppm olarak bulunmuştur. Bu örnekte Cu miktarı için kabul edilen doğru değer 11,7 ppm olarak verildiğine göre yeni yöntem %95 güvenilirlik aralığı için doğru bir değer midir?

Çözüm:

Örnekteki doğru değer bilindiğine göre aşağıdaki eşitlikten yararlanılır.

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

$$t = (10,8 - 11,7) \frac{\sqrt{5}}{0,7} = 2,87$$

Deneyde 5 ölçüm yapıldığına göre serbestlik derecesi 4 tür. t tablosundan %95 güvenilirlik seviyesi için t değeri 2,78 bulunur. Bu değer yukarıda hesaplanan değerden daha küçük olduğundan yöntemimizde belirgin bir hata vardır. 10,8 ile 11,7 arasındaki fark önemlidir, rastgele bir fark değildir.

ÖRNEK 10.19-

Bir serum örneğindeki sodyum miktarının ölçümünde %0,094; %0,099; %0,092 değerleri bulunmuştur.

- sonucu %99 güvenilirlik seviyesi içinde veriniz.
- daha önce yapılan çok sayıdaki analizler sonucu $s = 0$ olduğunda değerlerin %0,005 olduğu bilinmektedir. Bu durumda sonucun güvenilirlik seviyesi nedir?

Çözüm:

$$a) \bar{x} = \frac{0,094 + 0,099 + 0,092}{3} = \%0,095$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,094-0,095)^2 + (0,099-0,095)^2 + (0,092-0,095)^2}{2}}$$

$$s = \%0,004$$

Çizelgeden iki serbestlik derecesi için %99 güven seviyesinde t değeri bulunur (9,92).

$$G_s = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0,095 \pm \frac{9,92 \cdot 0,004}{\sqrt{3}} = \%(0,095 \pm 0,023)$$

b) $s = \sigma$ olduğunda $t = z$ olacağından çizelgede serbestlik derecesi sonsuz için %99 güven seviyesinde t değeri bulunur (2,58).

$$G_s = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0,095 \pm \frac{2,58 \cdot 0,004}{\sqrt{3}} = \%(0,095 \pm 0,006)$$

Görüldüğü gibi σ nın kullanımı güven aralığını önemli derecede azaltmaktadır.

ÖRNEK 10.20-

Bir bakır mineralinde Cu miktarının %16,68 olduğu bilinmektedir. Bu tür mineralde bakırın daha çabuk tayini için bir yöntem geliştirilmek istenmektedir. Bu yeni yöntemle yapılan bir dizi analizde %16,54; %16,64; %16,30; %16,70 ve %16,67 değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlara göre yöntemde kaynağı belli bir hata varmıdır(%95 güven seviyesinde)?

Çözüm:

$$\bar{x} = \frac{16,54+16,64+16,30+16,67+16,70}{5} = \%16,57$$

$$\bar{x} - \mu = 16,57 - 16,68 = -0,011 \text{ Cu}$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,03)^2 + (0,07)^2 + (0,27)^2 + (0,10)^2 + (0,13)^2}{4}}$$

$$s = 0,1625$$

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Dört serbestlik derecesi ve %95 güven seviyesi için t 2,78 dir.

$$\frac{2,78 \cdot 0,1625}{\sqrt{5}} = \pm 0,2020$$

Bu durumda yeni yöntemde kaynağı belli bir hata yoktur.

PROBLEMLER

- 10.1. Bir serum örneğindeki Cl^- analizinde aşağıdaki (mmol) değerler elde edilmiştir.
103, 106, 107, 114 mmol/L
%95 güven sınırı için bu değerleri inceleyiniz, atılması gereken değer bulunup bulunmadığını araştırınız.
- 10.2. Aşağıdaki sayılarda kaç tane anlamlı rakam vardır?
a) 200,06 b) $6,020 \cdot 10^{-4}$ c) $7,60 \cdot 10^{10}$
- 10.3. Aşağıdaki sayılarda kaç tane anlamlı rakam vardır?
a) 0,03670 b) 238,0 c) 6000,0 d) 0,00300
- 10.4. Aşağıdaki işlemi yapınız; sonucu anlamlı rakamları düşünerek veriniz.
 $50,00 \times 27,8 \times 0,11670$
- 10.5. Aşağıdaki işlemi yapınız, sonucu anlamlı rakamları düşünerek veriniz.
 $(2,776 \times 0,00500) - (6,7 \cdot 10^{-3}) + (0,036 \times 0,0271)$
- 10.6. Bir endüstriyel işlem sonucu elde edilen tabletler tartılıyor ve aşağıdaki değerler bulunuyor. 127,2; 128,4; 127,1; 129,0 ve 128,1 g
a) ortalama b) orta c) yayılma değerlerini bulunuz
- 10.7. Bir CaCO_3 örneğinin analizinde CaO yüzdesi aşağıdaki değerlerde bulunmuştur.
55,45; 56,02; 56,04; 56,08; 56,13
% 99 güven sınırı için değerleri inceleyip atılması gereken sonuç bulunup bulunmadığını araştırınız.
- 10.8. Bir örnekteki kükürdün daha çabuk tayin edilmesi için bir yöntem geliştirilmektedir. %0,123 S bulunan bir örneğe bu yöntem uygulanıyor ve aşağıdaki değerler elde ediliyor, S%; 0,112; 0,118; 0,115 ve 0,119
Buna göre %95 güven düzeyi için bu yeni yöntemde kaynağı bulunabilen bir hata var mıdır?
- 10.9. Bir haşere öldürücünün analizinde etkin madde yüzdesi için aşağıdaki üç değer elde edilmiştir. 7,74; 6,98 ve 7,27
Buna göre, ortalama için %90 güven aralığı nedir?
- 10.10. Bir standard klorür örneğinin homojen olup olmadığını belirlemek için bulunduğu kabın üstünden ve tabanından örnekler alınarak Cl^- analizi yapılıyor ve aşağıdaki % değerleri elde ediliyor.

Üst (örnek)	Alt (örnek)
26,32	26,28
26,33	26,38
26,39	26,25
26,38	

Üst ve alt örnekler için bulunan ortalamaları karşılaştırarak %95 güven düzeyi için örneğin homojen olup olmadığını bulunuz.

- 10.11. Bir örnekteki Fe_2O_3 yüzdesi tayin edilmiş ve aşağıdaki değerler bulunmuştur. 22,14; 23,86; 22,06; 24,36; 21,90; 22,86; 24,96; 20,12 ve 23,18. %95 güven düzeyi için atılması gereken değer bulunup bulunmadığını inceleyiniz. Sonuca göre ortalamayı ve standard sapmayı hesaplayınız.
- 10.12. İki ayrı yöntemle bir su örneğinin sertliği tayin edilmiş ve ppm $CaCO_3$ olarak aşağıdaki değerler bulunmuştur.
 Yöntem (1): 16,0 15,4 16,2 15,8 16,1
 Yöntem (2): 15,2 14,9 15,6 15,0 14,8 15,4
 F deneyini uygulayarak bu iki yöntemin %95 güven düzeyi için farklı olup olmadığını bulunuz.

PROBLEMLERİN YANITLARI

BÖLÜM 1.

- 1.1. a) %48,03 b) 5,64, c) 0,092; %9,2
 1.2. 0,08 M Na_2CO_3 çözeltisinden 75 mL alınıp 0,06 M Na_2CO_3 çözeltisi ile hacim 100 mL ye tamamlanır.
 1.3. $1,19 \cdot 10^{-3}$
 1.4. $2,09 \cdot 10^{-3}$
 1.5. 0,048
 1.6. 0,6
 1.7. 31,37 mL alınıp hacim 250 mL ye tamamlanır.
 1.8. 1,2 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ alınır, hacim 500 mL ye su ile tamamlanır.
 1.9. a) $5,2 \cdot 10^{-2}$ b) $1,04 \cdot 10^{-1}$
 1.10. a) $8\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 6\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
 b) 170
 1.11. 1,14 M La^{3+} ; 4,37 M NO_3^- ; 0,96 M H_3O^+
 1.12. a) $1,6 \cdot 10^{-2}$ M Ba^{2+} , $8,0 \cdot 10^{-3}$ M OH^- , $2,4 \cdot 10^{-2}$ M Cl^-
 b) 0,47
 1.13. 0,656
 1.14. a) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 b) %37,27

BÖLÜM 2.

- 2.1. 10,49
 2.2. 1,43
 2.3. 8,33 mL 0,600 M NaOH, su ile 500 mL ye tamamlanır.
 2.4. $1,37 \cdot 10^{-4}$
 2.5. 2,48
 2.6. 2,02
 2.7. 5,76
 2.8. 11,29; 2,71
 2.9. a) 1,30 b) 1,41
 2.10. $3,16 \cdot 10^{-3}$ M OH^- ; $3,16 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$; $3,16 \cdot 10^{-2}$ M H_3O^+ ;
 $1,59 \cdot 10^{-1}$ M $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
 2.11. 8,59; 5,41
 2.12. $7,67 \cdot 10^{-3}$; 5,19
 2.13. 11,82
 2.14. 1,50; 2,93; 8,48
 2.15. 1,63; $2,33 \cdot 10^{-2}$ M H_3O^+ ; $2,33 \cdot 10^{-2}$ M H_2PO_4^- ;
 $6,34 \cdot 10^{-8}$ M HPO_4^{2-} ; $1,14 \cdot 10^{-18}$ M PO_4^{3-}
 2.16. 12,00

BÖLÜM 3.

- 3.1. a) $5,34 \cdot 10^{-12}$ b) $1,42 \cdot 10^{-16}$ c) $2,81 \cdot 10^{-44}$ d) $1,65 \cdot 10^{-5}$
 3.2. a) $s=5,9 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{çç}}=3,48 \cdot 10^{-5}$, b) $s=1,2 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{çç}}=6,9 \cdot 10^{-15}$
 c) $s=1,3 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{çç}}=8,3 \cdot 10^{-12}$.
 3.3. 0,26 mg/L
 3.4. $8,2 \cdot 10^{-5}$ %8,2 $\cdot 10^{-4}$
 3.5. $6,93 \cdot 10^{-5}$ mol/L

- 3.6. $1,81 \cdot 10^{-4}$ mol/L
 3.7. $4,54 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $4,40 \cdot 10^{-2}$ mol/L
 3.8. $2,06 \cdot 10^{-4}$ M; $2,24 \cdot 10^{-4}$ M
 3.9. $4,68 \cdot 10^{-6}$ M; $4,07 \cdot 10^{-4}$ M
 3.10. $4,47 \cdot 10^{-14}$ M
 3.11. $1,73 \cdot 10^{-6}$ M
 3.12. $6,89 \cdot 10^{-7}$ M
 3.13. $1,00 \cdot 10^{-14}$ M
 3.14. $4,39 \cdot 10^{-6}$ M
 3.15. $7,8 \cdot 10^{-6}$ M
 3.16. a) $1,28 \cdot 10^{-6}$ M, b) $8,04 \cdot 10^{-6}$ M, c) $1,40 \cdot 10^{-14}$ M

BÖLÜM 4.

- 4.3. %47,3 BaO, %52,7 CaO
 4.4. 0,636
 4.6. %98,80
 4.7. %0,833
 4.8. 0,283
 4.9. 0,5
 4.10. $1,10 \cdot 10^{-4}$ M, %0,11; $1,05 \cdot 10^{-7}$ M, % $1,05 \cdot 10^{-4}$; $9,58 \cdot 10^{-5}$ M,
 % $9,58 \cdot 10^{-2}$
 4.11. $7,37 \cdot 10^{-12}$ M, $1,34 \cdot 10^{-5}$ M
 4.12. 0,27-1,58
 4.13. Hayır
 4.14. AgCl
 4.15. $4,17 \cdot 10^{-5}$, %0,042
 4.16. PbCrO₄, %99,9999

BÖLÜM 5.

- 5.1. 13,30; 13,06; 12,82; 12,56; 12,19; 7,00; 2,88; 1,93
 5.2. Metil kırmızısı
 5.3. a) NaOCl, b) NaOC₆H₅
 5.4. 0,600 M, 4,04
 5.5. a) Hemen hemen aynı b) C₆H₅COOH
 5.6. 4,22; 8,28; fenolftaleyn
 5.7. 2,47; 3,14; 5,46; 7,68; 9,92; bromotimol mavisi, fenolftaleyn
 5.8. 8,94, fenolftaleyn
 5.9. 0,0897 M
 5.10. $8,74 \cdot 10^{-6}$
 5.11. % 0,102
 5.12. 2,87 ; 4,75 ; 5,35 ; 5,70 ; 7,00 ; 8,25
 5.13. 0,0591 M
 5.14. 334 mL , 166 mL
 5.15. 0,1025 M
 5.16. %79,31
 5.17. 0,0300 M ; 0,0200 M
 5.18. %36,46
 5.19. 0,11 g ; 0,403 g

BÖLÜM 6.

- 6.3. %46,78
- 6.4. 0,0378 M, 48,40 mL
- 6.5. 0,1042 M
- 6.6. 0,3720 M
- 6.7. 0,1005 M
- 6.8. 0,15 mL
- 6.9. %92,10
- 6.10. 5,441 g/L

BÖLÜM 7.

- 7.1. 0,0108 M
- 7.2. 0,0714 M
- 7.3. $6,2 \cdot 10^{13}$
- 7.4. $1,51 \cdot 10^8$
- 7.5. %0,32
- 7.6. 1,70; 1,89; 3,69; 5,28; 7,86
- 7.7. 11,56
- 7.8. %79,22
- 7.9. 95,54 mg/L; 27,96 mg/L

BÖLÜM 8.

- 8.1. +0,753
- 8.2. +1,567
- 8.3. +0,030 V
- 8.4. +0,83 V; +1,25 V; +0,42 V
- 8.5. 0,024 M
- 8.6. 2,123 V; 2,094 V
- 8.7. $3\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}$; 0,727 V; +0,836 V
- 8.8. $1,4 \cdot 10^{10}$; $8,40 \cdot 10^{-5}$ M; 4,08
- 8.9. 7,7.10
- 8.10. 2,0
- 8.11. $1,0 \cdot 10^{90}$
- 8.12. $2,4 \cdot 10^5$
- 8.13. 1,21 V
- 8.14. 0,766 V
- 8.15. 6,64
- 8.16. +0,989 galvanik; +0,055 galvanik; -0,992 ,elektrolitik
- 8.17. $4,1 \cdot 10^{15}$, 0,01 M; $1,56 \cdot 10^{-9}$ M
- 8.18. 2,49 V
- 8.19. 2,32
- 8.20. $1,32 \cdot 10^{-6}$
- 8.21. -0,357
- 8.22. $1,62 \cdot 10^{-14}$

BÖLÜM 9.

- 9.1. $2,47 \cdot 10^{-3}$ M
- 9.2. 1,47 mL

- 9.3. %8,9
 9.4. 0,2191
 9.5. %70,84
 9.6. %26,91
 9.7. %5,25
 9.8. %13,62
 9.9. %50,7
 9.10. %59,36
 9.11. %43,95
 9.12. 1,71 ppm

$$9.13. \frac{E_{Fe} + 2E_{Br}}{3} - \frac{0,0592}{3} \log (2[Br^-])$$

- 9.14. -0,408; -0,249; 0,182; 0,611; 0,730 V

$$9.15. \frac{E_{Fe} + 6E_{Cr}}{7} - \frac{0,0592}{7} \log \left(\frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \right)$$

- 9.16. 1,06 V
 9.17. 0,797; 1,026; 1,198; 1,499; 1,754 Vx

BÖLÜM 10.

- 10.1. Bütün değerler geçerlidir
 10.2. 5; 4; 3
 10.3. 5; 4; 5; 3
 10.4. 162
 10.5. $8,2 \cdot 10^{-3}$
 10.6. 128,0; 128,1; 1,9 g
 10.7. 55,95; değer atılması gerekir
 10.8. Evet
 10.9. $\%(7,24 \pm 0,42)$
 10.10. Homojen
 10.11. Bütün değerler geçerlidir. $x= 22,83$ $s= 1,48$
 10.12. İki yöntem arasında önemli bir fark yoktur

Ek 1. Elementler, sembollerini, ağırlıkları

Adı	Sembolü	Ağırlığı	Adı	Sembolü	Ağırlığı
Aktinyum	Ac	227,00	Mangan	Mn	54,94
Altın	Au	197,00	Molibden	Mo	95,95
Alüminyum	Al	26,98	Neodmiyum	Nd	144,27
Antimon	Sb	121,76	Neon	Ne	20,13
Argon	Ar	39,94	Neptinyum	Np	(237)
Arsenik	As	74,91	Nikel	Ni	58,75
Astatin	At	(210)	Niyob	Nb	92,91
Azot	N	14,01	Oksijen	O	16,00
Bakır	Cu	63,54	Osmiyum	Os	190,2
Baryum	Ba	137,36	Europium	Eu	152,0
Berilyum	Be	9,01	Palladyum	Pd	106,4
Bizmut	Bi	209,00	Platin	Pt	195,09
Bor	B	10,82	Polonyum	Po	210
Brom	Br	79,92	Potasyum	K	39,1
Civa	Hg	200,61	Proseodmium	Pr	140,92
Çinko	Zn	65,38	Promesyum	Pm	147
Demir	Fe	55,85	Protaktinyum	Pa	231
Disprosiyum	Dy	162,51	Radon	Rn	222
Erbiyum	Er	167,27	Renyum	Re	186,22
Flor	F	19,00	Rodyum	Rh	186,22
Fosfor	P	30,98	Rubidyum	Rb	85,48
Fransiyum	Fr	(223)	Rutenyum	Ru	101,1
Gadalonyum	Gd	157,26	Samaryum	Sm	150,35
Galyum	Ga	69,72	Skandiyum	Sc	44,96
Germanyum	Ge	72,60	Selenyum	Se	78,96
Gümüş	Ag	107,80	Seryum	Ce	140,13
Hafniyum	Hf	178,50	Sezyum	Cs	132,91
Helyum	He	4,00	Silisyum	Si	28,09
Hidrojen	H	1,01	Sodyum	Na	22,99
Holmiyum	Ho	164,94	Stronsiyum	Sr	87,63
İndiyum	In	114,82	Tantal	Ta	180,95
İridiyum	Ir	192,20	Teknesyum	Tc	(99)
İyot	I	126,91	Tellür	Te	127,61
Kadmiyum	Cd	112,41	Terbium	Tb	158,93
Kalay	Sn	118,70	Titan	Ti	47,90
Kaliforniyum	Cf	(249)	Toryum	Th	232,04
Kalsiyum	Ca	40,08	Tuliyum	Tm	169,94
Karbon	C	12,01	Uranyum	U	238,07
Klor	Cl	35,45	Vanadyum	V	50,95
Kobalt	Co	58,94	Volfram	W	183,86
Kripton	Kr	83,80	Yiterbiyum	Yb	173,04
Krom	Cr	52,01	Yitriyum	Y	88,92
Ksenon	Xe	131,30	Zirkonyum	Zr	91,22
Kurşun	Pb	207,21			
Kükürt	S	32,07			
Lantan	La	138,92			
Lityum	Li	6,94			
Lutesyum	Lu	(174)			
Magnezyum	Mg	24,32			

Ek 2.25°C de Bazı İnorganik Bileşiklerin Çözünürlük Sabitleri

Madde	$K_{\text{çç}}$	Madde	K_{cc}
Gümüş Bileşikleri		$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,1 \times 10^{-13}$
Ag_2S	$1,0 \cdot 10^{-49}$	BaSeO_4	$2,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,6 \cdot 10^{-41}$	BaCrO_4	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$
Ag_3AsO_4	$1,1 \cdot 10^{-20}$	BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$
AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ag_2CO_3	$8,1 \cdot 10^{-12}$	Bizmut Bileşikleri	
Ag_2CrO_4	$9,0 \cdot 10^{-12}$	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-40}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	BiPO_4	$1,3 \cdot 10^{-23}$
$\text{Ag}_2(\text{Ag}^+\text{OH}^-)$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	BiI_3	$8,1 \cdot 10^{-19}$
Ag_2SO_4	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$\text{BiO}(\text{OH})$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Alüminyum Bileşikleri		BiOCl	$7,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	Kalsiyum Bileşikleri	
AlPO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
AlAsO_4	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6,8 \cdot 10^{-19}$
Altın Bileşikleri		CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$
$\text{Au}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-53}$	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$
AuI_3	$1,0 \cdot 10^{-46}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
AuBr_3	$4,0 \cdot 10^{-36}$	$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
AuCl_3	$3,2 \cdot 10^{-25}$	CaHPO_4	$2,7 \cdot 10^{-7}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Baryum Bileşikleri		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-29}$		

Kadmiyum Bileşikleri

$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,2 \cdot 10^{-32}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
CdCO_3	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Cd}(\text{CN})_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Kobalt Bileşikleri

Co_2S_3	$2,6 \cdot 10^{-124}$
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$4,0 \cdot 10^{-45}$
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-29}$
$\text{CoS} (\beta)$	$8,7 \cdot 10^{-23}$
$\text{CoS} (\alpha)$	$5,9 \cdot 10^{-21}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
CoCO_3	$8,0 \cdot 10^{-13}$

Krom Bileşikleri

$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CrPO_4	$2,4 \cdot 10^{-23}$
CrAsO_4	$7,8 \cdot 10^{-21}$

Bakır Bileşikleri

Cu_2S	$1,6 \cdot 10^{-48}$
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-36}$
CuS	$8,7 \cdot 10^{-36}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
$\text{Cu}_2\text{O} (\text{Cu}^+ + \text{OH}^-)$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
CuCl	$1,9 \cdot 10^{-7}$
CuI	$5,1 \cdot 10^{-12}$
CuSCN	$1,6 \cdot 10^{-11}$
CuCO_3	$2,3 \cdot 10^{-10}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$

Demir Bileşikleri

Fe_2S_3	$1,4 \cdot 10^{-88}$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
FeS	$4,9 \cdot 10^{-18}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-15}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$

Civa Bileşikleri

HgS	$3,0 \cdot 10^{-53}$
Hg_2S	$5,8 \cdot 10^{-44}$
HgI_2	$4,0 \cdot 10^{-29}$
Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-26}$
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	$3,0 \cdot 10^{-23}$
$\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-23}$
Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$
Hg_2CrO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Hg_2SO_4	$6,8 \cdot 10^{-7}$

Mağnezyum Bileşikleri

$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-20}$
MgNH_4PO_4	$2,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Mangan Bileşikleri

$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-36}$
MnS	$5,1 \cdot 10^{-15}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

MnCO₃ 1,8.10⁻¹¹

Nikel Bileşikleri

NiS (γ) 2,0.10⁻²⁸

NiS (β) 1,0.10⁻²⁶

Ni₃(AsO₄)₂ 1,9.10⁻²⁶

Ni(CN)₂ 3,0.10⁻²³

NiS (α) 3,0.10⁻²¹

Ni(OH)₂ 2,8.10⁻¹⁶

NiCO₃ 6,6.10⁻⁹

Kurşun Bileşikleri

Pb₃(PO₄)₂ 3,0.10⁻⁴⁴

Pb₃(AsO₄)₂ 4,1.10⁻³⁶

PbS 8,4.10⁻²⁸

Pb(OH)₂ 2,8.10⁻¹⁶

PbCrO₄ 1,8.10⁻¹⁴

PbCO₃ 1,5.10⁻¹³

PbI₂ 8,7.10⁻⁹

PbSO₄ 1,8.10⁻⁸

PbSeO₄ 1,5.10⁻⁷

PbBr₂ 6,3.10⁻⁶

PbCl₂ 1,7.10⁻⁵

Antimon Bileşikleri

Sb₂S₃ 1,6.10⁻⁹³

Kalay Bileşikleri

SnS₂ 1,0.10⁻⁷⁰

Sn(OH)₄ 1,0.10⁻⁵⁷

Sn(OH)₂ 2,0.10⁻²⁶

SnI₂ 1,0.10⁻⁴

Stronsiyum Bileşikleri

Sr₃(PO₄)₂ 1,0.10⁻³¹

Sr₃(AsO₄)₂ 1,3.10⁻¹⁸

SrCO₃ 9,4.10⁻¹⁰

SrC₂O₄.2H₂O 5,6.10⁻⁸

SrSO₃ 4,0.10⁻⁸

SrSO₄ 2,8.10⁻⁷

SrCrO₄ 3,6.10⁻⁵

Sr(OH)₂.8H₂O 3,2.10⁻⁴

Çinko Bileşikleri

Zn₃(PO₄)₂ 9,1.10⁻³³

Zn₃(AsO₄)₂ 1,1.10⁻²⁷

ZnS 1,1.10⁻²¹

Zn(OH)₂ 4,5.10⁻¹⁷

Zn₂[Fe(CN)₆] 4,1.10⁻¹⁶

Zn(CN)₂ 8,0.10⁻¹²

ZnCO₃ 1,5.10⁻¹¹

Ek 3. 25°C de Zayıf Asitlerin İyonlaşma Sabitleri

Asit	Formül ve İyonlaşma Dengesi	K _a
Asetik	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Arsenik	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HASO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Arsenöz	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HASO}_3^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$
Benzoik	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Borik	$\text{B(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO(OH)}_2^-$	$7,3 \cdot 10^{-10}$
	$\text{BO(OH)}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_2(\text{OH})^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	$\text{BO}_2(\text{OH})^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_3^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Karbonik	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,45 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
Sitrik	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O(COOH)}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{COOH})_2^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{COOH})_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3(\text{COOH})_1^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3(\text{COOH})_1^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3^{3-}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Siyanik	$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Formik	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Hidrozoik	$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Hidrosiyanik	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Hidroflorik	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Hidrojen Peroksit	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Hidrosülfürik asit	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Hipobromöz	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OBr}^-$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Hipokloröz	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Nitröz	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Okzalik	$(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{COOCO}^-$	$5,36 \cdot 10^{-2}$
	$\text{COOCO}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{COO})_2^{2-}$	$5,42 \cdot 10^{-5}$
Fenol	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Fosforik	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^{2-}$	$7,11 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,34 \cdot 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Fosforöz	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
Selenik	$H_2SeO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSeO_4^-$	çok büyük
	$HSeO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SeO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Selenöz	$H_2SeO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSeO_3^-$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$HSeO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SeO_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Sülfürik	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	çok büyük
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Sülfüröz	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1,72 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$6,43 \cdot 10^{-8}$
Tellüröz	$H_2TeO_3 \rightleftharpoons H^+ + HTeO_3^-$	$2 \cdot 10^{-3}$
	$HTeO_3^- \rightleftharpoons H^+ + TeO_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-8}$

Ek 4. 25°C de Zayıf Bazların İyonlaşma Sabitleri

BAZ	FORMÜL VE İYONLAŞMA DENGELERİ	K _b
Amonyak	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$3,9 \cdot 10^{-10}$
Dimetilamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
Etilendiamin	$(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_2(\text{NH})_2\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
	$(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2\text{H}_2^+ + \text{OH}^-$	$7,1 \cdot 10^{-8}$
Hidrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$	$8,9 \cdot 10^{-16}$
Hidroksilamin	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Metilamin	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Piridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Trimetilamin	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$6,25 \cdot 10^{-5}$

Ek 5. Bazı Kompleks İyonların Dayanıksızlık Sabitleri

İyonlaşma Dengeleri

	K_d
$[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,8 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{en})]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{en}^*$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-34}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 3\text{en}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{en}$	$2,0 \cdot 10^{-49}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{CuCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{en}$	$1,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$8,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$3,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 3\text{en}$	$7,7 \cdot 10^{-14}$

en: etilendiamin

Ek 6. Standard ve Formal İndirgenme Potansiyelleri

ASIDIK ÇÖZELTİ

STANDART
İNDİRGENME
POTANSİYELİ,
 E° (Volt)

$\text{Li}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Li (k)}$	-3,045
$\text{K}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{K (k)}$	-2,925
$\text{Rb}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Rb (k)}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Ba (k)}$	-2,90
$\text{Sr}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Sr (k)}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Ca (k)}$	-2,87
$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Na (k)}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mg (k)}$	-2,37
$\text{H}_2 \text{ (g)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}^{-}$	-2,25
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Al (k)}$	-1,66
$\text{Zr}^{4+} + 4e^{-} \rightleftharpoons \text{Zr (k)}$	-1,53
$\text{ZnS (k)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn (k)} + \text{S}^{2-}$	-1,44
$\text{CdS (k)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cd (k)} + \text{S}^{2-}$	-1,21
$\text{V}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{V (k)}$	-1,18
$\text{Mn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn (k)}$	-1,18
$\text{FeS (k)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe (k)} + \text{S}^{2-}$	-1,01
$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr (k)}$	-0,91
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn (k)}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr (k)}$	-0,74
$\text{HgS (k)} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$	-0,72
$\text{Ga}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Ga (k)}$	-0,53
$2\text{CO}_2 \text{ (g)} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe (k)}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cd (k)}$	-0,403
$\text{Ti}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0,369
$\text{PbSO}_4 \text{ (k)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Pb (k)} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Tl}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Tl (k)}$	-0,34
$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Co (k)}$	-0,28

$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni (k)}$	-0,25
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,256
	$E^f = -0,21$ (1 M HClO_4)
$\text{AgI (k)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag (k)} + \text{I}^-$	-0,15
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn (k)}$	-0,136
	$E^f = -0,16$ (1M HClO_4)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb (k)}$	-0,126
$\text{N}_2\text{O (g)} + 6\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-0,05
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)}$ (referans elektrot)	0,000
$\text{AgBr (k)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag (k)} + \text{Br}^-$	0,10
$\text{S (k)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
	$E^f = 0,14$ (1M HCl)
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{AgCl (k)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag (k)} + \text{Cl}^-$	0,222
	$E^f = 0,228$ (1M KCl)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (k)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg (s)} + 2\text{Cl}^-$	0,268
	$E^f = 0,244$ (doygun KCl) 0,282 (1M KCl) 0,334 (0,1M KCl) +0,334
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (k)}$	0,337
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+}$	0,359
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (k)}$	0,521
$\text{TeO}_2 \text{ (k)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Te (k)} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,529
$\text{I}_2 \text{ (k)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,535
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,58
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,68

$O_2 (g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt (k) + 4Cl^-$	0,73
$SbCl_6^- + 2e^- \rightleftharpoons SbCl_4^- + 2Cl^-$	0,75
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg (s)$	0,789
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag (k)$	0,799

$E^f = 0,228 (1M HCl) ; 0,792 (1M HClO_4) ; 0,77 (1M H_2SO_4)$

$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO (g) + 2H_2O$	0,96
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1,00

$E^f = 1,02 (1M HCl, HClO_4)$

$Br_2 (s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,08
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,19
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 I_2 + 3H_2O$	1,195
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt (k)$	1,2
$O_2 (g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229
$MnO_2 (k) + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{+2} + 2H_2O$	1,23
$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+$	1,24
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 (g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,360
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,44
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 Cl_2 (g) + 3H_2O$	1,47
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au (k)$	1,50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$	1,51
$NaBiO_3 (s) + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Bi^{+3} + Na^+ + 3H_2O$	1,6
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,61
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 (g) + 2H_2O$	1,63

$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au (s)}$	1,68
$\text{PbO}_2 (\text{k}) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 (\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{NiO}_2 (\text{k}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,7
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	1,8
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$	3,06

BAZIK ÇÖZELTİLER

STANDART
İNDİRGENME
POTANSİYELİ,
 E^0 (Volt)

$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si (k)} + 6\text{OH}^-$	-1,70
$\text{Cr(OH)}_3 (\text{k}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr (k)} + 3\text{OH}^-$	-1,30
$[\text{Zn(CN)}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (k)} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn(OH)}_2 (\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (k)} + 2\text{OH}^-$	-1,245
$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn (k)} + 4\text{OH}^-$	-1,22
$\text{N}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{Fe(OH)}_2 (\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe (k)} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) + 4\text{OH}^-$	-0,85
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0,8277
$\text{Fe(OH)}_3 (\text{k}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 (\text{k}) + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{S (k)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{Cu(OH)}_2 (\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (k)} + 2\text{OH}^-$	-0,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3 (\text{k}) + 5\text{OH}^-$	-0,12
$\text{MnO}_2 (\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn(OH)}_2 (\text{k}) + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01

$O_2 (g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons OOH^- + OH^-$	0,076
$HgO (k) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg (s) + 2OH^-$	0,098
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0,10
$N_2H_4 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_3 + 2OH^-$	0,10
$2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O (g) + 6OH^-$	0,15
$Ag_2O (k) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag (k) + 2OH^-$	0,34
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$O_2 (g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
$Ag_2CrO_4 (k) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag (k) + CrO_4^{2-}$	0,446
$NiO_2 (k) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 (k) + 2OH^-$	0,49
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 (k) + 4OH^-$	0,588
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$	0,62
$2NH_2OH + 2e^- \rightleftharpoons N_2H_4 + 2OH^-$	0,74
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0,89

DİZİN

A

- Adsorpsiyon indikatörleri, 225
Ağırlıkça yüzde, 7
Aktivite, 20
Aktiflik katsayısı, 20, 22
Alkali hatası, 274
Amfiprotik türlerin titrasyonu, 211
Aminopolikarboksilli asitlerle titrasyonlar, 232
Analit, 2
Analitik işlemler, 2
Analitik kimya, 1
Analitik verilerin değerlendirilmesi, 323
Analiz sonuçlarının yorumu, 341
Analizin yapılması ve sonuçların değerlendirilmesi, 5
Analiz yönteminin seçimi, 2
Anlamlı rakamlar ve analiz sonuçlarının verilmesi, 332
Anot, 254
Arrhenius tanımı, 34
Arjontometrik yöntemler, 215
Asidik ve bazik karakterdeki tuzların çözünürlüğü, 110
Asimetri potansiyeli, 273
Asit ve bazların karışımlarının titrasyonları, 180
Asit ve bazların tanımı, 34
Asit hatası, 275
Asitli ortamda permanganatla yapılan dolaylı tayinler, 310
Askarit, 148
Az çözünen kromatların tayini, 310
Az çözünen oksalatların tayini, 310

B

- Birlikte çökme, 142
Bronsted-Lowry tanımı, 35
Buharlaştırma yöntemi, 148

C

- Calmagite, 247
Cam elektrot, 271

Ç

- Çeşitli işlemler sonucu elde edilen sayılarda anlamlı rakamlar, 333
Çok zayıf asitlerin titrasyonu, 179
Çok zayıf bazların titrasyonu, 179
Çöktürme titrasyonları, 215
Çöktürme titrasyonlarında yöntemler, 220
Çöktürme yöntemi, 136

Çözeltiler, 6
Çözeltinin hazırlanması, 136
Çözünürlük, 98
Çözünürlüğü etkileyen faktörler, 105

D

Debye-Hückel eşitliği, 20
Derişim, 7
Derişim pili, 268
Dikloroflüoressein, 225
Dimetilglioksim, 139
Diprotik asitlerin kuvvetli bazla titrasyonu, 186
Doğruluk, 324
Dolaylı nötralizasyon titrasyonları, 212
Doymun kalomel elektrot, 257
Duyarlık, 324

E

EDTA, 227, 232
EDTA dengelerine pH etkisi, 234
EDTA kompleksleri, 233
EDTA titrasyonları, 236
EDTA titrasyonlarında kullanılan indikatörler, 244
EDTA titrasyonunun yöntemleri, 247
Elektrolitik piller, 253
Elektrot potansiyelleri, 257
Elekrot, 254, 269
Enstrümental yöntemler, 3
Eosin, 225
Eriochrome Black T, 244

F

F testi, 342
Fajans yöntemi, 216, 224
1, 10 Fenantrolin, 304
Floressein, 225

G

Galvanik piller, 253
Gaz duyarlı elektrot, 277
Gran eğrileri, 282
Gravimetrik analiz, 136
Gravimetride hesaplar, 148
Gravimetrik analizde yararlanılan indirgenler, 138
Gravimetrik faktörler, 151
Gümüş-gümüş klorür elektrodu, 269, 271

Güvenilirlik aralığı, 341

H

Hacimce yüzde, 8
Hacimde ağırlıkça yüzde, 9
Hesaplanan sonuçlarda standard sapma, 335
Hidroliz, 58
Hidrofilik, 141
Hidrofobik, 141
8-Hidroksikinolin, 139
Homojen çöktürme, 144

I

İç standart analizi yöntemi, 326
İki deney sonucunun karşılaştırılması, 345
İki fonksiyonlu bazların kuvvetli asitle titrasyonu, 190
İndikatörler, 163
İndikatör elektrot, 269
İndirgenme yükseltgenme tepkimeleri, 24
İndirgenme yükseltgenme titrasyonları, 287
İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarına etki eden faktörler, 300
İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarında eşdeğer noktanın belirlenmesi, 302
İndirgenme yükseltgenme titrasyonlarının uygulamaları, 305
İnorganik çöktürücüler, 137
İstatistik analiz, 327
İyodometrik titrasyonlar, 316
İyonlaşma derecesi, 47
İyon şiddeti, 21
İyon seçici elektrot, 275
İyot çözeltisiyle yapılan titrasyonlar, 316
İzomorf madde halinde çökme, 142

K

Klasik yöntemler, 3
Kalsiyum elektrodu, 275
Karbon dioksit elektrodu, 277
Karl-Fischer çözeltisi, 316
Katot, 254
Kaynağı bulunabilen hatalar, 325
Kaynağı bulunabilen hataların belirlenmesi ve giderilmesi, 326
Kaynağı bulunamayan hatalar, 327
Kimyasal tepkimeler ve denkleştirilmesi, 23
Kimyasal hesaplamalar, 28
Kimyasal pil, 252
Klasik yöntemler, 3
Koagülasyon, 142
Kolloidal çökelek, 139

Kompleks asit baz sistemlerinin titrasyonları, 180
Kompleksleşmenin çözünürlüğe etkisi, 128
Kompleks oluşumu ve titrasyonları, 227
Kompleks oluşum tepkimeleri, 228
Kupferon, 139
Kurutma ve yakma, 146
Kuvvetli asitler ve pH, 39
Kuvvetli asitin kuvvetli bazla titrasyonu, 164
Kuvvetli bazlar ve pH, 41
Kuvvetli elektrolit, 6
Kristal membran elektrot, 277

L

Lewis tanımı, 36

M

Metal hidroksitlerin sudaki çözünürlüğü, 125
Metalik indikatör elektrotlar, 269
Mol kesri, 17
Mol yüzdesi, 17
Molalite, 18
Molarite, 9
Mohr yöntemi, 216,221

N

Nerst eşitliği, 259
Nicel analiz, 1
Nitel analiz, 1
Nötralizasyon titrasyonları, 160

O

Ortak iyon etkisi, 105
Organik çöktürücüler, 139
Olgunlaştırma, 142

Ö

Örnekleme, 4
Örneklerin korunması, 4
Örneğin analize hazırlanması, 4
Örnek miktarını değiştirme yöntemi, 327

P

- Peptitleşme, 146
- Pil potansiyelleri, 267
- Polifonksiyonlu asit ve bazların titrasyonları, 186
- Poliprotik asitler ve pH, 54
- Poliprotik asit çözeltilerinde bileşimin pH ya bağlı olarak değişimi, 90
- Poliprotik asitlerin tuzları, 64
- Potansiyel gereksinimi, 300
- Potansiyometrik titrasyon,
- Potasyum bikromat çözeltisiyle yapılan titrasyonlar, 312
- Potasyum permanganat çözeltisiyle yapılan titrasyonlar, 309
- ppm, 16
- ppt, 15
- ppb, 16
- Primer adsorpsiyon tabakası, 141
- Primer standard madde, 160

R

- Redoks elektrotları, 269, 270
- Referans elektrot, 269

S

- Sabit pH de çözünürlük, 110
- Seçicilik katsayısı, 275
- Seçimli çöktürme, 152
- Seryum (IV) çözeltisiyle yapılan titrasyonlar, 314
- Sıvı temas potansiyeli, 256
- Sıvı membran elektrodu, 275
- Sistematik yaklaştırma, 119
- Sodyumdietilditiyokarbomat, 139
- Sodyum hidroksit ve sodyum karbonat karışımının titrasyonu, 208
- Sodyumtetrafenilbor, 139
- Sonradan çökme, 142
- Standart hidrojen elektrodu, 257
- Standart örneklerin analizi yöntemi, 326
- Suda asit ve baz dengeleri, 36
- Sudaki çözünürlük, 30
- Suyun iyonlaşma sabiti ve pH kavramı, 38
- Süzme işlemi, 145

T

- Tampon çözeltiler, 76
- Tamponlanmamış çözeltilerde çözünürlük, 117
- Tanık deney yöntemi, 326
- Tersinir pil, 253
- Tetrafenilarsonyum klorür, 139
- Titrant, 161

Titrasyonda genel prensipler, 160
Tiyoasetamid, 144,145
Triprotik asitlerin kuvvetli bazla titrasyonu, 195
Tuz köprüsü, 256
Türev eğrileri, 282

Ü

Üre, 144, 145

Y

Yabancı iyon etkisi, 107
Yer değiştirme tepkimeleri, 24
Yıkama işlemleri, 145
Yüzde derişim, 7

V

Veri atılması, Q testi, 341
Volhard yöntemi, 216,222

Z

Zayıf asitler ve pH, 43
Zayıf asitin kuvvetli bazla titrasyonu, 170
Zayıf bazlar ve pOH, 49
Zayıf bazın kuvvetli asitle titrasyonu, 174