



Marmara Üniversitesi Yayın No: 653
Eczacılık Fakültesi Yayın No: 16

ANALİTİK KİMYAYA GİRİŞ

[SULU ÇÖZELTİLERDE DENGE]
İkinci Baskı

Prof.Dr. Emre DÖLEN
Kimya Y. Mühendisi

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı

İstanbul - 2002



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN No : 653
ECZACILIK FAKÜLTESİ YAYIN No : 16

ANALİTİK KİMYA DİZİSİ - I

ANALİTİK KİMYAYA GİRİŞ

(SULU ÇÖZELTİLERDE DENGE)

(İkinci Tıpkı Baskı)

Prof.Dr. Emre DÖLEN
Kimya Y. Mühendisi

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı

İSTANBUL - 2002

ANALİTİK KİMYA DİZİSİ

- CİLT - I** : *Analitik Kimyaya Giriş (Sulu Çözeltilerde Denge)*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul 1991. (XXXII + 752 s.). (Tükendi).
- Analitik Kimyaya Giriş (Sulu Çözeltilerde Denge)*. İkinci tıpkı baskı. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul 2002. (XXXII + 752 s.).
- CİLT - II** : *Kalitatif Analiz Uygulaması (Yarımikro Yöntem)*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul 1987. (XXVIII + 344 s.). (Tükendi).
- Kalitatif Analiz Uygulaması (Yarımikro Yöntem)*. Gözden geçirilmiş ikinci baskı. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul 1997. (XXXII + 352 s.).
- CİLT - III** : *Kantitatif Analize Giriş*. (Örnek alınması, örneklerin analize hazırlanması, gravimetrik analiz yöntemleri, analiz sonuçlarının değerlendirilmesi).
- CİLT - IV** : *Analitik Kimya - Volumetrik Yöntemler*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul 1988. (XXII + 581 s.). (Tükendi).
- CİLT - V** : *Enstrümental Analiz*. (Atomik ve moleküler spektroskopi, spektrofotometrik tayinler, elektroanalitik yöntemler).
- CİLT - VI** : *Kimyasal Hesaplamalar ve Çizelgeler*. (Kimyasal hesaplamalar, çeşitli çizelgeler, kimyasal hesaplamalarda bilgisayar kullanımı).

ISBN - 975 - 400 - 207 - X

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR.

İKİNCİ BASKIYA ÖNSÖZ

Bu kitap analitik kimyanın temel kavramlarını vermeyi amaçlamaktadır. Analitik kimyanın temeli sulu çözeltilerdeki dengeler üzerine dayandığından konuya bu açıdan yaklaşmıştır.

Kitabın ilk 11 bölümü Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'ndeki "Analitik Kimya – I" dersinin konularını kapsamaktadır. Bununla birlikte, konular derse oranla daha geniş olarak ele alınmış ve kitaba bir başvuru kitabı niteliği kazandırılmak istenilmiştir.

Analitik kimyanın giriş kapısı olan ve daha önceleri kantitatif analiz kapsamında okutulan "Teraziler ve tartma" konusu bu kitaba alınmıştır. Ayırma ve saflaştırma işlemleri analitik kimyada önemli bir yer kapladığından kromatografi dışındaki başlıca ayırma ve saflaştırma yöntemlerine de yer verilmiştir.

Kristallenme konusu ayrıntılı olarak işlenmiştir. Redoks dengeleri ve piller analitik kimya açısından ve reaksiyonların gidişini önceden kestirme amacına yönelik olarak ele alınmıştır. Kompleksleşme dengeleri analitik kimya açısından gerek kalitatif analizdeki kompleksleşme reaksiyonlarını açıklamak ve gerekse kompleksometrik titrasyon yöntemlerine temel hazırlamak amacıyla oldukça ayrıntılı olarak işlenmiştir. Analitik kimya bakımından büyük önemi olan komplekslerin renklerini açıklamak için kristal alan teorisi üzerinde de durulmuştur. Kristallenmeye ilişkin 12. bölümde "Çözünürlük ve Kristallenme" ve kompleksleşme dengelerine ilişkin 14. bölümde de "Koordinasyon Kimyası" adları altındaki lisansüstü derslere yardımcı olma amaçlanmıştır.

Kitapta 208 tane çözülmüş örnek problem ile 448 tane çözülecek problem verilmiştir. Kitabın sonuna mol ağırlıkları, çözünürlük çarpımları ve standart redoks gerilimlerine ilişkin çizelgeler eklenmiş ve problemlerin tümü bu çizelgelerdeki değerler kullanılarak çözümlenip yanıtları verilmiştir. Kitaptaki şekil ve grafiklerin büyük çoğunluğu çeşitli kaynaklardan alınmış olmakla birlikte bunların tümü yeniden ve uyarlanarak çizilmiştir. Tüm şekil, grafik ve çizelgelerin alındıkları kaynaklar

belirtilmiştir. Genellikle dipnotu verilme yoluna gidilmemiş, ancak lisansüstü derslere yardımcı olması amaçlanan ve yukarıda belirtilen iki bölümde dipnotu kullanılmıştır.

Hatalar ve eksiklikler için okuyucuların hoşgörüsüne sığınırken yapılacak eleştirilerin ışığında bunların ileride giderilebileceği inancıyla kitabın başta öğrenciler olmak üzere tüm kullanıcılara yararlı olmasını dilerim.

Emre DÖLEN

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖNSÖZ..... | III |
| İÇİNDEKİLER..... | V |
| KAYNAKLAR..... | XXIII |
| 1. TEMEL KAVRAM VE TANIMLAR..... | 1 |
| 1.1. Kimyasal işlemler..... | 1 |
| Kımyasal analiz..... | 1 |
| <i>Kalitatif analiz.....</i> | 1 |
| <i>Kantitatif analiz.....</i> | 2 |
| <i>Analiz yöntemlerinin sınıflandırılması.....</i> | 3 |
| Kımyasal sentez..... | 4 |
| 1.2. Temel kavram ve tanımlar..... | 4 |
| Sistem..... | 4 |
| Homojen..... | 4 |
| Heterojen..... | 5 |
| Faz..... | 5 |
| Karışım..... | 5 |
| Dağılım sistemleri..... | 5 |
| 1. <i>Homojen dağılım sistemleri.....</i> | 6 |
| 2. <i>Kolloidal dağılım sistemleri.....</i> | 6 |
| 3. <i>Heterojen dağılım sistemleri.....</i> | 6 |
| Çözeltiler..... | 7 |
| Madde sistemleri..... | 7 |
| Çözünürlük..... | 7 |
| Hidratlar..... | 8 |
| Çökme..... | 10 |
| Saf madde ve saflık..... | 10 |
| Ayırma ve belirtme..... | 11 |
| 1.3. Maddelerin kurutulması..... | 11 |
| Fiziksel olarak bağılı su..... | 12 |
| Çözünmüş su..... | 12 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Tutulmuş su</i> | 12 |
| <i>Yüzeyde adsorplanmış su</i> | 12 |
| Kimyasal olarak bağlı su..... | 12 |
| <i>Kristal suyu</i> | 13 |
| <i>Yapısal su</i> | 13 |
| Kurutucular..... | 13 |
| 1.4. Ölçüler ve birimler | 16 |
| Ölçme..... | 16 |
| Birim sistemleri..... | 16 |
| SI sistemindeki bazı birimler..... | 19 |
| <i>Uzunluk birimleri</i> | 19 |
| <i>Kütle ve ağırlık</i> | 19 |
| <i>Hacim birimleri</i> | 20 |
| <i>Madde miktarı</i> | 21 |
| <i>Termodinamik sıcaklık</i> | 21 |
| <i>Yoğunluk</i> | 22 |
| <i>Özgül ağırlık</i> | 23 |
| 1.5. Kimyasal reaksiyon | 23 |
| Kuru yolla (katı maddeler ile) yapılan reaksiyonlar..... | 23 |
| Çözeltilerde meydana gelen reaksiyonlar..... | 24 |
| 1.6. Kalitatif analiz | 25 |
| Ön denemeler..... | 25 |
| 1. <i>Kapalı bir tüpte ısıtma</i> | 26 |
| 2. <i>Alev renklenmesi</i> | 26 |
| 3. <i>İnci denemeleri</i> | 28 |
| <i>Çalışma biçimi</i> | 29 |
| 4. <i>Sodyum karbonat ile odun kömürü üzerinde ısıtma</i> | 29 |
| 5. <i>Anyonlar için öndenemeler</i> | 30 |
| Analiz grupları..... | 30 |
| Katyonların belirtilmesi..... | 30 |
| <i>I. grup (HCl grubu)</i> | 30 |
| <i>II. grup (H₂S grubu)</i> | 30 |
| <i>III. grup [(NH₄)₂S grubu]</i> | 31 |
| <i>IV. grup [(NH₄)₂ CO₃ grubu]</i> | 31 |
| <i>V. grup (çözünen grup)</i> | 31 |
| Anyonların belirtilmesi..... | 31 |

| | |
|---|-----------|
| Belirtme reaksiyonlarının duyarlığı..... | 34 |
| <i>Duyarlık</i> | 34 |
| <i>Konsantrasyon sınırı</i> | 34 |
| <i>Seyreltme sınırı</i> | 35 |
| Spot-test yöntemi..... | 37 |
| 1.7. Kantitatif analiz | 37 |
| Gravimetri (gravimetrik analiz)..... | 37 |
| Volumetri (volumetrik analiz, titrasyon)..... | 38 |
| I) <i>Nötralleşme reaksiyonlarına dayanan yöntemler</i> | 40 |
| II) <i>Çökme reaksiyonlarına dayanan yöntemler</i> | 40 |
| III) <i>Kompleks oluşumuna dayanan yöntemler</i> | 40 |
| IV) <i>Redoks reaksiyonlarına dayanan yöntemler</i> | 40 |
| A) <i>Yükseltgemeye dayanan yöntemler</i> | 40 |
| B) <i>İndirgenmeye dayanan yöntemler</i> | 41 |
| Gazometrik analiz..... | 41 |
| Enstrümantal analiz (aletli analiz)..... | 41 |
| 1. <i>Spektroskopik yöntemler</i> | 43 |
| 2. <i>Elektroanalitik yöntemler</i> | 43 |
| 3. <i>Ayrırma yöntemleri</i> | 43 |
| 1.8. Çözülecek problemler | 44 |
| 2. TERAZİLER VE TARTMA | 45 |
| 2.1. Teraziler ve tartma | 45 |
| 2.2. Terazinin duyarlığı | 47 |
| Duyarlık..... | 47 |
| Duyarlığın yüke bağlılığı..... | 49 |
| Dengelenme periyodu..... | 51 |
| Ağırlıklar..... | 52 |
| 2.3. Analitik terazi | 54 |
| 2.4. Doğrudan tartma işlemi | 55 |
| Sıfır noktasının tayini..... | 56 |
| Serbest (uzun) salınım yöntemi..... | 56 |
| 1. <i>Sıfır denge noktasının bulunması</i> | 56 |
| 2. <i>Cismin yaklaşık ağırlığının bulunması</i> | 58 |
| 3. <i>Duyarlığın bulunması</i> | 59 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Kesin ağırlığın hesaplanması..... | 60 |
| Kısa salınım yöntemi..... | 60 |
| 2.5. Tartmada hatalar..... | 62 |
| Rastlantısal hatalar..... | 62 |
| 1. Operatör..... | 62 |
| 2. Bozuk teraziler..... | 63 |
| 3. Elektriklenme..... | 63 |
| 4. Sıcaklık farkları..... | 63 |
| 5. Örnek ve tartım kabının su veya havanın öteki bileşenleri ile etkileşimi..... | 63 |
| Belirlenebilir hatalar..... | 64 |
| Terazi kollarının eşit olmaması..... | 64 |
| Süstitüsyon (yerine koyma) yöntemi (Borda yöntemi)..... | 65 |
| Çift tartma yöntemi (Gauss yöntemi)..... | 65 |
| Ağırlıklardaki hatalar..... | 66 |
| 2.6. Havanın kaldırma etkisi (Vakumdaki ağırlık)..... | 67 |
| 2.7. Tek kefeli teraziler..... | 72 |
| 2.8. Çeşitli türdeki teraziler..... | 75 |
| Mikro teraziler..... | 75 |
| Ultramikro teraziler..... | 75 |
| Damper düzenekleri..... | 76 |
| 2.9. Terazilerin kullanılmasındaki kurallar..... | 77 |
| 2.10. Çözülecek problemler..... | 78 |
| Terazilerin duyarlığı..... | 78 |
| Tartma..... | 79 |
| Vakumdaki ağırlık..... | 81 |
| 3. ÇÖZELTİLERİN KONSANTRASYONLARI..... | 85 |
| 3.1. Konsantrasyon (Derişim)..... | 85 |
| 1) Çözeltinin hacmine göre ifade edilenler..... | 85 |
| 2) Çözeltinin kütleline göre ifade edilenler..... | 85 |
| 3.2. Yoğunluk..... | 85 |
| 3.3. Yüzde bileşim (Ağırlık yüzdesi)..... | 86 |
| Yüzde temelene göre çözelti hazırlanması..... | 86 |

| | |
|---|------------|
| Çapraz kuralı..... | 87 |
| 1) Aynı maddenin konsantrasyonları farklı iki çözeltisinin karıştırılması ile istenilen yüzdede üçüncü bir çözeltinin hazırlanması..... | 88 |
| 2) Bir çözeltinin seyreltilmesi..... | 88 |
| 3.4. Adi konsantrasyon..... | 89 |
| 3.5. Molarite (Molar konsantrasyon)..... | 90 |
| Çözeltilerin seyreltilmesi..... | 93 |
| 3.6. Normalite (Normal konsantrasyon)..... | 95 |
| Eşdeğer ağırlık..... | 95 |
| Eşdeğer gram..... | 95 |
| Etkime değeri..... | 95 |
| Eşdeğerlik ilkesi..... | 97 |
| Normalite..... | 97 |
| Molar ve normal çözeltilerin hazırlanması..... | 98 |
| Normalite-molarite ilişkisi..... | 99 |
| Çözeltilerin seyreltilmesi..... | 99 |
| 3.7. Molalite (Molal konsantrasyon)..... | 100 |
| 3.8. Mol kesri..... | 104 |
| 3.9. Hacim oranları..... | 106 |
| 3.10. Aktiflik..... | 110 |
| İdeal ve gerçek çözeltiler..... | 110 |
| Aktiflik katsayısı..... | 111 |
| Aktiflik katsayısı ve iyonik kuvvet..... | 112 |
| 3.11. Çözülecek problemler..... | 115 |
| Ağırlık yüzdesi..... | 115 |
| Adi konsantrasyon..... | 117 |
| Molarite..... | 117 |
| Normalite..... | 121 |
| Molalite..... | 123 |
| Mol kesri..... | 125 |
| Hacim oranları..... | 126 |
| Aktiflik..... | 126 |

| | |
|---|------------|
| 4. AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİ..... | 129 |
| 4.1. Ayırma ve saflaştırma işlemleri..... | 129 |
| 4.2. Çökeltilerin çözeltilerden ayrılması..... | 131 |
| 4.3. Aktarma (Dekantasyon)..... | 132 |
| 4.4. Santrifüjleme..... | 132 |
| Çökme hızı..... | 133 |
| 4.5. Süzme..... | 135 |
| Süzgeç kağıdının hazırlanması..... | 136 |
| Süzme tekniği..... | 137 |
| Vakumda süzme..... | 138 |
| Çökeltilerin yıkanması..... | 138 |
| Çöktürme..... | 139 |
| 4.6. Damıtma (Destilasyon)..... | 140 |
| Buharlaştırma..... | 140 |
| Buhar basıncı..... | 141 |
| Damıtma..... | 144 |
| 4.7. Süblimleştirme (Süblimasyon)..... | 146 |
| Normal basınçta süblimleştirme..... | 147 |
| Vakumda süblimleştirme..... | 147 |
| 4.8. Su buharı ile damıtma..... | 147 |
| Karışmayan sıvılar..... | 147 |
| Su buharı ile damıtma..... | 149 |
| Buhar fazının bileşimi..... | 153 |
| 4.9. Ekstraksiyon..... | 158 |
| Orantılı dağılım yasası..... | 158 |
| Ekstraksiyon..... | 160 |
| Ekstraksiyon yönteminin üstünlükleri..... | 161 |
| Ekstraksiyon düzenekleri..... | 161 |
| Ardışık ekstraksiyon..... | 165 |
| Katı durumdan ekstraksiyon..... | 167 |
| 1) Alkali perkloratlar..... | 168 |
| 2) Alkali heksakloroplatinatlar..... | 168 |
| 3) Alkali klorürler..... | 168 |

| | |
|---|------------|
| 4) <i>Toprak alkali klorürleri</i> | 168 |
| Eter ile ekstraksiyon (Metal klorürleri)..... | 168 |
| 4.10. Çözülecek problemler | 170 |
| Santrifüjleme..... | 170 |
| Damıtma..... | 170 |
| Ekstraksiyon..... | 171 |
| 5. KÜTLELERİN ETKİMESİ YASASI | 173 |
| 5.1. Kütlelerin etkimesi yasası | 173 |
| Dengenin konumu..... | 175 |
| <i>Le Chatelier ilkesi</i> | 176 |
| 1. <i>Konsantrasyon etkisi</i> | 176 |
| 2. <i>Basınç etkisi</i> | 176 |
| 3. <i>Sıcaklık etkisi</i> | 176 |
| 4. <i>Katalizörlerin etkisi</i> | 177 |
| 5.2. Zayıf elektrolitlerin iyonlaşması | 182 |
| Disosiyasyon derecesi..... | 183 |
| Ostwald'ın seyreltiklik yasası..... | 183 |
| 5.3. Denge sabiti ve aktiflik | 184 |
| Termodinamik denge sabitlerinin bulunması..... | 188 |
| 5.4. Çözülecek problemler | 189 |
| 6. ASİTLER VE BAZLAR | 191 |
| 6.1. Asit ve baz tanımları | 191 |
| Arrhenius'un klasik tanımı..... | 191 |
| Brönsted-Lowry kuramı..... | 192 |
| <i>Asit sabiti</i> | 194 |
| <i>Asitlerin kuvveti</i> | 194 |
| <i>Etkime değeri</i> | 195 |
| <i>Bazlar</i> | 195 |
| <i>Çözeltilerin asitliği ve bazlığı</i> | 196 |
| <i>Asitlendirme ve kalevilendirme</i> | 196 |
| <i>Klorür asidi</i> | 197 |
| <i>Nitrat asidi</i> | 198 |
| <i>Sülfat asidi</i> | 198 |

| | |
|---|------------|
| Lewis asit-baz kuramı..... | 198 |
| 6.2. Suyun iyonlaşması ve pH kavramı..... | 202 |
| pH kavramı..... | 202 |
| Suyun iyonlaşması..... | 203 |
| pH hesapları..... | 205 |
| 6.3. Zayıf asit ve baz çözeltileri..... | 207 |
| Henderson-Hasselbalch denklemi..... | 207 |
| Bir maddenin asit ve baz sabitleri arasındaki ilişki..... | 208 |
| 6.4. Bir zayıf asitten türeyen türlerin bağıl bolluğu..... | 210 |
| 6.5. Zayıf asitlerin asit sabitlerinin tayini..... | 212 |
| 6.6. Amforterlik..... | 221 |
| Amfiprotik maddeler..... | 221 |
| 6.7. Metal hidroksitlerin amfoterliği..... | 223 |
| Bir oksit veya hidroksidin amfoter özelliğinin açıklanması... | 223 |
| 6.8. Sülfürlerin amforterliği..... | 225 |
| 6.9. Çözülecek problemler..... | 226 |
| pH hesapları..... | 226 |
| Zayıf asitler ve bazlar..... | 228 |
| 7. ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ..... | 231 |
| 7.1. Yanyana ve birlikte meydana gelen dengeler..... | 231 |
| 1. Kütle denkliği (<i>Konsantrasyon denkliği, madde</i> | |
| <i>denkliği</i>)..... | 231 |
| 2. Yük denkliği (<i>Elektronötralite</i>)..... | 231 |
| 7.2. Asit çözeltileri ve pH..... | 232 |
| Kuvvetli asitler..... | 232 |
| Zayıf asitler..... | 233 |
| Çok zayıf asitler..... | 235 |
| 7.3. Baz çözeltileri ve pH..... | 236 |
| Kuvvetli bazlar..... | 236 |
| Zayıf bazlar..... | 237 |
| Çok zayıf bazlar..... | 239 |

| | |
|---|------------|
| 7.4. Asit-baz indikatörleri..... | 240 |
| Yapı ve renk değişiminin mekanizması..... | 243 |
| Geçiş alanı üzerine etkiyen etkenler..... | 245 |
| Karışım indikatörler..... | 251 |
| İndikatör çözeltilerinin hazırlanması..... | 252 |
| <i>Metil oranj</i> | 252 |
| <i>Fenolftalein</i> | 252 |
| <i>Metil kırmızısı</i> | 252 |
| <i>Timolftalein</i> | 252 |
| <i>Sülfoftaleinler</i> | 252 |
| <i>Litmus</i> | 253 |
| <i>Azolitmin</i> | 253 |
| İndikatörlerin kullanılması..... | 253 |
| 7.5. Çözülecek problemler..... | 255 |
| Asit ve baz çözeltileri..... | 255 |
| İndikatörler..... | 256 |
| 8. HİDROLİZ..... | 257 |
| 8.1. Hidroliz kavramı..... | 257 |
| 1. <i>Kuvvetli asit ve kuvvetli bazdan oluşan tuzlar</i> | 258 |
| 2. <i>Zayıf asit ve kuvvetli bazdan oluşan tuzlar</i> | 258 |
| 3. <i>Kuvvetli asit ve zayıf bazdan oluşan tuzlar</i> | 258 |
| 4. <i>Zayıf asit ve zayıf bazdan oluşan tuzlar</i> | 258 |
| <i>Hidroliz derecesi</i> | 259 |
| 8.2. Anyon hidrolizi..... | 259 |
| Tuz çözeltileri ve pH..... | 261 |
| Poliprotik asitlerin tuzları..... | 265 |
| 8.3. Katyon hidrolizi (Metal iyonlarının hidrolizi)..... | 268 |
| Tuz çözeltileri ve pH..... | 269 |
| Metal iyonlarının hidrolizi..... | 271 |
| 8.4. Anyon ve kationun birlikte hidrolizi..... | 275 |
| 8.5. Çözülecek problemler..... | 278 |
| Anyon hidrolizi..... | 278 |
| Kation hidrolizi..... | 279 |

| | |
|---|------------|
| 12.6. Aşırı doygunluk kuramları..... | 407 |
| Miers'in aşırı doygunluk kuramı..... | 407 |
| Miers kuramının sınırlamaları..... | 408 |
| Ting ve McCabe aşırı doygunluk kuramı..... | 410 |
| Ross kuramı..... | 411 |
| 12.7. Çekirdek oluşumunun mekanizması..... | 411 |
| Birincil çekirdeklenme..... | 411 |
| Homojen çekirdeklenme..... | 412 |
| Kelvin denklemi..... | 420 |
| Çekirdeklenme hızı..... | 420 |
| Heterojen çekirdeklenme..... | 421 |
| İkincil çekirdeklenme..... | 423 |
| 12.8. Kristallerin büyümesi..... | 423 |
| Kristallerin büyümesi..... | 423 |
| Büyüme hızı..... | 425 |
| 12.9. Kristal büyümesinin geometrisi..... | 429 |
| Kristal büyüklüğü ve biçimi..... | 429 |
| Kristal büyümesinin mikroskopik görünümü..... | 430 |
| Büyüme hızı denklemleri..... | 437 |
| ΔL yasası..... | 437 |
| 12.10. Çekirdeklenme ve büyüme..... | 438 |
| 12.11. Çökeltilerin oluşması ve tanecik büyüklüğü..... | 441 |
| <i>Homojen çöktürme</i> | 444 |
| 12.12. Küçük taneciklerin aşırı çözünürlüğü..... | 447 |
| 12.13. Çözülecek problemler..... | 455 |
| 13. REDOKS DENGELERİ (ELEKTROKİMYA)..... | 461 |
| 13.1. Yükseltgenme ve indirgenme..... | 461 |
| Yükseltgenme ve indirgenme..... | 461 |
| Redoks reaksiyonlarında normalite..... | 465 |
| 13.2. Elektrot gerilimleri ve Nernst yasası..... | 466 |
| Elektrot gerilimleri..... | 466 |
| Nernst yasası..... | 467 |

| | |
|---|------------|
| 13.3. Elektrokimyasal piller..... | 474 |
| Bir elektrokimyasal pilin kurulması..... | 474 |
| Pil gerilimi ve kutuplar..... | 476 |
| Konsantrasyon pilleri..... | 483 |
| Bir pilden elde edilen elektrik miktarı..... | 484 |
| Elektrot gerilimlerinin ölçülmesi..... | 487 |
| 13.4. Standart elektrot gerilimleri..... | 488 |
| Standart elektrot gerilimleri çizelgesi..... | 488 |
| Latimer ve Ebsworth diyagramları..... | 493 |
| Disproporsiyonlaşma reaksiyonları..... | 496 |
| Standart gerilimler çizelgesinin kullanılmasında göz önüne alınması gereken ek koşullar..... | 499 |
| <i>Kompleks yapıcılar</i> | 499 |
| <i>Reaksiyon hızı</i> | 500 |
| <i>Yan reaksiyonlar</i> | 500 |
| <i>Ardışık reaksiyonlar</i> | 501 |
| <i>Tersinir olmayan reaksiyonlar</i> | 501 |
| 13.5. İki redoks sisteminin karışımında denge sabiti..... | 503 |
| 13.6. Referans elektrotlar..... | 517 |
| Hidrojen elektrot..... | 517 |
| Potansiyometrik pH ölçümünün ilkesi..... | 520 |
| Kalomel elektrot..... | 521 |
| 13.7. İndikatör elektrotlar..... | 523 |
| Antimon elektrot..... | 523 |
| Kinhidron elektrot..... | 523 |
| Cam elektrot..... | 526 |
| <i>Asit hatası</i> | 531 |
| <i>Alkali hatası</i> | 531 |
| Gümüş-gümüş klorür elektrot..... | 534 |
| Metal elektrotlar..... | 534 |
| Platin elektrot (İnert elektrotlar)..... | 534 |
| Potansiyometrik pH ölçümü yöntemleri..... | 535 |
| 13.8. Redoks denklemlerinin kurulması ve denkleştirilmesi..... | 537 |
| 13.9. Çözülecek problemler..... | 545 |
| Normalite ve eşdeğerlik ilkesi..... | 545 |

| | |
|--|------------|
| Elektrot gerilimleri..... | 546 |
| Elektrokimyasal piller..... | 549 |
| Asit ve baz sabitlerinin bulunması..... | 555 |
| Çözünürlük çarpımının bulunması..... | 557 |
| Redoks dengeleri..... | 559 |
| İndikatör elektrotlar ve pH ölçümü..... | 564 |
| Redoks denklemlerinin kurulması..... | 564 |
| 14. KOMPLEKSLEŞME DENGELERİ (KOORDİNASYON KİMYASI)..... | 567 |
| 14.1. Koordinasyon bileşikleri..... | 567 |
| Koordinasyon bileşikleri..... | 567 |
| Kompleksler ve çift tuzlar..... | 570 |
| 14.2. Koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması..... | 570 |
| Eski adlandırma sistemleri..... | 570 |
| IUPAC adlandırma sistemi..... | 572 |
| I. Merkezi atomlar..... | 572 |
| II. İyonların sırası..... | 572 |
| III. İyonik olmayan kompleksler..... | 573 |
| IV. Ligandların adlandırılması..... | 573 |
| V. Ligandların düzenleniş sırasının belirtilmesi..... | 574 |
| VI. Sayı belirten önekler..... | 574 |
| VII. Adların bitimi..... | 575 |
| VIII. Yükseltgenme basamakları..... | 575 |
| IX. Köprü grupları..... | 576 |
| X. Bağlanma noktaları..... | 576 |
| XI. Geometrik izomerler..... | 577 |
| a) Karedüzlem kompleksler..... | 577 |
| b) Oktahedral kompleksler..... | 578 |
| XII. Optik izomerler..... | 579 |
| XIII. Kısaltmalar..... | 579 |
| 14.3. Koordinatif bağ kuramları..... | 581 |
| Koordinatif bağ kuramları..... | 581 |
| Effektif atom numarası kuralı (EAN)..... | 581 |
| 14.4. Elektron çifti bağı kuramı..... | 582 |

| | |
|---|------------|
| 14.5. Valans bağı kuramı (Valance bond theory, VBT)..... | 586 |
| 14.6. Kristal alan kuramı (Crystal field theory, CFT)..... | 589 |
| Kristal alan kuramı..... | 589 |
| Oktahedral kompleksler..... | 591 |
| Tetrahedral kompleksler..... | 594 |
| Magnetik özellikler..... | 597 |
| Metal komplekslerinin renkleri..... | 601 |
| 14.7. Koordinasyon sayıları..... | 604 |
| 14.8. Ligandların sınıflandırılması..... | 606 |
| Ligandların sınıflandırılması..... | 606 |
| Ligandların seçimliliği..... | 608 |
| 14.9. Metal kelatları..... | 609 |
| Metal kelatları..... | 609 |
| Kelat bileşiklerinin önemi..... | 611 |
| Karışım kompleksler..... | 611 |
| Komplekslerin analitik kimya açısından sınıflandırılması..... | 613 |
| 14.10. Koordinasyon bileşiklerinde izomeri..... | 613 |
| Stereo izomeri..... | 614 |
| Geometrik izomeri..... | 614 |
| Optik izomeri..... | 614 |
| Öteki izomeri türleri..... | 618 |
| İyonlaşma izomerisi..... | 618 |
| Hidrat izomerisi..... | 618 |
| Bağlanma izomerisi..... | 619 |
| Koordinasyon izomerisi..... | 619 |
| 14.11. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı..... | 619 |
| 14.12. Komplekslerin kararlılığı üzerine etkili olan etkenler..... | 624 |
| Merkezi atomun etkisi..... | 625 |
| 14.13. Komplekslerin kararlılığı üzerine ligandın etkisi..... | 628 |
| Dış sayısı (dentasyon) ve kelat etkisi..... | 630 |
| Sterik etkiler..... | 632 |
| 14.14. Labil ve inert kompleksler..... | 635 |

| | |
|---|------------|
| 14.15. Komplekslerin oluşumu ve disosiyasyonu..... | 636 |
| Komplekslerin disosiyasyonu..... | 636 |
| Metallerin aqua iyonları..... | 641 |
| Hidroksö kompleksleri (Amfoterlik)..... | 642 |
| Çökmenin denetlenmesi..... | 643 |
| 14.16. Kompleks oluşumunun analitik uygulamaları..... | 650 |
| Kalitatif analizde karşılaşılan başlıca kompleks türleri..... | 650 |
| (a) Aqua kompleksleri..... | 650 |
| (b) Ammin kompleksleri..... | 651 |
| (c) Hidroksö kompleksleri (Amfoter hidroksitler)..... | 651 |
| (d) Halojenür kompleksleri..... | 652 |
| (f) Kelatlar..... | 652 |
| Kimyasal özelliklerin denetlenmesi ve ayırmalar..... | 653 |
| 1. Redoks gerilimlerinin değişmesi..... | 653 |
| 2. Ayırma işlemleri..... | 656 |
| 3. Kompleks oluşumu ile çözünme..... | 657 |
| 4. Metallerini çöktürülerek ayrılması..... | 658 |
| 5. Metal komplekslerinin çözücüler ile ekstraksiyonu..... | 659 |
| 6. Maskeleyme..... | 662 |
| Renkli komplekslerin oluşması..... | 663 |
| Kalitatif analiz..... | 663 |
| Spektrofotometrik tayinler..... | 664 |
| Kompleksometri (Kompleksleşme titrasyonları)..... | 665 |
| 14.17. Kararlılık sabitlerinin bulunması..... | 666 |
| Kararlılık sabitlerinin önemi ve tayini..... | 666 |
| Optik yöntemler..... | 666 |
| Sürekli değişim yöntemi..... | 666 |
| Eşit absorpsiyon veren çözeltiler..... | 669 |
| Babko yöntemi..... | 670 |
| Mol oranı yöntemi..... | 671 |
| Potansiyometrik yöntemler..... | 673 |
| Serbest ligand konsantrasyonunun hesaplanması..... | 678 |
| \bar{n} değerlerinin hesaplanması..... | 680 |
| 14.18. Çözülecek problemler..... | 680 |
| Kordinasyon bileşiklerinin adlandırılması..... | 680 |

| | |
|---|------------|
| Effektif atom numarası kuralı..... | 685 |
| Valans bağı kuramı..... | 685 |
| Kristal alan kuramı..... | 687 |
| Koordinasyon bileşiklerinde izomeri..... | 689 |
| Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı..... | 691 |
| Komplekslerin disosiyasyonu..... | 691 |
| Aqua komplekslerinin disosiyasyonu..... | 694 |
| Hidroks kompleksleri..... | 694 |
| Kompleks oluşumu ile çözünme ve çökme..... | 695 |
| Kararlılık sabitlerinin bulunması..... | 697 |
| EK ÇİZELGELER..... | 699 |
| Çizelge - E1 : Mol ağırlıkları..... | 701 |
| Çizelge - E2 : Çözünürlük çarpımları..... | 715 |
| Çizelge - E3 : Standart redoks gerilimleri..... | 725 |
| DİZİN..... | 737 |



KAYNAKLAR

- ALIMARIN, I.P., FADEEVA, V.I. ve DOROKHOVA, E.N. : *Lecture Experiments in Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1976.
- ALPUT, O.: *Teorik Analitik Kimya*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1971.
- ANORGANISCHE und Allgemeine Chemie Grundpraktikum*. Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Basel, 1969.
- ATAMAN, O.Y. ve YARAR, B.: *Temel Kalitatif Analitik Kimya*. Ankara, 1978.
- AYRES, G.H. : *Quantitative Chemical Analysis*. Harper and Brothers Publishers, New York, 1958.
- BAER, C.D.: "The growth of large single crystals", *J.Chem.Educ.*, **67**(5), 410 - 412 (1990).
- BANCHERO, J.T. ve BADGER, W.L. : *Kimya Mühendisliğine Giriş – Ünit Operasyonlar*. Cilt 2. Çeviren İhsan Çataltaş. İnkılâp ve Aka Basımevi, İstanbul, 1973.
- BASOLO, F. ve JOHNSON, R.C. : *Coordination Chemistry*. W.A. Benjamin Inc., New York – Amsterdam, 1964.
- BASOLO, F. ve PEARSON, R.G. : *Mechanisms of Inorganic Reactions*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1958.
- BEKÂROĞLU, Ö.: *Koordinasyon Kimyası*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1972.
- BERKEM, A.R.: *Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1978.

- BERKEM, A.R. ve BAYKUT, S. : *Fizikokimya*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1975.
- BJERRUM, J. : *Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions*. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
- BLAEDEL, W.J. ve MELOCHE, V.M. : *Elementary Quantitative Analysis – Theory and Practice*. 2nd ed. Harper and Row Publishers, New York, 1963.
- BRAUN, R.D. : *Introduction to Instrumental Analysis*. McGraw–Hill Book Co., New York, 1987.
- BRICE, J.C. : *Crystal Growth Processes*. Blackie and Son Ltd., London, 1986.
- BRUMBLAY, R.U. : *Quantitative Analysis*. Barnes and Noble Books, New York, 1972.
- CAHN, R.S., *An Introduction to Chemical Nomenclature*. 4th ed. Butterworths, London, 1974.
- COTTON, F.A. ve WILKINSON, G. : *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York, 1964.
- DALEY, H.O. ve O'MALLEY, R.F. : *Problems in Chemistry*. 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
- DICK, J.G. : *Analytical Chemistry*. McGraw–Hill, Tokyo, 1973.
- DMITRIEV, I.S. : *Symmetry in the World of Molecules*. Mir Publishers, Moscow, 1979.
- DÖLEN, E.: *Anorganik Kimya Uygulaması*. İstanbul, 1974. (Teksir).
- DÖLEN, E. : *Kimyasal Formüller ve Denklemler*. İ.İ.T.İ.A. Eczacılık Bilimleri Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1982.
- DÖLEN, E.: *Redoks Olayları – Denklem Kurma ve Denkleştirme*. 2. baskı. Özkur Ofset, İstanbul, 1983.
- DÖLEN, E.: *Koordinasyon Kimyası (Laboratuvar Denemeleri)*. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İstanbul, 1983.

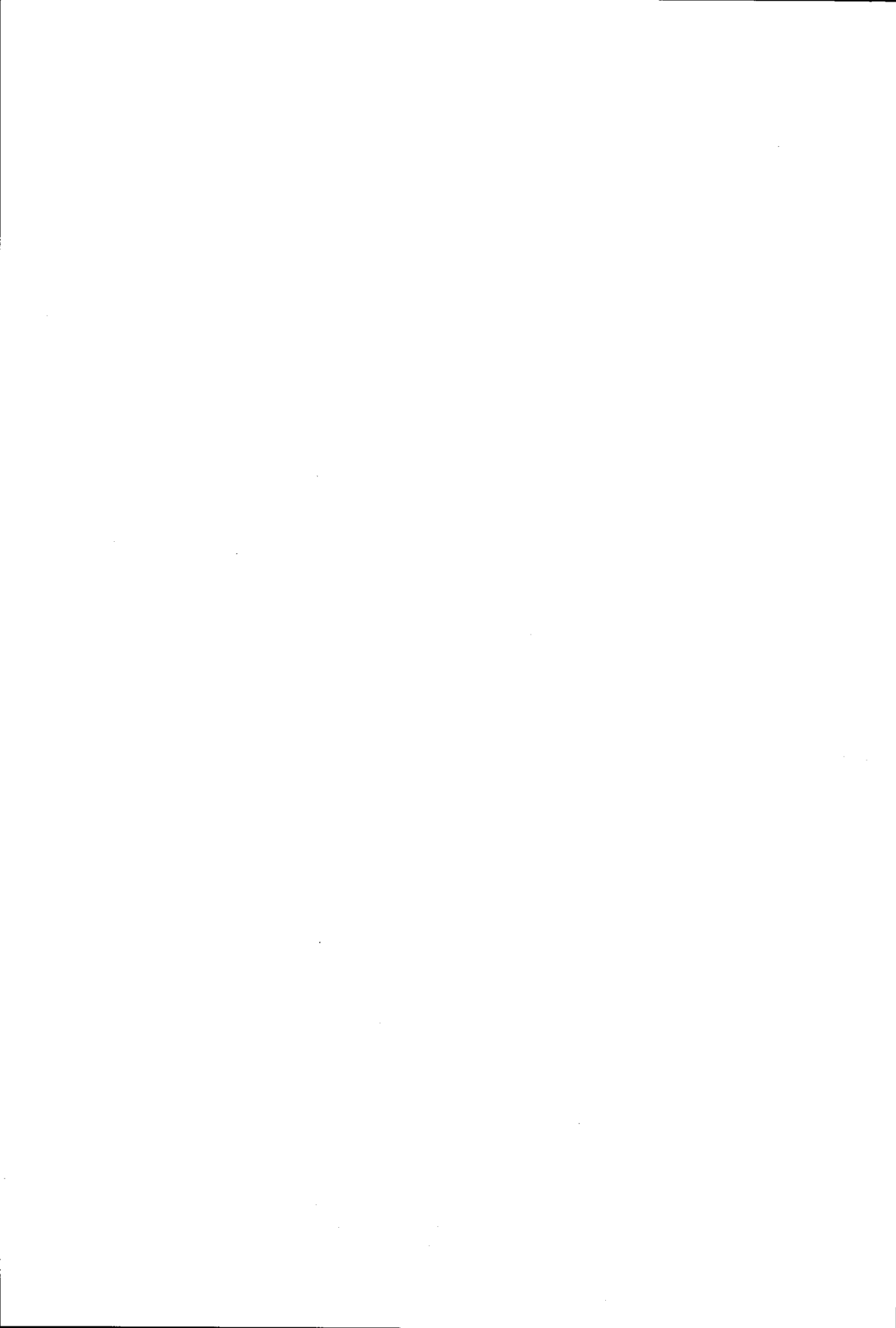
- DÖLEN, E.: *Analitik Kimya (Volumetrik Yöntemler)*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1988.
- DÖLEN, E. ve PEKİN, M. : *Kalitatif Analiz Uygulaması*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1987.
- DURRANT, P.J. ve DURRANT, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*. Longmans, London, 1966.
- ERDİK, E. ve SARIKAYA, Y. : *Temel Üniversite Kimyası*. Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, 1984.
- FERNANDO, Q. ve RYAN, M.D. : *Calculations in Analytical Chemistry*. Harcourt Brace Javanovich Inc., New York, 1982.
- FRESENIUS, W. : "Results and trends in analytical chemistry during the past 20 years", *Reviews on Analytical Chemistry presented at the Euroanalysis Conference II held in Budapest, Hungary 25 – 30 August, 1975*. Editor W. Fresenius. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977.
- FRIDENBERG, E. : *Laboratory Experiments in General Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1974.
- GILREATH, E.S. : *Kalitatif Analizde Deneysel İşlemler*. Çeviren : Ö. Bekâroğlu, Bursa Üniversitesi Yayınları, Bursa, 1979.
- GRIFFITHS, P.J. F. ve THOMAS, J.D.R. : *Calculations in Advanced Physical Chemistry*. Edward Arnold Publishers, London, 1963.
- GÜNDÜZ, T. : *Kalitatif Analiz Ders Kitabı*. Diyarbakır Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Diyarbakır, 1979.
- GÜNDÜZ, T. : *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1975.
- HAMILTON, L.F. ve SIMPSON, S.G.: *Calculations of Analytical Chemistry*. 6th ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1960.
- HAMILTON, L.F. ve SIMPSON, S.G. : *Quantitative Chemical Analysis*. 12th ed. Macmillan Company, 1964.
- HESLOP, R.B. : *Numerical Aspects of Inorganic Chemistry*. Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam, 1970.

- HOLDEN, A. ve SINGER, P. : *Crytals and Crystal Growing*. Anchor Books, New York, 1960.
- KOLTHOFF, I.M. ve SANDELL, E.B. : *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd ed. MacMillan Co., New York, 1952.
- KONAK, A.R. : "Kristallerin büyümesi ile ilgili genel prensipler", *Kimya Mühendisliği*, Sayı 59 (Haziran 1973), 15-16.
- KRESHKOV, A.P. ve YAROSLAVTSEV, A.A. : *Course of Analytical Chemistry*. Volume 1: *Qualitative Analysis*. Mir Publishers. Moscow, 1977.
- KÜSTER-THIEL : *Rechentafeln für die Chemische Analytik*. 103. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- LAITINEN, H.A. ve HARRIS, W.E.: *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.
- LUNDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A. ve HOFFMAN, J.I. : *Applied Inorganic Analysis*. 2nd ed. John Wiley and Sons Inc., New York, 1955.
- LURIE, J.: *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1975.
- LYNCH, P.F. : *Orbitals and Chemical Bonding*. Longman, London, 1966.
- MAHAN, B.H. : *University Chemistry*. Addison-Wesley Publishing Co., 1965.
- MARTELL, A.E. ve CALVIN, M. : *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1956.
- McCABE, W.L., SMITH, J.C. ve HARRIOT, P.: *Unit Operations of Chemical Engineering*. 4th ed. McGraw-Hill, New York, 1986.
- MEITES, L., THOMAS, H.C. ve BAUMAN, R.P. : *Advanced Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1958.
- MORTIMER, C.E. : *Modern Üniversite Kimyası*. Cilt 1. Çeviren Turhan Altınata et al. Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1988.

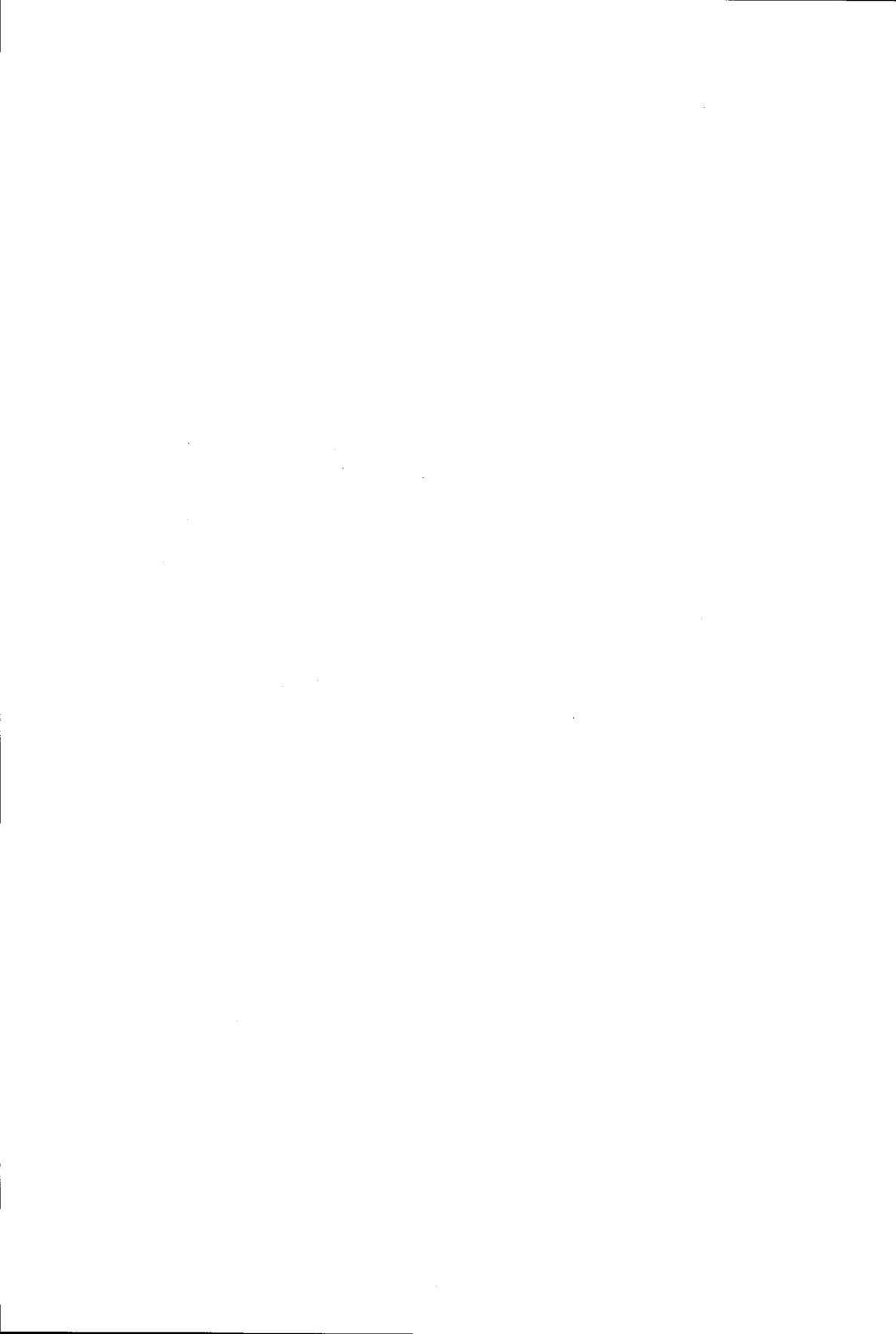
- MULLIN, J.W.: *Crystallization*. Butterworths, London, 1972.
- NYLEN, P. ve WIGREN, N. : *Stökiyometriye Giriş*. Çeviren O. Alpaut. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1974.
- NYMAN, C.J. ve KING, G.B. : *Problems for General Chemistry and Qualitative Analysis*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1966.
- OLSON, A.R., KOCH, C.W. ve PIMENTAL, G.C. : *Introductory Quantitative Chemistry*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1956.
- OTMAN, R. : *Ölçmenin Fiziksel Esasları ve Birim Sistemleri*. İnkılâp ve Aka Basımevi, İstanbul, 1973.
- ÖZCAN, E. ve DÖLEN, E. : *Anorganik Kimya Laboratuvarı*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1976.
- ÖZSAVAŞCI, C. : *Analitik Kimya (Temel Kavramlar)*. Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1983.
- PEKİN, B., ERDİN, N., TEMİZER, A., UTKU, Ö. ve KALAYCIOĞLU, G.: *Fizikokimya Deneyleri*. Cilt 2. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornova-İzmir, 1969.
- PERRY, R.H. ve CHILTON, C.H. (Ed) : *Chemical Engineers' Handbook*. 5th ed. McGraw-Hill, 1973.
- PETRUCCI, R.H. ve WISMER, R.K. : *General Chemistry With Qualitative Analysis*. 2nd ed. Macmillan Publishing Co., New York, 1987.
- PIERCE, W.C., HAENISCH, E.L. ve SAWYER, D.T.: *Quantitative Analysis*. 4th ed. John Wiley and Sons Inc., New York, 1958.
- POTAPOV, V.M., *Stereochemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1979.
- PUDDEPHATT, R.J. ve MONAGHAN, P.K. : *The Periodic Table of the Elements*. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1988.
- SMITH, R.N. ve PIERCE, C. : *Solving General Chemistry Problems*. 5th ed. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1980.
- STARY, J., *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. The Macmillan Co., New York, 1964.

- STRICKLAND–CONSTABLE, R.F. : *Kinetics and Mechanism of Crystallization*. Academic Press, London, 1968.
- SYKES, A.G., *Kinetics of Inorganic Reactions*. Pergamon Press, Oxford, 1970.
- TEREM, H.N. : *Kimya Mühendisliği*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1971.
- THOMPSON, A.R.: "Crystallization", *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 4. R.E. Kirk ve D.F. Othmer (Ed). Interscience, New York, 1954.
- TULUS, R. : *Kalitatif Kimyasal Analiz*, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1975.
- TUNALI, N.K. ve ARAS, N.K. : *Kimya–Temel Kavramlar*. 5. baskı. Başarı Yayınları, Ankara, 1983.
- TÜRKÇE Kimya Terimleri El Kitabı. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1981.
- VOGEL, A.I. : *A Text–Book of Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd ed. Longmans, London, 1968.
- VOGEL, A.I. : *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. 5th ed. Revised by G. Svehla. Longman, New York, 1979.





**ANALİTİK
KİMYAYA
GİRİŞ**



TEMEL KAVRAM VE TANIMLAR

1.1.KİMYASAL İŞLEMLER

Kimyasal işlemler, *kimyasal analiz* ve *kimyasal sentez* olarak başlıca iki temel gruba ayrılır. Bunları sırasıyla inceleyelim.

Kimyasal analiz

Kimyasal analizin genel amacı maddenin bileşiminin aydınlatılmasıdır. Bir madde veya karışımda bulunan element veya atom gruplarının belirlenmesi ve bunların o madde veya karışım içinde hangi oranlarda bulunduğu saptanması için yapılan işlemlerin toplamına *kimyasal analiz* adı verilir. Kimyasal analiz işlemleri için gerekli kuramsal temelleri ve çalışma yöntemlerini araştıran ve inceleyen kimya dalına da *analitik kimya* adı verilir.

Kalitatif analiz : Bir maddenin hangi bileşenlerden (element veya bileşik) oluştuğunu saptamak amacıyla yapılan analiz işlemlerine *kalitatif (nitel) analiz* adı verilir. Bunun yanında, göz önüne alınan (analizlenen) maddedeki elementlerin hangi durumlarda (yükseltgenme basamakları, anyon veya katyon biçimi) ve birbirleri ile ne gibi ilişkiler içinde bulduklarının saptanması yani maddenin yapısının aydınlatılması da önemlidir. Genellikle maddelerin bileşenlerini doğrudan doğruya tanıma ve saptama olanağı olmadığından, bunların

bileşimi bizce bilinen bazı belirli maddelerin etkisiyle kendine özgü ve duyularımızla farkedebileceğimiz yeni özellikler almasından yararlanılır. Bu amaçla kullanılan ve bileşimi bizce önceden bilinen etkili maddelere *kimyasal belirteç (reaktif)* veya kısaca *belirteç* ve ortaya çıkan kimyasal olaya da *kimyasal reaksiyon* adı verilir.

Örneğin, çok seyreltik bir baryum klorür (BaCl_2) çözeltisi üzerine damla damla çok seyreltik sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltisi katarsak beyaz bir çökelti oluşur. Bu kez aynı işlemin tersini yapacak olursak, yani sodyum sülfat çözeltisine baryum klorür çözeltisi katacak olursak gene beyaz bir çökelti oluşur :



Her iki durumda da oluşan beyaz çökelti baryum sülfattır. Denklemi yalnız reaksiyona giren bileşenleri göz önüne alarak yazacak olursak,



olur. Buna göre, Ba^{2+} iyonu sülfat iyonunun ve sülfat iyonu da Ba^{2+} iyonunu belirtir. Analitik kimyada reaksiyon denklemlerinin yazımında yukarıda olduğu gibi yalnız birbirleri ile reaksiyona giren iyon veya maddeler göz önüne alınır ve formül birimlerine göre denklem yazımından kaçınılır.

Kantitatif analiz : Hangi bileşenlerden (element veya bileşik) oluştuğu kalitatif analiz yardımıyla bulunmuş olan bir madde veya karışımda bu bileşenlerin hangi miktarlarda veya yüzde oranlarında bulduklarının saptanması için yapılan analiz işlemlerinin toplamına *kantitatif (nicel) analiz* adı verilir.

Her iki analiz dalının da kendine özgü yöntemleri olmakla birlikte, bazı yöntemler her ikisinde de ortaktır. Bu ortaklık daha çok kalitatif analiz yöntemlerinden kantitatif analiz yöntemlerine doğrudur. Başka bir deyimle, kalitatif analiz yöntemlerinin bir çoğu koşullar denetlenerek kantitatif analiz için de uygulanabilir. Bu durumun karşısına oldukça seyrek rastlanır. Kalitatif analiz sonuçları kantitatif analizde uygulanacak yöntemin seçimini de etkiler.

Belirli bir maddenin kantitatif tayini için uygulanacak yöntemler bu maddenin birlikte bulunduğu başka maddelerin cinsine bağlıdır. Örneğin, demir(II) iyonları sodyum, potasyum, alüminyum ve sülfat iyonları yanında potasyum permanganat yardımıyla doğrudan tayin edilebilir. Buna karşılık, asitli ortamda klorür de yükseltgendiğinden bu tayin işlemi klorür varlığında yapılamaz. Genel olarak bir örnek içinde ne kadar az sayıda iyon veya bileşik varsa kantitatif analizi de o oranda kolaydır.

Kantitatif analiz gerek kimya alanındaki bilimsel araştırmalarda ve gerekse kimya endüstrisinde (üretimin çeşitli aşamalarda denetimi, kalite denetimi) çok önemli bir yere sahiptir.

Analiz yöntemlerinin sınıflandırılması : Kimyasal analiz, analizi yapılan maddelerin niteliğine göre *anorganik analiz* ve *organik analiz* olarak ikiye ayırılır. Genel ilkeleri aynı olmakla birlikte aralarında önemli farklar vardır. Anorganik ve organik maddelerin kantitatif analizleri arasında önemli farklar olmasına karşılık kantitatif analizleri arasında çok büyük farklılıklar yoktur. Organik maddelerin kantitatif ve kantitatif analizleri organik kimya kapsamı içinde incelenir. Analitik kimya daha çok anorganik maddelerin kantitatif ve kantitatif analizini kapsar

Analitik yöntemler (kantitatif ve kantitatif) kullanılan örnek miktarına göre aşağıda (Çizelge – 1) de verildiği biçimde sınıflandırılırlar*.

ÇİZELGE – 1

Analiz yöntemlerinin sınıflandırılması

| Analiz yöntemi | Alınan örnek miktarı |
|-----------------------|----------------------|
| Adi veya makro yöntem | 100 mg |
| Yarımikro yöntem | 10 mg |
| Mikro yöntem | 1 mg |
| Ultramikro yöntem | 0,001 mg veya 1 µg |
| Submikrogram yöntem | 0,01 µg |

* Kirk, P.L.: *Quantitative Ultramicroanalysis*. Wiley, New York, 1950. (Table 1).

Kimyasal analiz bilgi, beceri ve sabır gerektiren bir işlemdir. Bir kimyacı ile bir analizci farklı nitelikteki kişilerdir. Analizci belirli analizler konusunda beceri kazanmış olan ve bu analizleri dikkat ve sabırla yapan kişidir. Yaptığı analizlerin temel ilkeleri konusunda fazla bilgi sahibi olması gerekli değildir. Buna karşılık kimyacı, analitik kimyanın temel ilkelerini iyi bilen, analizde uygulanması gereken yöntemin seçimini yapabilen, karşılaşılan güçlükleri yenebilen ve gereğinde analizi yapabilen kişidir.

Analitik kimyada çok karşılaşılan bazı elementlerin belirtilmeleri ve tayini büyük önem taşır. Çeşitli anyon ve katyon biçimlerinde bulunabilen bu elementlerin başlıcaları Al, As, Ag, B, Br, Ba, Cr, Cu, Co, Ca, Cl, F, Fe, Hg, I, K, Mo, Mn, Na, Ni, N, P, Pb, S, Si, Sb, Ti, V ve Zn dur.

Kimyasal sentez

Basit yapılu maddelerden daha karmaşık yapılu maddelerin elde edilmesine *kimyasal sentez* veya kısaca *sentez* adı verilir. Kimyasal sentezin asıl uygulama alanı organik kimyadır. Eldeki maddelerden yola çıkarak kimyasal yöntemler yardımıyla belirli maddelerin saf olarak elde edilmesine *preparat yapma* adı verilir. Bu işlem ile kimyasal sentez arasında kesin bir ayırım yoktur.

1.2. TEMEL KAVRAM VE TANIMLAR

Analitik kimyada çok karşılaşılan bazı temel kavram ve tanımları kısaca inceleyelim.

Sistem

Belirli sınırlar ile çevreden ayrıldığı varsayılan uzay parçasına *sistem* adı verilir.

Homojen

Bir sistemin fiziksel özellikleri bu sistemin her noktasında aynı yöne doğru aynı olarak saptanıyorsa bu sistem *homojen*'dir.

Heterojen

Bir sistemin fiziksel özellikleri bu sistemin her noktasında aynı yöne doğru farklı olarak saptanıyorsa bu sistem *heterojen*'dir.

Faz

Heterojen bir sistemin ayrı ayrı homojen olan bölümlerine *faz* adı verilir. Fazlar belirli ve kesin sınırlar ile birbirlerinden ayrılırlar.

Karışım

İki veya daha çok sayıda maddenin aralarında kimyasal bir olay yani kimyasal bir değişme olmaksızın birbirleriyle karışması sonucu oluşan sisteme *karışım* adı verilir. Bir karışım homojen veya heterojen olabilir. Kendisini oluşturan maddeler gözle veya optik araçlarla farkedilebilen ve mekanik yollarla birbirinden ayrılabilen karışımlara *heterojen karışım* adı verilir. Kendisini oluşturan bileşenler gözle veya optik araçlarla farkedilemeyen ve mekanik yollarla birbirinden ayrılamayan karışımlara da *homojen karışım* adı verilir. Örneğin, heterojen bir karışım olan süt santrifüjlenirse yağ damlacıkları ayrılır ve geriye saydam bir sıvı kalır. Buna karşılık, homojen bir karışım olan tuzlu su için böyle bir ayrılma söz konusu değildir. Karışımlar genelde birer dağılım sistemidirler.

Dağılım sistemleri

Bir fazı başka bir faz içinde ince dağılmış durumda içeren sistemlere *dağılım sistemi* (veya *dispers sistem*) adı verilir. Sistemin homojen veya heterojen oluşu dağılmış durumda bulunan fazın taneciklerinin büyüklüğüne bağlıdır. Bununla birlikte dağılım sistemi terimi çoğu kez heterojen sistemler için kullanılır. Dağılım sisteminde dağılmış olarak bulunan maddeye *dağılmış madde* (veya *dispers madde*) ve dağılım sistemindeki dağıtıcı faza da *dağıtıcı madde* veya *dağıtıcı ortam* (*dispersiyon maddesi* veya *ortamı*) adı verilir.

Dağılım sistemleri dağılan maddenin taneciklerinin büyüklüğüne göre sınıflandırılırlar.

1. Homojen dağılım sistemleri : Homojen dağılım sistemlerine *çözelti* adı verilir. Çözeltiler iki veya daha çok sayıda maddenin homojen karışımıdır. Çözeltiler, bir maddenin (*çözünen*) başka bir madde (*çözücü*) içinde homojen olarak dağılması sonucu oluşurlar. Çözeltiler durumunda dağılmış taneciklerin çapı atom veya molekül çapları mertebesinde. Taneciklerin çapları görünür ışığın dalga boyundan küçük olduğundan bunların herhangi bir optik araç yardımı ile de olsa gözlenmeleri olanaksızdır.

2. Kolloidal dağılım sistemleri : Dağılmış maddenin taneciklerinin çapları $0,1 \mu (= 100 \text{ m}\mu = 10^{-5} \text{ cm})$ ile $0,001 \mu (= 1 \text{ m}\mu = 10^{-7} \text{ cm})$ arasında olan dağılım sistemlerine *kolloidal dağılım sistemi* veya *kolloidal çözelti* adı verilir. Kısaca *kolloitler* olarak da adlandırılan bu dağılım sistemleri mikroskopta homojen ve ultramikroskopta heterojen olarak görünürler. Kolloit sistemler homojen dağılım sistemleri (çözeltiler) ile heterojen dağılım sistemlerinin arasında yer alırlar.

3. Heterojen dağılım sistemleri : Dağılmış maddenin taneciklerinin çapları $0,1 \mu (= 100 \text{ m}\mu = 10^{-5} \text{ cm})$ ile $1 \mu (= 10^{-4} \text{ cm})$ arasında olan dağılım sistemlerine *kaba dağılım sistemleri* ve dağılmış maddenin taneciklerinin çapları $1 \mu (= 10^{-4} \text{ cm})$ ile $10 \mu (= 10^{-3} \text{ cm})$ arasında olan dağılım sistemlerine de *çok kaba dağılım sistemleri* adı verilir. Heterojen dağılım sistemleri kendilerine yeterli süre tanındığında tanecik büyüklüğü ile kısalan bir süre içinde fazlarına ayrılırlar.

ÇİZELGE - 2

Dağılım sistemlerinin dağıtıcı ve dağılan maddelere göre sınıflandırılması

| Dağıtıcı ortam | Dağılan madde | | |
|---|---|--|--|
| | GAZ | SIVI | KATI |
| GAZ | gaz → gaz Homojen gaz karışımları (hava) | sıvı → gaz Sıvı aerosol (bulut, sis) | kati → gaz Kati aerosol (duman) |
| SIVI (Dağılım sistemi homojen ise ÇÖZELTİ) | gaz → sıvı Köpük (bira köpüğü) | sıvı → sıvı Emülsiyon (suda yağ) | kati → sıvı Süspansiyon (suda kükürt) |
| KATI | gaz → kati Kati köpük (pomza taşı) | sıvı → kati Kati emülsiyon (sütlü kuvars) | kati → kati Kati çözelti (alaşım, safir, yakut) |

Çözeltiler

Genellikle, bir bileşenin üstün geldiği homojen karışımlara *çözelti* adı verilir. Çözeltiler katı, sıvı veya gaz olabilirler. Çözeltilerin bileşimi homojenlikleri bozulmaksızın belirli sınırlar içinde değiştirilebilir. Çözeltinin temel yani miktarca en çok bulunan bileşenine *çözücü* ve çözeltinin içinde az miktarda bulunan bileşen veya bileşenlerden her birine de *çözünen* adı verilir. Analitik kimya açısından önemli olan çözeltiler katıların sıvılardaki çözeltileridir. Anorganik bileşikler için, eğer ayrıca belirtilmemişse, daima sulu yani çözücüsü su olan çözeltiler anlaşılır. Anorganik maddelerin sulu çözeltilerinde çözünen madde genellikle iyonları biçiminde bulunur.

Çözeltiler homojen yani berrak ve bütünüyle saydam olmalıdır. Çözeltiler renkli olabilir. Örneğin, potasyum permanganatın çözeltisi mor-menekşe ve potasyum dikromatın çözeltisi de sarı - turuncu renklidir. Çözelti berrak değilse ve süt görünümünde ise sıvı içinde ince dağılmış katı tanecikleri veya yabancı sıvı damlacıkları vardır, yani sistem heterojendir. Bu durumda da asıl sıvı faz içinde çözünmüş maddeler bulunabilir. Dağılmış bulunan çözünmemiş madde iri taneler biçiminde ise bir süre sonra da olsa kabın dibine çöker. Dağılmış maddenin kolloidal tanecikler büyüklüğünde olması durumunda sistem çok uzun süre kararlı kalır ve bu tanecikler adi bir süzgeçten geçerler.

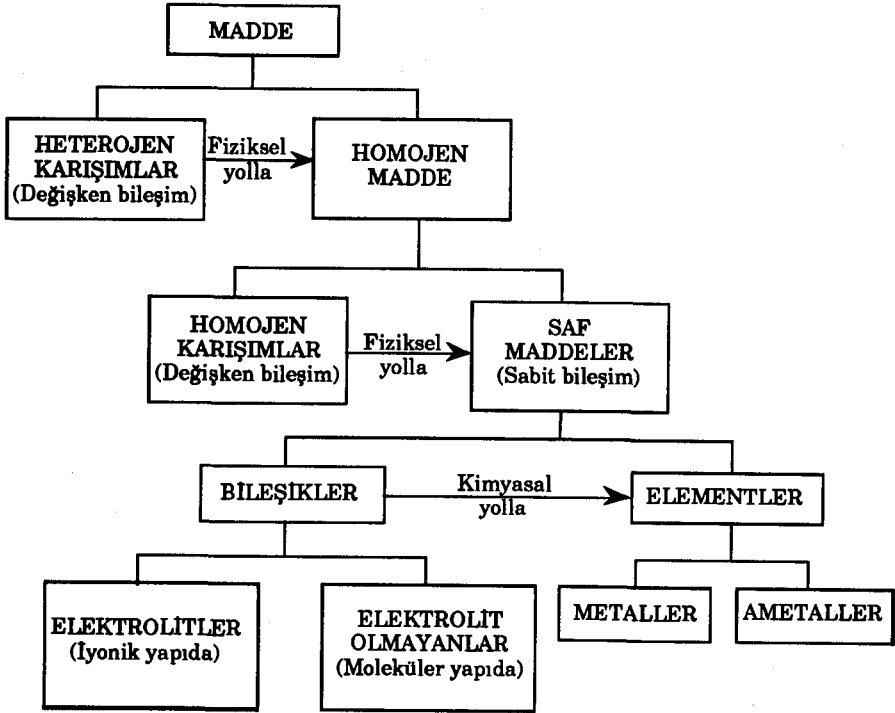
Madde sistemleri

Madde sistemleri yukarıda açıklanan tanım ve kavramlara göre (Şekil - 1) deki biçimde sınıflandırılabilirler.

Çözünürlük

Bir maddenin başka bir maddedeki çözünürlüğü çözünen madde ile çözücünün cinsine ve belirli bir sistem için de sıcaklığa bağlıdır. Belirli bir maddenin belirli bir sıvıda (örneğin suda) belirli bir sıcaklıkta çözünebileceği maksimum miktara *çözünürlük* ve bu durumdaki çözeltilere de *doymuş çözelti* adı verilir. Doymuş çözeltiler buldukları sıcaklıkta daha fazla madde çözemeyen çözeltilerdir. Maddelerin

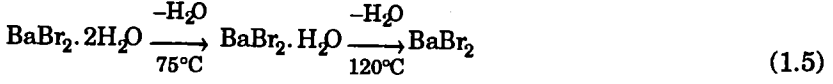
çözünürlükleri doymuş çözeltinin yüzdesi veya konsantrasyonu olarak verilir. Çözünürlük genellikle, belirli bir sıcaklıkta 100 g çözücünün çözebileceği maddenin gram miktarı (g/100 g) veya doymuş çözeltinin 100 mL sinde çözünmüş olarak bulunan maddenin gram miktarı (g/100 mL) olarak belirtilir. Değişik maddelerin sudaki çözünürlükleri son derece farklıdır. Hiç bir maddenin hiç bir çözücüdeki çözünürlüğü sıfır değildir. Bununla birlikte, çözünebilir maddenin konsantrasyonu kimyasal yöntemler ile ölçülemeyecek kadar az ise bu maddeye çözünmez denir. Çözünmez olarak nitelenen iki maddenin çözünürlükleri de birbirlerinden büyük oranda farklı olabilir.



Şekil - 1 : Madde sistemlerinin sınıflandırılması.

Hidratlar

İyonik yapıdaki bir maddenin bir çözücüde çözünmesini göz önüne alalım. Kristal örgüsünde bulunan iyonlar çözücü molekülleri tarafından karşılıklı elektrostatik çekimler sonucunda koparılarak çözücü içine



Bu tür reaksiyonlar *tersinir* veya *iki yönlü* reaksiyonlardır. Kristal suyu içeren tuzlar belirli bir buharlaşma basıncı gösterirler ve bu basınç her hidrat için kendine özgüdür. Hidratların bazıları havada kaldıklarında kristal sularının bir bölümünü veya tamamını kolaylıkla kaybederler. Eğer havadaki su buharının kısmi basıncı hidratın buharlaşma basıncından daha küçükse, hidrat havaya su vererek daha az su içeren düşük hidratlara veya anhidrit biçimine dönüşür. Örneğin, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kuru havada kristal suyunun tamamını kaybederek Na_2CO_3 formülündeki anhidrit biçime dönüşür.

Bazı maddeler havanın nemini absorplayarak hidrat biçimine dönüşürler. Bunlara *nem çekici (higroskopik) maddeler* adı verilir. Buna karşılık, bazı maddeler havanın nemini aldıklarında hidrat biçimine dönüşmeyip sulanırlar, yani çözelti durumuna geçerler. Bu tür tuzlar kurutma amacıyla kullanılırlar. Örneğin, CaCl_2 bu amaçla geniş ölçüde kullanılır.

Çökme

İki saydam çözeltinin karıştırılması sonucunda çözünmeyen ve dolayısıyla ince dağılmış katı durumda ayrılan yeni bir maddenin oluşmasına *çökme*, ayrılan maddeye de *çökelti* adı verilir. Çökme için yeni bir maddenin oluşması yeterli değildir. Oluşan maddenin çözünmez veya az çözünür olması ve bir çökelti biçiminde ayrılması gereklidir. Anorganik bileşikler için çökme olayları iyonlar arasında olur ve bir çözeltideki bir iyon, öteki çözeltideki karşıt yüklü iyon ile o çözücüdeki çözünürlüğü çok az olan bir bileşik verirse, bu bileşik çökelti biçiminde ayrılır. Çöktürme reaksiyonları sonucunda çökelti biçiminde ayrılan iyon, aynı çözeltide bulunan ve çöken iyon ile oluşturdukları bileşikleri suda çözünen öteki iyonlardan ayrılmış olur.

Saf madde ve saflık

Yalnız tek bir belirli maddeden oluşan ve başka yabancı maddeleri

içermeyen maddelere *saf madde* adı verilir. Mutlak anlamda saf madde yoktur. Buna göre, içinde eser miktarda yabancı maddeler (safsızlık) bulunan ve bu safsızlıkların bilinen kimyasal yöntemler ile farkına varılması olanağı olmayan maddelere saf madde adı verilir. Başka bir deyimle, en saf madde içindeki safsızlık miktarı en az olan maddedir.

Bir maddeyi saflaştırmak yani içindeki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler kullanılır. Bunların arasında damıtma, fraksiyonlu damıtma, kristallendirme, süblimleştirme ve ekstraksiyon işlemleri sayılabilir. Bunların bazılarında (Bölüm - 4) ve (Bölüm - 12) de söz edilecektir.

Ayrırma ve belirtme

Laboratuvar işlemlerinin çoğunun amacı çeşitli maddeleri birbirinden ayırarak bunların her birini saf olarak elde etmektir. Ayrırma işlemi, ayrılan maddenin veya içindeki bileşenlerden birinin saptanması (kalitatif analiz), ayrılan saf maddeyi başka bir yerde kullanabilme (preparat hazırlama) veya miktarını tartarak bulma (gravimetri) amacıyla yapılır. Bir katı madde karışımında bulunan bileşenler farklı çözücülerde çözünüyorsa karışımı uygun çözücüler ile işleme sokup süzerek bileşenleri birbirinden ayırma olanağı vardır. Eğer bileşenlerin tümü aynı çözücüde çözünüyorsa çöktürme yoluyla ayırma yapılır. Genelde ayırma ve saflaştırma işlemleri arasında temel bir fark yoktur. Her saflaştırma işlemi aynı zamanda bir ayırma işlemidir.

Belirtme işlemi bir maddenin belirli özelliklerinden yararlanılarak bu maddenin tek başına veya başka maddeler yanında tanınmasıdır. Maddeler genellikle birbirlerinin tanınmasını bozduklarından önce ayrılmaları ve ardından tanınmaları gereklidir. Ayrırma ve tanıma işlemleri kimyasal analizin temelini oluşturur.

1.3. MADDELERİN KURUTULMASI

Analitik kimyada kullanılan maddelerin çoğu durumda kuru olması yani nem biçiminde su içermemesi istenilir. Ayrıca, sulu çözeltilerden elde edilen çökeltilerin kurutulması gereklidir.

Özellikle kantitatif analizde, analiz işleminden önce örneğin kuru-tulması gereklidir. Analiz sonuçları kuru madde üzerinden belirtilir. Bu arada, örneğin içerdiği nem miktarının tayini de yapılabilir.

Su maddeler tarafından çeşitli biçimlerde tutulur. Suyun tutulma biçimleri fiziksel ve kimyasal tutulma olarak iki gruba ayrılır.

Fiziksel olarak bağlı su

Fiziksel olarak bağlanmış su genellikle 100 - 105 °C dolayında ısıtma ile buharlaştırılarak giderilebilir. Su katı maddelerde çeşitli biçimlerde bulunabilir.

Çözünmüş su : Su katı madde içinde çözünerek homojen bir katı çözelti oluşturmuş olarak bulunabilir. Bu durumda bulunan suyun katı madde dışına difüzyonu yavaş olduğundan yüksek sıcaklıklarda bile kurutma işlemi yavaş yürür.

Tutulmuş su : Sulu ortamdan çökerek ayrılan katıların içlerindeki boşluklarda tutulmuş durumda su bulunabilir. Bu yolla tutulmuş su, suyun katı dışına difüzyon hızının düşük olması nedeniyle oldukça yüksek sıcaklıkta ve uzun süre ısıtılarak giderilebilir. Ayrıca, katının boşluklarında tutulmuş olan su oldukça büyük miktarlardaysa kurutma sırasında buhar basıncı nedeniyle katı çatlar ve ufalanır.

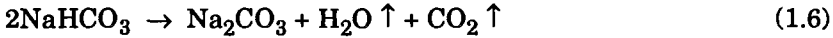
Yüzeyde adsorplanmış su : Su katının yüzeyinde adsorplanarak tutulmuş olabilir. Maddenin taneciklerinin çapları küçüldükçe yüzey alanı artacağından bu yolla tutulmuş su miktarı da artar. Yüzeyde adsorplanmış suyun alınması maddenin suya olan ilgisinin artması ile birlikte güçleşir.

Kimyasal olarak bağlı su

Su katı içinde sabit oranlar yasasına uygun olarak katının bir bileşeni biçiminde bağlanmıştır. Bu tür bileşiklerin bozunması ve suyun çıkartılması için fiziksel olarak bağlanmış suya oranla daha fazla enerjiye gerek vardır.

Kristal suyu : Kristal suyu veya hidrat suyu katının molekül veya iyonlarına moleküler olarak bağlanmıştır.

Yapısal su : Katı içinde su molekülleri biçiminde bulunmaz. Burada hidrojen ve oksijen atomları katıdaki başka atomlara kimyasal bağlarla bağlanmış durumdadır. Katının bozunması sırasında oksijen ve hidrojen atomları su moleküllerini oluştururlar. Böyle bileşiklerin bozunması için genellikle oldukça yüksek sıcaklıklar gerekebilir. Bunlara örnek olarak Ca(OH)_2 verilebilir. Örneğin NaHCO_3 gibi bazı bileşikler daha düşük sıcaklıklarda bozunabilirler.



Kurutma işlemi suyun madde tarafından tutulma biçimine ve maddenin kararlılığına bağlı olarak çeşitli yollardan yapılabilir. Kurutma için en basit yöntem, maddedeki suyun buhar basıncı atmosferdeki suyun buhar basıncından büyük oluncaya kadar kurutulacak maddeyi ısıtmaktır. Bu durumda maddedeki su atmosfere geçer. Bu yöntem hızlıdır fakat ısıtmaya karşı kararlı olan maddelere uygulanabilir.

Kurutulacak maddenin buhar basıncı havadaki suyun buhar basıncından daha büyükse havada buharlaştırma ile kurutma yapılabilir. Eğer atmosferdeki suyun buhar basıncı kurutulacak maddedeki suyun buhar basıncından yüksekse ve madde ısıtmaya karşı dayanıklı değilse hava akımında veya havaya karşı dayanıklı olmayan maddeler durumunda bir inert gaz akımında kurutma yapılabilir.

Kurutucular

Aşağıdaki özellikleri taşıyan kararlı katı veya sıvı maddeler kurutucu olarak kullanılabilirler: (1) Kurutucunun kendisinin ve bunun ilk hidrate biçimindeki hidrat suyunun buhar basıncı düşük olmalıdır ; (2) Kurutucunun su absorplama kapasitesi yüksek olmalı, yani kendi ağırlığının oldukça yüksek bir yüzdesi kadar su tutabilmelidir ; (3) Kurutucu suyu hızla absorplamalıdır.

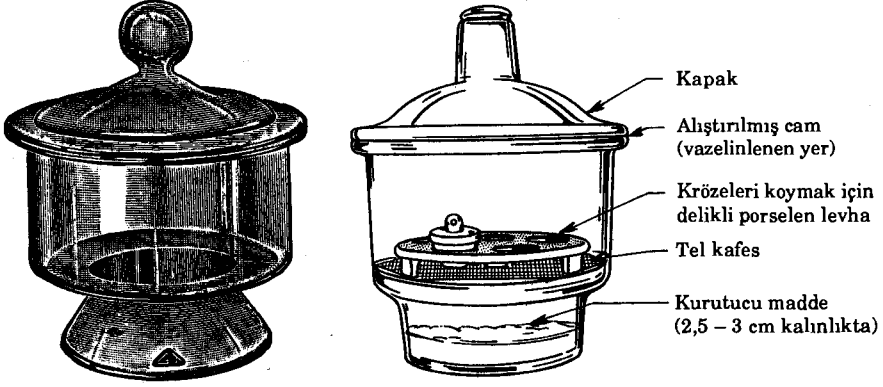
Bazı kurutucular suyu hidrat suyu veya yapısal su olarak absorp-

larlar. Bazıları (SiO_2 , Al_2O_3) adsorpsiyon yoluyla suyu tutarlar. Çeşitli kurutucuların kurutma yetenekleri (Çizelge – 3) de verilmiştir.

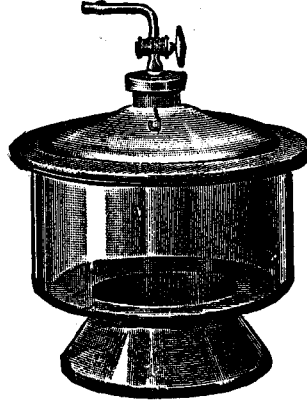
ÇİZELGE – 3
Çeşitli kurutucuların 30 °C deki kurutma etkinlikleri
(Blaedel ve Meloche, 687)

| Kurutucu | Havada kalan su miktarı | |
|---|-------------------------|---------------------------------|
| | mg/L | $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (mmHg) |
| P_2O_5 | – | – |
| BaO | 0,0007 | 0,0007 |
| $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (susuz) "Anhydrone" | 0,002 | 0,002 |
| CaO (toz) | 0,003 | 0,003 |
| CaSO_4 (susuz) "Anhydrite" | 0,005 | 0,005 |
| Al_2O_3 (susuz) "Hydralo" | 0,005 | 0,005 |
| KOH (çubuk) | 0,014 | 0,014 |
| Silikagel | 0,03 | 0,03 |
| $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ "Dehydrite" | 0,031 | 0,033 |
| CaCl_2 (susuz) | 0,36 | 0,38 |
| NaOH (çubuk) | 0,80 | 0,84 |
| $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (susuz) "Desicchlora" | 0,82 | 0,86 |
| ZnCl_2 (çubuk) | 0,98 | 1,03 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ (teknik susuz) | 1,25 | 1,31 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (granüler susuz) | 1,5 | 1,6 |

Laboratuvarda çeşitli maddeleri kurutmak amacıyla içinde CaCl_2 , derişik sülfat asidi gibi kuvvetli nem çekici maddeler bulunan *desikatör*'lerden yararlanır. Desikatörlerde, nemle birleşerek yeni bir bileşik oluşturan P_2O_5 gibi maddelerden de yararlanır. Desikatörlere vakum da uygulanabilir. Desikatörlerin kapakları vazelin ile yağlanır ve kapak yana doğru kaydırılarak açılır. (Şekil – 2 ve Şekil – 3).



Şekil - 2 : Adi desikatörler.



Şekil - 3 : Vakum desikatörü.

Bir desikatör içindeki su buharının basıncı kurutucunun suyu tutması sonucunda belirli bir süre içinde azalır. Buhar basıncının azalması sonucunda kurutulacak madde içindeki su buharlaşır ve kurutucu tarafından tutulur. Bir desikatördeki su buharı basıncının zamanla azalışı (Şekil - 4) de gösterilmiştir.

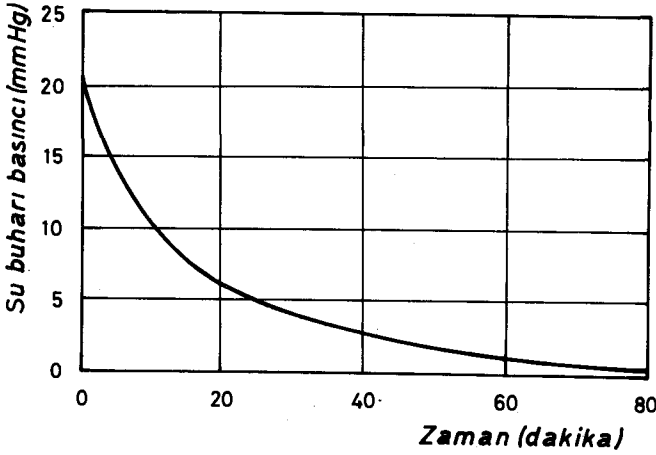
ÖRNEK : 0,8430 g kireçtaşı örneği 105 °C de kurutuluyor ve ağırlığının 0,1345 g azaldığı saptanıyor. Örnekteki CaCO_3 yüzdesini bulunuz.

Çözüm : Örneğin kurutulması sırasında ortaya çıkan 0,1345 g lık ağırlık azalması örneğin içerdiği neme karşılıktır. Buna göre, örnekte

$0,8430 - 0,1345 = 0,7085$ g veya,

$$\frac{0,7085}{0,8430} \cdot 100 = \% 84,05$$

CaCO_3 vardır.



Şekil - 4 : Başlangıçta içindeki hava su buharı ile doymuş bir desikatördeki su buharı basıncının zamanla azalışı. (Blaedel ve Meloche, 108).

14. ÖLÇÜLER VE BİRİMLER

Ölçme

Bir çokluğu ölçmek için standart olarak seçilen ve aynı türden olan çokluklara *birim* adı verilir. Seçilen birimin veya bu birimin belli bir kesrinin bir çokluk içinde kaç kez bulunduğu araştırılmasına *ölçme* adı verilir. Buna göre, ölçme işleminin yapılabilmesi için (1) bir birim çokluk veya etalon seçilmeli ve (2) bu iki çokluğun birbirleriyle karşılaştırılması olanağı bulunmalıdır.

Birim sistemleri

Belirli koşullara uygun biçimde keyfi olarak seçilen temel birimler ile tanımları bu temel birimlerden çıkartılan türetilmiş birimlerin oluşturdukları sistemlere *birim sistemi* adı verilir. Genel olarak, bir birim sisteminin kurulabilmesi için en az üç tane temel birime gerek vardır ve bunlardan ikisi uzunluk ve zaman birimi olmalıdır.

Kullanılan birim sistemlerinde *uzunluk* ve *zaman* daima temel birimlerden ikisini oluşturur. Seçilen üçüncü temel birim *kütle* ise kurulan sisteme *mutlak birim sistemi*, *kuvvet* ise *gravitasyonel (çekimli, teknik veya pratik) birim sistemi* adı verilir. Uzunluk birimi olarak ondalık metre sistemi veya İngiliz birim sistemi alınabilir.

Bütün bilimsel işlerde ondalık temele dayanan metre sistemi kullanılır. Bu sistemde birimler arasındaki geçişler virgülün yeri değiştirilerek kolaylıkla yapılabilir.

İlk Tartılar ve Ölçüler Sistemi 1791 de Fransız Akademisi tarafından hazırlanarak Fransız Milli Meclisi'ne önerilmiştir. 1799 da uluslararası bir komisyon metre standartlarını kabul etmiştir. Daha sonra çeşitli birim sistemleri kurulmuştur.

Mutlak birim sistemlerinden *CGS (santimetre - gram - saniye) birimler sistemi* 1893 de kabul edilmiştir. Bu birim sistemi bilimsel işlerde yaygın olarak kullanılmış olup günümüzde de alışlagelmiş bir sistem olarak kullanılmaktadır. *MTS (metre - ton - saniye) birimler sistemi* de bir mutlak birim sistemidir ve 26 Mart 1931 tarihinde çıkartılıp 1933 de yürürlüğe giren 1782 sayılı "Ölçüler Kanunu" ile yurdumuzda kabul edilmiştir. *MTS birimler sistemi*'nin geliştirilmiş bir biçimi olan *MKSA (metre - kilogram kütle - saniye - amper) birimler sistemi* veya *Giorgi sistemi* 1935 de Uluslararası Tartılar ve Ölçüler Komitesi tarafından kabul edilmiş ve 1940 dan başlayarak kullanılmıştır. Bu mutlak birim sistemi pratik amaçlar için CGS sistemine göre daha üstündür.

Bu mutlak birim sistemlerinin dışında mühendislik alanında kullanılan pratik veya teknik birimler sistemi olan *MKS (metre - kilogram kuvvet - saniye) birimler sistemi* de vardır. Bir gravitasyonel birim sistemi olan bu sistemde kütle yerine kuvvet temel birim olarak alınmış olup kütle birimi tanımlanmıştır. Bu sisteme göre bir kütle birimi 9,81 kg dır.

İngiliz uzunluk ve kütle birimlerine göre kurulmuş mutlak ve gravitasyonel birim sistemleri de vardır.

Birim sistemleri arasında uluslararası birliği sağlamak ve bun-

ların aksayan yönlerini ortadan kaldırmak amacıyla 1960 yılında toplanan XI. Uluslararası Tartılar ve Ölçüler Genel Konferansı'nda *Uluslararası Birimler Sistemi (Système International d'Unités)* adıyla ve kasıtlı olarak SI ile gösterilen birimler sistemi kabul edilmiştir.* SI birim sistemi MKSA sisteminin genişletilmiş ve rasyonelleştirilmiş bir biçimdir. Temel, yardımcı ve türetilmiş birimler olarak üç birim sınıfı üzerine temellenir.

Uluslararası Birimler Sistemi (SI) birbirinden bağımsız olarak tanımlanan yedi temel birim üzerine kurulmuştur. Bu temel birimler (Çizelge - 4) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 4

Uluslararası Birimler Sistemi'nin temel birimleri ve simgeleri

| Büyükük | Birim | Simge |
|-----------------------|----------|-------|
| Uzunluk | metre | m |
| Kütle | kilogram | kg |
| Zaman | saniye | S |
| Akım şiddeti | amper | A |
| Termodinamik sıcaklık | kelvin | K |
| Işık şiddeti | candela | cd |
| Madde miktarı | mol | mol |

Bir birimin ondalık kesirlerini veya katlarını göstermek için *birim çarpanları* kullanılır. Birim çarpanları (Çizelge - 5) de gösterilmiştir.

* Uluslararası Birimler Sistemi, 21 Ocak 1989 gün ve 20056 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanan 3516 sayılı "Ölçüler ve Ayar Kanunu" ile kabul edilmiş ve kullanımı zorunlu duruma getirilmiştir. Yasanın 5. maddesi uluslararası temel birimleri belirterek bunların ayrıntılı tanımları ile türetilmiş birimlerin bir yönetmelikte gösterileceğini hükme bağlamıştır. Bu maddeye dayanılarak hazırlanan "Uluslararası Temel Ölçü Birimleri ve Bu Birimlerden Türetilen Birimlerin Tariflerine İlişkin Yönetmelik" 15 Eylül 1989 gün ve 20283 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanmıştır. Yasanın 6. maddesi "Resmî ve özel sözleşmeler, her türlü evrak, belge ve ilanlar ile miktar belirtilen etiketlerde ve kanunlara göre tutulan defterlerde, uluslararası birimlerin kullanılması zorunludur. Sayı ile alınıp satılması gelenek haline getirilmiş bulunan alım satımlarda bu madde hükmü uygulanmaz." hükmünü getirmiştir. Yasanın çıkmasından çok önce, Üniversitelerarası Kurul'un 23-24 Ekim 1980 tarihli toplantısında Uluslararası Birimler Sistemi'nin bütün üniversitelerde kullanılmasına karar verilmiştir.

ÇİZELGE - 5
Birim çarpanları

| Simge | Önek | Faktör | Simge | Önek | Faktör |
|-------|-------|-----------|-------|-------|------------|
| T | tera | 10^{12} | d | desi | 10^{-1} |
| G | giga | 10^9 | c | santi | 10^{-2} |
| M | mega | 10^6 | m | mili | 10^{-3} |
| k | kilo | 10^3 | μ | mikro | 10^{-6} |
| h | hekto | 10^2 | n | nano | 10^{-9} |
| D | deka | 10^1 | p | piko | 10^{-12} |

SI sistemindeki bazı birimler

Uzunluk birimleri : Temel uzunluk birimi *metre*'dir. Metre önceleri Fransa'da Sévres'de saklanan % 90 platin ve % 10 iridyum alaşımından yapılmış bir cetvelin üzerine çizili iki paralel çizgi arasındaki 0 °C'deki uzaklık olarak tanımlanmıştır. SI birim sisteminde ise metre, kripton - 86 atomunun $2P_{10}$ enerji düzeyinden $5d_5$ enerji düzeyine geçişi sırasında boşlukta yayınlanan ışımının dalga boyunun 1 650 763,73 katına eşit uzunluk olarak tanımlanır.

Öteki uzunluk birimleri metreden türetilmiştir. Bunların kimyada çok kullanılan bazıları aşağıda verilmiştir:

- 1 santimetre (cm) = 10^{-2} metre (m)
- 1 mikron (μ) = 10^{-6} m
- 1 milimikron (m μ) = 10^{-9} m = 1 nanometre (nm)
- 1 Angström (Å) = 10^{-10} m

Kütle ve ağırlık : Bir cismin kapsadığı madde miktarına kütle adı verilir. Kütle maddenin temel özelliğidir. Newton'un üçüncü yasasına göre kütle, bir cisme etki eden kuvvetin oluşturduğu ivmeye oranı olarak tanımlanır. Bu oran belirli bir cisim için sabittir.

$$\text{Kütle (m)} = \frac{\text{Kuvvet (F)}}{\text{İvme (a)}} \quad (1.7)$$

Kütlenin birimi *kilogram*'dır. Sévres'deki Uluslararası Ağırlıklar ve Ölçüler Bürosu'nda saklanan platin - iridyum alaşımından yapılmış bir cismin kütlesi 1 kilogram olarak kabul edilmiştir. Kilogramın binde birine de *gram* adı verilir.

$$1 \text{ kilogram (kg)} = 1000 \text{ gram (g)}$$

$$1 \text{ gram (g)} = 10^{-3} \text{ kilogram (kg)}$$

Dünyanın bir cisim üzerine uyguladığı çekim kuvvetine *ağırlık* adı verilir. Bir cismin ağırlığı (*G*), cismin kütlesi (*m*) ile yerçekimi ivmesinin (*g*) çarpımına eşittir:

$$G = m \cdot g \quad (1.8)$$

Yerçekimi ivmesinin değeri coğrafi enlem ve yeryüzünden olan yüksekliğe göre değiştiğinden ağırlık da buna bağlı olarak değişir. Ağırlık kuvvet birimleri ile gösterilir.

Yeryüzünde aynı yerde bulunan ve kütleleri eşit olan iki cismin ağırlıkları da eşittir. Çünkü bu cisimlerin her ikisi de aynı yerçekimi kuvvetinin etkisindedir.

Hacım birimleri : Hacım birimleri olarak, (1) metreküp (m^3) ve bunun 10^{-6} sı olan santimetreküp (cm^3) ile (2) litre (L) kullanılır. Önceleri + 4 °C deki 1 cm^3 suyun kütlesi 1 gram olarak kabul edilmişti. Daha sonra yapılan duyarlı ölçümler sonucunda standart kilogram olarak alınan platin-iridyum alaşımından yapılmış temel cismin kütle-sinin + 4 °C deki 1000 cm^3 suyun kütlesine eşit olmadığı anlaşılmıştır. Buna göre 1 cm^3 suyun kütlesi tam 1 gram değildir. Hacım birimi ile kütle birimi arasında bir bağlantı kurabilmek için, kütlesi standart kilograma tam olarak eşit olan saf suyun + 4 °C de kapladığı hacma *litre* (L) ve litrenin binde birine de *mililitre* (mL) adı verilmiştir. Buna göre,

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mililitre (mL)} &= 10^{-3} \text{ litre (L)} \\
 1 \text{ litre (L)} &= 1000,000 \text{ mL} = 1000,027 \text{ cm}^3 \\
 1 \text{ mL} &= 1,000027 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

olur. Aradaki fark küçük olduğundan çok duyarlı olmayan işlerde $1 \text{ mL} \cong 1 \text{ cm}^3$ olarak alınabilir. SI birim sisteminde dm^3 ile litre arasındaki ayırım kaldırılmış ve

$$1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ L}$$

olarak alınmıştır.

Sıvıların hacimlerini ölçmek için kullanılan çeşitli laboratuvar araçları (Şekil - 5) de gösterilmiştir.

Madde miktarı : Madde miktarı temel birimi *mol*'dür. Bir mol madde $12.10^{-3} \text{ kg C} - 12$ izotopunda bulunan atom sayısı ($6,02.10^{23}$) kadar tanecik (atom, molekül, iyon veya elektron) içeren madde miktarıdır. Burada taneciğin türünün belirtilmesi gereklidir. Maddenin tanecik türü belirtilmeden mol terimi kullanılırsa tanecik olarak maddenin formül birimi alınır. Örneğin, bir mol MgSO_4 denildiğinde $6,02.10^{23}$ tane MgSO_4 biriminden oluşmuş madde miktarı anlaşılır.

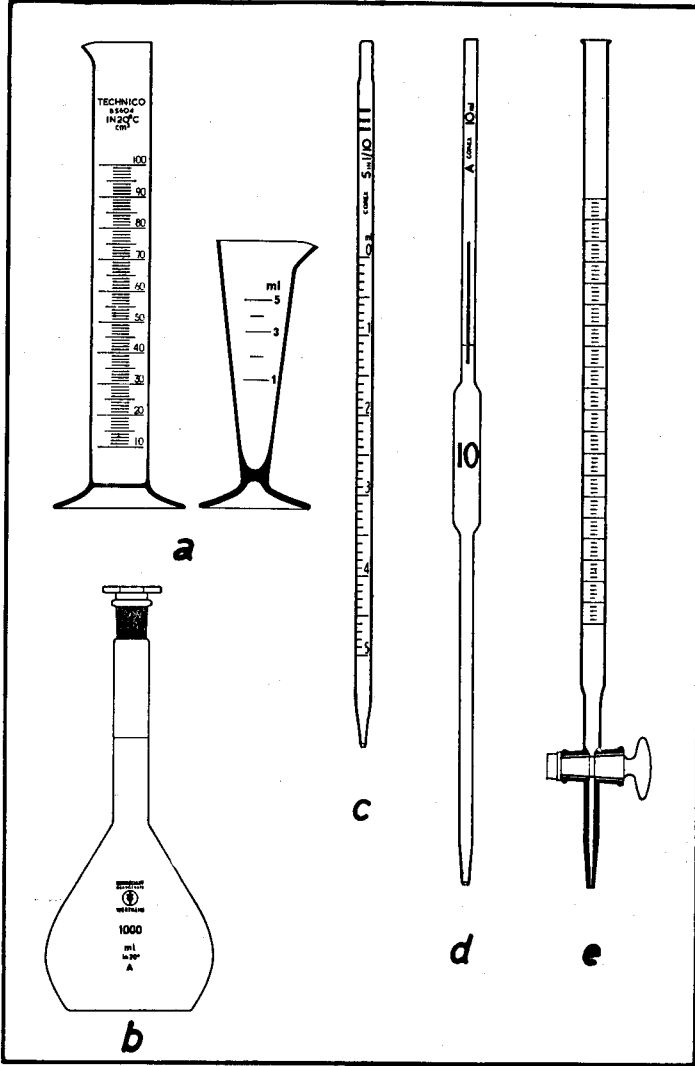
| | | |
|--|---|---------------------------|
| 1 mol Na'nın kütlesi | = | 22,9898 g |
| 1 mol Hg_2Cl_2 nin kütlesi | = | 472,09 g |
| 1 mol Cl^- nin kütlesi | = | 35,453 g |
| 1 mol CO_2 nin kütlesi | = | 44,01 g |
| 1 mol <i>e</i> nin kütlesi | = | $5,486.10^{-4} \text{ g}$ |

Termodinamik sıcaklık : SI birim sisteminde termodinamik sıcaklık temel birimi *kelvin*'dir ve kısaca K ile gösterilir.* 1 kelvin, suyun üçlü noktasının termodinamik sıcaklığının 273,15 de biridir. Uygulamada kelvin derecesine eşit olarak santigrat (celsius) derecesi ($^{\circ}\text{C}$) de kullanılır. Ancak, Celsius eşelindeki sıfır noktası 273,15 K dir.

* 1967 de toplanan XIII. Tartılar ve Ölçüler Genel Konferansı'nda termodinamik sıcaklığın Kelvin derecesi ile değil, sadece Kelvin olarak gösterilmesi ve simgesinin de $^{\circ}\text{K}$ yerine sadece K olarak yazılması önerilmiştir.

Yoğunluk : Bir cismin birim hacminin kütesine *yoğunluk* adı verilir. Buna göre, yoğunluk (d) cismin kütlesi (m) hacmine (V) bölünerek bulunur:

$$d = \frac{m}{V} \quad (1.9)$$



Şekil - 5 : Sıvıların hacimlerini ölçmek için kullanılan laboratuvar araçları. (a) ölçü kabı (mezür) ; (b) ölçü balonu (balonje) ; (c) dereceli pipet ; (d) bululu pipet (aktarma pipeti) ; (e) büret.

Yoğunluğun boyutu (kütle / hacım) dır ve kimyada genellikle g/mL veya g/cm^3 birimleri kullanılır.

Özgül ağırlık : Bir cismin kütlesinin aynı hacımdaki bir standart cismin kütlesine oranıdır. Sıvı ve katılar için genellikle standart cisim olarak su ($d = 1 g/mL$) alınır. Bu durumda cismin yoğunluğunun $+ 4 ^\circ C$ deki suyun yoğunluğuna oranı özgül ağırlığı verir:

$$\text{Özgül ağırlık } (\rho) = \frac{\text{Cismin yoğunluğu}}{\text{Suyun } + 4 ^\circ C \text{ deki yoğunluğu}} \quad (1.10)$$

Özgül ağırlık bir oran olduğundan birimi yoktur. Standart cisim olarak su alındığında ($d = 1 g/mL$) bir cismin özgül ağırlığı sayısal olarak o cismin yoğunluğuna eşit olur.

15. KİMSAYAL REAKSİYON

Maddesel değişmelere bağlı olan olaylar topluluğuna *kimyasal reaksiyon* adı verilir. Bir kimyasal reaksiyon katı, sıvı veya gaz fazında olabilir. Gaz fazında olan reaksiyonlar genellikle analitik kimyanın konusu dışındadır. Analitik kimyada çok karşılaşılan iki reaksiyon türünü kısaca inceleyelim.

Kuru yolla (katı maddeler ile) yapılan reaksiyonlar

Bu tür reaksiyonlar eritme yoluyla ve genellikle yüksek sıcaklıkta yapılır. Çözünürleştirme reaksiyonları ve ön denemeler bu gruba girer. *Ön denemeler*, kalitatif analizi yapılacak madde konusunda bir ön bilgi edinmek amacıyla yapılan işlemlerdir. Bunların başlıcaları, bazı metal tuzlarının alevi renklendirmeleri, fosfor tuzu ve boraks incisi denemeleri, ağız hamlacı denemeleri ve kızdırma borucuğunda ısıtma işlemleridir. Analizi yapılacak maddeyi su veya asitte çözünür duruma getirmek için yapılan işlemlere *çözünürleştirme* adı verilir. Çözünürleştirme işlemi genellikle analiz örneğinin yükseltgen maddeler ile yüksek sıcaklıkta eritilmesi yoluyla yapılır.

Çözeltilerde meydana gelen reaksiyonlar

Bu tür reaksiyonlar kimyasal analizin büyük bir bölümünü oluşturur. Çözeltilerde yürüyen reaksiyonlar *kütlelerin etkimesi yasası* ile belirlidir. Bu reaksiyonlar arasında basit çökme, çözünme, redoks, redoksla birlikte çökme, hidroliz ve kompleks oluşumu gibi reaksiyonlar sayılabilir. Analitik kimyada daha çok çözeltilerde oluşan reaksiyonların yasa ve kuralları incelenir.

Analitik kimyadaki reaksiyonlar dört genel grup altında toplanabilir:

1. Proton aktarılması reaksiyonları (asit - baz reaksiyonları)
2. Çökme ve çözünme reaksiyonları
3. Elektron aktarılması reaksiyonları (redoks reaksiyonları)
4. Kompleks oluşumu reaksiyonları

Bir kimyasal reaksiyonun kalitatif analizde kullanılabilmesi için duyu organlarımızla farkedebileceğimiz bir biçimde yürümesi gereklidir. Örneğin, renkli veya kokulu bir gaz çıkışı, renkli veya renksiz bir çökeltilinin oluşması ve çözeltinin renginin değişmesi gibi. Ayrıca, reaksiyon *özgül (spesifik)* olmalı, yani yalnız bir madde için yürümeli ve ortamdaki başka maddeler tarafından bozulmamalıdır. Örneğin, kakodil oksit reaksiyonu asetat anyonu ve arsenik için özgüldür. Bununla birlikte özgül reaksiyon ve belirteçler oldukça azdır. Genellikle belirteçler benzer bir çok madde ile benzer biçimde reaksiyon verirler. Böyle durumlarda bazı önlemler alınarak (örneğin reaksiyona zarar veren öteki maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması gibi) belirteçler özgülleştirilebilir. Bu tür belirteçlere *seçimli (selektif)* belirteçler ve yapılan işleme de belirtecin seçimli duruma getirilmesi adı verilir. Belirli bir reaksiyona başka maddelerin zarar vermesine *girişim* ve bu tür maddelere de girişim yapan maddeler adı verilir. Bunların yanında reaksiyonlar *duyarlı (hassas)* olmalı, yani aranan maddenin çok az bir miktarı ile belirli bir reaksiyon verebilmelidir. Buna karşılık aşırı duyarlılık yararlı değildir. Örneğin, tartılamayacak kadar az miktardaki sodyum bileşikler alevi sarıya boyayabilir. Bu renklenme çok duyarlı olmakla birlikte kalitatif analiz için yararlı değildir.

1.6. KALİTATİF ANALİZ *

Daha önce belirtildiği gibi, kimyasal analiz *kalitatif analiz* ve *kuantitatif analiz* olarak iki bölüme ayrılır. Burada kalitatif analizin yürüyüşünün ana çizgileri açıklanacaktır. Tanıma ve ayırma reaksiyonlarının hemen tümü çözeltideki iyonlar arasında olduğundan bir analiz akımı aşağıdaki sırayı izler:

1. Çözünürleştirme, çözünür duruma getirme.
2. Gruplara ayırma.
3. Özgül reaksiyonlar yardımıyla iyonların varlığını belirtme.

Analizi yapılacak örnek metalik özellik göstermeyen bir katı, metal veya bir alaşım, çözelti (sıvı) veya gaz durumunda olabilir. Gaz örneklerin analizi özel yöntemlere gerek gösterir ve konumuzun dışında kalmaktadır. Katı örneklerin çözülmesi için su, klorür asidi, nitrat asidi ve altın suyu kullanılır. Çözülecek örnek önce soğukta ve sonra sıcakta sırasıyla su ve yukarıda belirtilen asitler ile reaksiyona sokulur. Örneğin, katı bir örnek önce su ile işleme sokulur ve suda çözünen bölüm ayrılır. Ardından suda çözünmeyen bölüm klorür asidi ile işleme sokulur ve maddenin tümünün çözünmesi durumunda asitli çözelti sulu çözelti ile birleştirilir. Klorür asidinde çözünmemesi durumunda sırasıyla nitrat asidi ile altın suyuna başvurulur ve gerektiğinde ısıtılır. Altın suyu nadiren gerekli olur. Metal ve alaşım örneklerinin çözülmesinde de benzer bir yol izlenir. Toprak alkali metallerin sülfatlarını veya silikatları içeren örnekler durumunda sodyum karbonat ve sodyum hidroksit karışımı ile eritilerek çözünürleştirme yapılır. Bazı durumlarda potasyum nitrat veya sodyum peroksit ve sodyum hidroksit karışımı ile yükseltgen kalevi eritiş yapılarak çözünürleştirmek gerekebilir.

Ön denemeler

Çözünürleştirme ve gruplara ayırma işlemlerinden önce bazı ön denemeler yapılarak örneğin bileşimi konusunda bazı bilgiler elde edi-

* Kalitatif analiz işlemleri aşağıdaki kaynakta ayrıntılı olarak incelenmiştir: DÖLEN, E. ve PEKİN, M: *Kalitatif Analiz Uygulaması (Yarımikro Yöntem)*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1987.

lebilir. Bu bilgiler seçilecek çözünürleştirme yöntemi ve analizin yürüyüşü konusunda yardımcı olur. Ön denemeleri kısaca gözden geçirelim.

1. Kapalı bir tüpte ısıtma : 10 cm boyunda ve 0,5 cm çapında bir cam tüp içine biraz madde konulur ve tüp yataya yakın bir konumda tutularak ısıtılır. Maddenin bütünüyle veya kısmen süblimleşmesi durumunda oluşan süblimatın rengine göre bazı tahminler yapılabilir. Örneğin, sarı bir madde birikimi arsenik sülfür, kükürt veya cıva(II) iyodür varlığını gösterir. Süblimleşmenin yanında renkli veya renksiz gaz veya buharlar çıkabilir. Örneğin, menekşe renkli buharların çıkışı yükseltgen maddelerin yanında iyodürün bulunduğunu gösterir.

2. Alev renklenmesi : Örnek klorür asidi ile ıslatılarak bir platin telin ucunda aleve tutulur. Alevin aldığı renge göre alkali ve toprak alkali metallerin varlıkları saptanabilir. Örneğin, alevin karmen kırmızısına boyanması lityumun varlığını gösterir.

Bir Bunsen beki alevinde veya bir elektrik arkında şiddetle uyarılan bir element ışınım yapar, yani elektromanyetik dalga biçiminde bir *enerji emisyonu (yayınması)* verir. Madde tarafından yayınlanan bu ışımının bir prizmadan geçirilmesiyle elde edilen spektruma *emisyon (yayınma) spektrumu* adı verilir. Elementlerin bazıları görünür bölgede ve büyük çoğunluğu da bunun dışındaki bölgelerde ışınım yaparlar. Herhangi bir maddenin yayınladığı ışımının spektroskopisi yardımıyla bu maddenin hangi elementlerden oluştuğunun araştırılmasına *spektral analiz* adı verilir.

Alkali ve toprak alkali metalleri ile bazı elementlerin elektronlarının uyarılması için Bunsen bekinin alevinin sıcaklığı yeterlidir. Bu elementlerin tuzları aleve tutulduğunda alevi kendilerine özgü renklere boyarlar. Bu renklerin incelenmesi yoluyla elementler tanımlanabilir. Bu yolla elde edilen spektrumlara *alev spektrumu* adı verilir. Alev spektrumları bir *spektroskop* yardımıyla incelenerek elementlerin kesin tanımları yapılabilir. Spektral analizde elementlerin birbiri ile girişimi söz konusu olmadığından çok sayıda elementin yanyana

tanınması olanağı vardır. Bazı elementlerin spektrumlarını elde etmek için elektriksel ark kullanılır. Gazların spektrumları ise düşük basınç altında ve bir elektriksel deşarj borusunda elde edilir.

ÇİZELGE - 6

Bazı metallerin alev renkleri ve karakteristik spektral çizgileri

| Element | Alev rengi | Karakteristik spektral çizgiler (nm) |
|------------|-----------------|---|
| Li | Kırmızı | 670,8 (kırmızı); 610,3 (turuncu, soluk) |
| Na | Sarı | 589,0 ve 589,6 (çift sarı çizgi) |
| K | Menekşe | 404,4 ve 404,7 (çift menekşe çizgi); 766,5 ve 769,9 (çift kırmızı çizgi) |
| Rb | Menekşe | 421,0 (menekşe); 780,0 (kırmızı) |
| Cs | Mavi | 458,0 (mavi) |
| Ca | Tuğla kırmızısı | 618,2 - 620,3 (kırmızı - turuncu bant) 555,4 (sarımsı yeşil); 422,7 (menekşe, soluk) |
| Sr | Kırmızı | 606,0 (turuncu); 674,4 ve 662,8 (kırmızı bant); 460,7 (mavi) |
| Ba | Yeşil | 553,6; 534,7; 524,3 ve 513,7 (yeşil bant); 487,4 (mavi, soluk) |
| Tl | Yeşil | 535,0 (yeşil) |
| Cu | Yeşil | |
| Pb, As, Sb | Donuk mavi | |
| V | Donuk yeşil | |
| Mo | Donuk yeşil | |

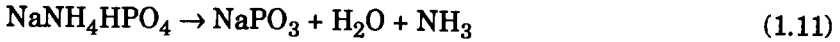
Kalitatif analizde alkali ve toprak alkali metallere tanınmasında alev renkleri ve spektral analizden geniş ölçüde yararlanır. Bunsen beki alevi alkali metallere buharlaştırmak için yeterlidir. Buna karşılık, toprak alkali metallere yalnız alevde gaz durumuna geçebilen bileşikler bu elementlere özgü alev rengini ve spektrumunu verirler. Bu nedenle, alevde tutulacak madde önce klorür asidi ile nemlendirilerek bu elementler kolay uçucu klorürlerine dönüştürülürler. Güç

çözünen toprak alkali sülfatları ışıklı Bunsen alevinde indirgenir ve oluşan sülfürler klorür asidi ile kolaylıkla klorürlere dönüştürülür.

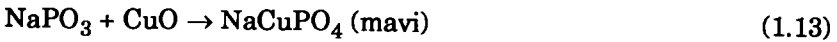
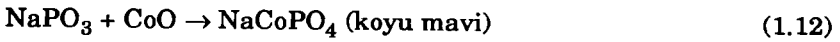
Analizi yapılacak madde bir platin telin ucunda Bunsen alevinin ışıksız bölümüne tutulur ve alevin alacağı renk gözlenir. Bir spektroskop kullanılması durumunda, spektroskopun yarığı iç koni görünmeyip yalnız alev mantosu görünecek biçimde aleve yaklaştırılır. Spektroskopta görülen çizgilerin yerleri çok kolay elde edilen sodyum çizgisine göre saptanırlar. Alev renklenmelerinde, birden çok elementin yanyana aranması durumunda alevin dış kısmı daha uygundur. Alevin dış kısmında daha kolay uçucu elementler ve iç kısmında da daha güç uçucu elementler tanınabilir.

3. İnci denemeleri : Örnek fosfor tuzu veya boraks incisi ile indirgen ve yükseltgen aleve tutulup sıcakta ve soğukta aldığı renkler incelenir ve bazı elementlerin varlığı konusunda ön bilgiler sağlanır.

Sodyum amonyum ortofosfat (fosfor tuzu) ısıtıldığı zaman,

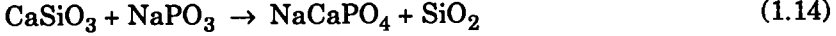


denklemine göre sodyum metafosfat vermek üzere ayrışır. Metafosfat (PO_3^-) bir oksijen atom iyonu daha koordine ederek ortofosfat (PO_4^{3-}) oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, sodyum metafosfat metal oksitlerini karma ortofosfatlar oluşturarak çözer. Örneğin:



Bu tür reaksiyonlar metal oksidin kendisi yerine metalin herhangi bir tuzu ile de meydana gelir. Bu durumda metafosfat uçucu asitleri tuzlarından uzaklaştırır.

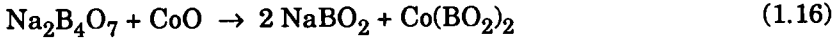
Ayrıca, metafosfat P_2O_5 den daha zayıf asitlerin tuzlarından bunları açığa çıkararak kalan metal oksidi kendine koordine eder. Örneğin, silikatlardan silisyum dioksidi (SiO_2) çıkartarak geriye kalan metal oksitleri çözer. Uçucu olmayan SiO_2 ise erimiş kütle içinde yüzer (silis iskeleti):



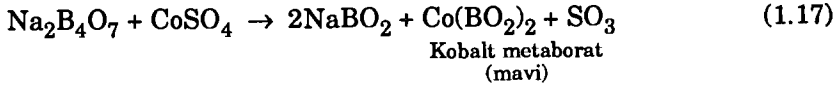
Metal klorürler ise önce alevdeki su buharı ile metal oksit vermek üzere hidrolize uğrarlar.

Böylece, ağır metal oksitleri ile sodyum metafosfatın oluşturduğu cam görünümünde karma ortofosfatlar kendine özgü renkler gösterdiklerinden kalitatif analizde bu metallerin tanınması için bunlardan yararlanılır.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) da fosfor tuzuna benzer biçimde davranır. Boraks önce metaborat verir, oluşan metaborat ise metal oksitlerini çözer. Örneğin:



veya



gibi. Kolay indirgenebilen metaller durumunda reaksiyon daha ileri de gidebilir.

Çalışma biçimi : İyice kızdırılmış bir platin telin ucu sıcakken fosfor tuzu veya boraks içine daldırılır. Bu sıcaklıkta eriyen tuz cam görünümünde bir inci biçiminde telin ucunda toplanır. Soğuyan inci hafifçe nemlendirilerek toz edilmiş analiz maddesine daldırılır ve aleve tutulur. Genellikle yeterli miktarda madde inciye yapışır. Yükseltgen veya indirgen alevde çalışıldığına göre farklı yükseltgenme basamakları nedeniyle değişik renkler ortaya çıkar. Yükseltgeme incisi için ısıtma alevin yükseltgen bölümünde, indirgeme incisi için ise alevin iç ve dış konilerinin sınırında veya ışıklı yanan alevde yapılır. Oluşan renkler gerek sıcakta ve gerekse soğukta ayrı ayrı incelenir.

4. Sodyum karbonat ile odun kömürü üzerinde ısıtma :
Örnek sodyum karbonat ile karıştırılır ve bir odun kömürü parçası

üzerine açılan bir oyuğa konularak bir hamlacın indirgen alevinde ısıtılır. Geriye kalan kütlenin renk ve yapı bakımından incelenmesi örnekte bulunan metaller konusunda bilgi verir. Bu durumda karbon ile indirgenebilen metaller elementel duruma indirgenir.

5. Anyonlar için öndenemeler : Örnek önce seyreltik (1M) sülfat asidi ile işleme sokulur. Çıkan gazların renk ve kokuları gözlenir. Örneğin, kahverengi NO_2 dumanları nitritlerin, H_2S çıkışı çözümler sülfürlerin varlığını gösterir. Daha sonra alınan başka bir örnek üzerine derişik sülfat asidi konulur benzer gözlemler yapılır.

Analiz grupları

Kalitatif analiz iki temel bölüme ayrılır. Bunları kısaca gözden geçirelim.

Katyonların belirtilmesi

Katyonlar, çeşitli özelliklerinden yararlanılarak grup belirteçleri yardımıyla beş temel gruba ayrılarak belirtilirler (1 - 5 analizi). Kolay uçucu olmaları ve böylece ortamdan kolay uzaklaştırılabilmeleri nedeniyle grup belirteçleri olarak amonyum tuzları kullanılır. Böylece, analiz akımı sırasında ortama amonyum tuzları katıldığından, amonyumun varlığı analiz işleminden önce araştırılır. Analiz gruplarını kısaca inceleyelim.

I. GRUP (HCl grubu) : Güç çözünen klorür oluşturan katyonlar (Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} ve Tl^+) bu grubu oluştururlar. Klorürleri güç çözünen bu katyonlar örnek çözeltisine klorür asidi katılması sonucu klorürleri biçiminde (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , TlCl) ortamdan ayrılırlar.

II. GRUP (H_2S grubu) : Asitli ortamda çözünmeyen sülfürler oluşturan katyonlar (Pb^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} ve Cd^{2+}) bu grubu oluştururlar. Bu katyonlar asitli çözeltiden H_2S gazı geçirilerek sülfürleri biçiminde çöktürülürler ve ayrılırlar. Bu grup katyonları kendi aralarında da iki gruba ayrılırlar:

IIA) Bakır grubu: Polisülfürlerde çözünmeyen sülfür veren katyonlar. (HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS).

IIB) Kalay grubu: Polisülfürlerde çözünen sülfür veren katyonlar. (As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2).

III. GRUP $[(NH_4)_2S$ grubu] : Nötral veya bazik ortamda sülfür ve hidroksitleri biçiminde çöken katyonlar (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , nadir toprak metalleri ve aluminyuma çok benzeyen Be^{2+}) bu grubu oluştururlar. Bu katyonlar, bazik çözeltiden $(NH_4)_2S$ çözeltisi yardımıyla sülfür (FeS , NiS , CoS , MnS , ZnS) ve hidroksitleri [$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$] biçiminde çöktürülerek ayrılırlar.

IV. GRUP $[(NH_4)_2CO_3$ grubu] : Bazik ortamdan karbonatları biçiminde çöken katyonlar (Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Ba^{2+}) bu grubu oluştururlar. Bu katyonlar, bazik ortamda $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisiyle karbonatları biçiminde ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) çöktürülerek örnek çözeltisinden ayrılırlar.

V. GRUP (çözünen grup) : Örnek çözeltinin sırasıyla yukarıdaki grup belirteçleri ile reaksiyonu sonucu çözeltide kalan katyonlar (NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) bu grubu oluşturur. Bu katyonlar herhangi bir belirteç ile çöktürülemezler.

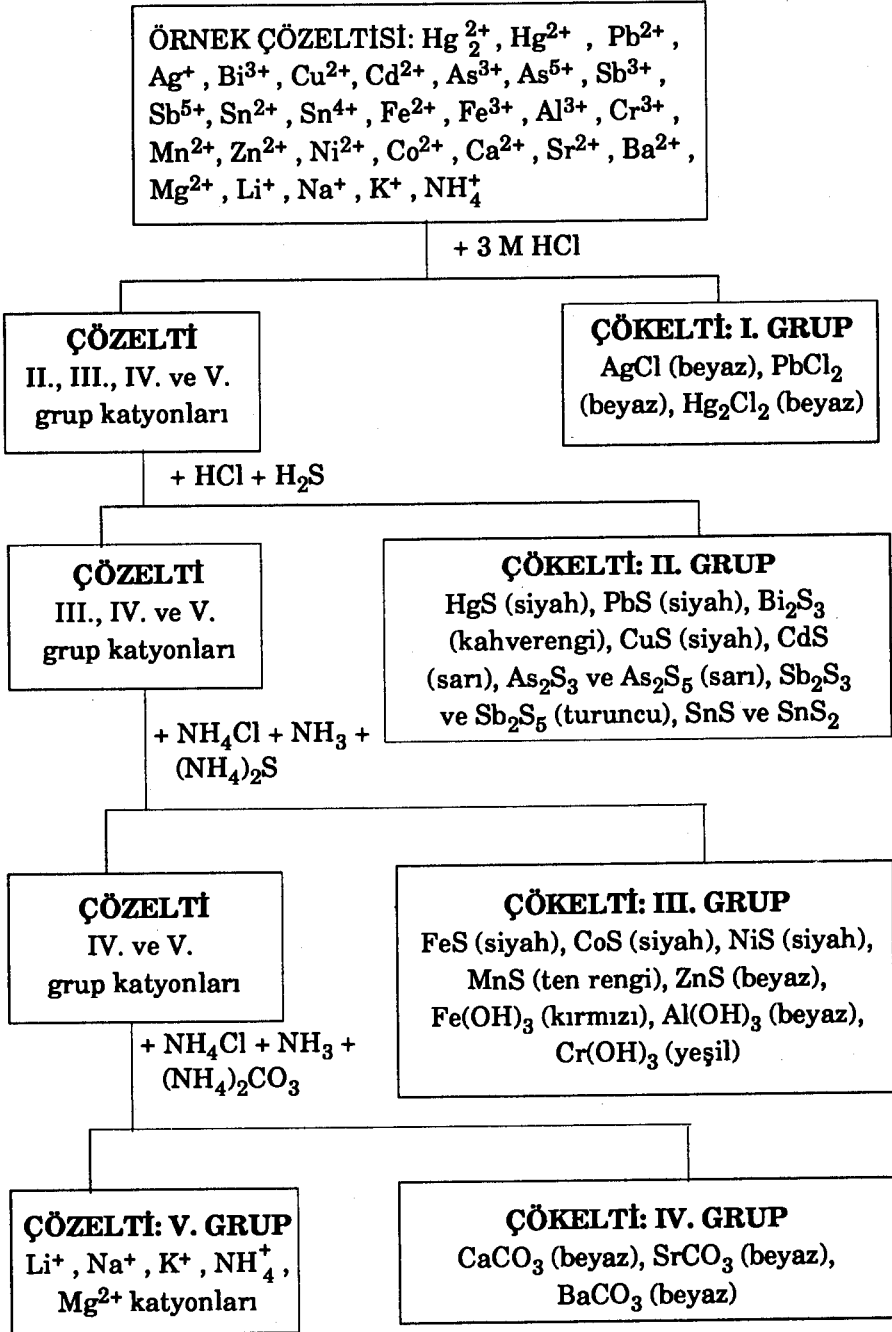
Bu analiz gruplarının dışında platin, palladyum ve altından oluşan ve *indirgenme grubu* adı verilen bir grup da vardır.

Anyonların belirtilmesi

Analiz örneği sodyum karbonat çözeltisi ile kaynatılır ve süzülür. Bu çözeltiye *soda ekstraktı* adı verilir. Bu işlem sonucu, hemen bütün anyonlar çözeltiye geçerler ve Na^+ iyonu karşısında bulunurlar. Anyonlar, nötralleştirilen soda ekstraktında aranılırlar. Karbonat anyonu işlem sırasında ortama girdiğinden önceden aranmalıdır. Anyonlar için katyonlarda olduğu gibi tam ve kesin bir analiz sistematiği yoktur. Tek reaksiyonlar yardımıyla arandıkları gibi yükseltgen, indirgen veya başka biçimde gruplara ayrılarak belirtilebilirler.

ÇİZELGE - 7
Katyonların analiz grupları

| Grup Adı | Grup numarası ve alt gruplar | Grup belirteci | Ayrıncı özellik | Katyonlar | Çökelti |
|--------------------------------|------------------------------------|---|--|--|---|
| HCl grubu (Gülmüş grubu) | I | Seyreltik HCl | Soguk seyreltik HCl de çözünmeyen klorürler | Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} | $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 |
| H_2S grubu | IIA Bakır grubu | Seyreltik HCl | Seyreltik (-0,3 M) HCl de çözünmeyen sülfürler | Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} | HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , |
| | IIIB Kalay (veya arsenik) grubu | varlığında H_2S | | Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , Sb^{3+} | SnS , SnS_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 |
| | IIIA Demir grubu | NH_4Cl varlığında | NH_4Cl aşırısı varlığında | | $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, |
| | | NH_3 çözeltili | NH_3 çözeltili ile çöken hidroksitler | Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} | $Fe(OH)_3$ |
| | IIIB Çinko grubu | NH_4Cl ve NH_3 çözeltilisi varlığında | NH_4Cl ve NH_3 çözeltilisi varlığında H_2S ile çöken sülfürler | Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} | FeS , NiS , CoS , MnS , ZnS |
| | IV | NH_4Cl ve NH_3 çözeltilisi varlığında | NH_4Cl varlığında | Ca^{2+} , Str^{2+} , | $CaCO_3$, $SrCO_3$, |
| | (Kalsiyum grubu) | $(NH_4)_2CO_3$ ile çöken karbonatlar | $(NH_4)_2CO_3$ ile çöken karbonatlar | Ba^{2+} | $BaCO_3$ |
| Çözünen grup (Alkali grubu) | V | - | Daha önceki grup belirteçleri ile çökmeyen iyonlar | Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ | Çözeltide Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ ve NH_4^+ iyonları |



Şekil - 6 : Kationların analiz gruplarına ayrılması.

Belirtme reaksiyonlarının duyarlılığı

Bir belirtme reaksiyonunun duyarlılığı, aranan maddenin bir damla (1 mm^3) örnek çözeltisi içinde belirli bir belirteç ile belirlenebilen en az miktarı olarak tanımlanır. Reaksiyonun duyarlılığı birbiriyle yakından ilişkili olan çeşitli terimlerle belirtilir. Bunları kısaca gözden geçirelim.

Duyarlık

Örnek çözeltisinde bulunan bir maddenin belirli koşullar altında belirli bir belirteç ile belirlenebilen yani reaksiyon veren en az (minimum) miktarına *duyarlık* adı verilir. Duyarlık yerine *belirlenebilir en az (minimum) miktar* veya *belirtme sınırı* terimleri de kullanılır. Belirlenebilen en az miktar genellikle çok küçük olduğundan *mikrogram* (μg) cinsinden belirtilir:

$$1 \mu\text{g} = 1 \gamma = 0,001 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ g}$$

Örneğin, bir damla seyreltik sulu çözelti içinde heksakloroplatinat asidi ile $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ biçiminde çöktürülerek belirlenebilecek K^+ iyonu miktarı en az $0,1 \mu\text{g}$ olmalıdır. Buna göre, bu belirtme reaksiyonunun duyarlılığı $0,1 \mu\text{g}$ dır.

Konsantrasyon sınırı

Örnek çözeltisinin belirli bir hacminde (örneğin bir damlasında) bulunan bir maddenin belirli bir reaksiyon ile belirlenebilmesine olanak sağlayan en az (minimum) konsantrasyonuna *konsantrasyon sınırı* veya *en az (minimum) konsantrasyon* adı verilir. Konsantrasyon sınırı sayısal olarak, belirtme reaksiyonunun yürüyebilmesi için gerekli en düşük konsantrasyonun elde edilebilmesi için belirlenen maddenin 1 gramının çözülmesi gereken çözücü hacmine oranı biçiminde verilir. Örneğin, bir damla (1 mm^3) örnek çözeltisinden $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ biçiminde çöktürülen K^+ iyonu için konsantrasyon sınırı $1/10\ 000$ dir. Başka bir deyimle, $10\ 000 \text{ mL}$ sinde 1 g K^+ iyonu içeren bir sulu çözeltideki K^+ iyonları $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ biçiminde çöktürülerek belirlenebilir. Buna karşılık, K^+ iyonlarının konsantrasyonu $1/10\ 000$ den daha küçük ise belirlenmesi olanaksızdır.

Seyreltme sınırı

Konsantrasyon sınırının tersine *seyreltme sınırı* adı verilir. Başka bir deyimle seyreltme sınırı, aranan maddenin belirli bir belirteç ile belirlenebilmesi için bunun 1 gramını içeren sulu çözeltilinin mL cinsinden hacmine eşittir. Seyreltme sınırının değeri reaksiyonun duyarlılığının artması ile birlikte artar. İki reaksiyonun duyarlılığı bunların seyreltme sınırları yardımıyla karşılaştırılabilir. Örneğin, seyreltme sınırları 10.000 ve 1.000.000 olan iki belirtme reaksiyonundan ikincisi daha duyarlıdır.

Özetle, analitik bir reaksiyonun duyarlılığı belirlenebilir en az miktarın küçülmesi, konsantrasyon sınırının küçülmesi ve seyreltme sınırının artması ile birlikte artar.

Kalitatif analizde kullanılan reaksiyonların konsantrasyon sınırları genellikle 1/1000 ile 1/50 000 000 arasındadır. Örneğin, K^+ iyonlarının $K_2[PtCl_6]$ biçiminde belirlenmesi için belirlenebilen en az madde miktarı (duyarlık) 0,1 μg , sulu çözeltilerde sınır konsantrasyonu 1/10 000 ve seyreltme sınırı 10 000 dir. Potasyum rodanür ile $Fe(SCN)_3$ biçiminde belirlenen Fe^{3+} iyonları için duyarlık $\sim 0,25 \mu g$, sınır konsantrasyonu 1/200 000 ve seyreltme sınırı 200 000 dir.

Belirtme reaksiyonlarının duyarlılıkları üzerine etkiyen çeşitli etkenler vardır. Duyarlık safsızlıkların varlığında büyük oranda değişebilir. Analiz işlemi sırasında reaksiyonların duyarlıklarının arttırılması büyük önem taşır. Bir reaksiyonun duyarlılığı reaksiyonun oluş süresi ile yakından ilişkilidir. Örneğin, potasyum iyonları heksakloroplatinat asidi, tartarik asit veya sodyum heksanitrokobaltat yardımıyla belirlenebilir. 1 mL 0,02 M KCl çözeltisinden üç dakikadan önce $K_2[PtCl_6]$ çökeltisi oluşmaz, $KH C_4H_4O_6$ çökeltisi iki dakika içinde ve $K_3[Co(NO_2)_6]$ çökeltisi de aniden oluşur. Buna göre, son reaksiyon ötekilere oranla daha duyarlıdır.

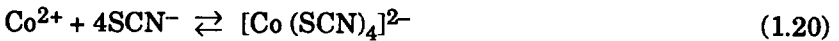
Isıtma reaksiyonu hızlandırır fakat çökeltilerin çözünürlüklerini attırdığından reaksiyonun duyarlılığını azaltır. Belirtecin aşırısının

katılması ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğü azaltıp duyarlılığı artırır. Buna karşılık, çökeltinin belirtecin aşırısı ile kompleks oluşturarak çözünmesi duyarlılığı azaltıcı etki yapar. Örneğin, Hg^{2+} iyonları iyodür ile kırmızı renkli HgI_2 çökeltisini oluşturur fakat iyodür aşırısının katılması durumunda renksiz $[\text{HgI}_4]^{2-}$ kompleksi vererek çözünür:



Ortamın asitliği veya bazlığı da reaksiyonun duyarlılığını şiddetle etkiler. Reaksiyonların çoğunun belirtilen ortam ve koşulda yapılması zorunludur.

Kalitatif analizde kullanılan belirteç ve reaksiyonların çok azı özgüldür. Bunlara örnek olarak iyodun nişasta ile oluşturduğu koyu mavi renkli kompleks verilebilir. Buna karşılık çok sayıda madde aynı belirteç ile benzer reaksiyonlar verir veya bir reaksiyon ortamda bulunan yükseltgen, indirgen, kompleks yapıcı ve benzeri maddeler tarafından bozulur. Belirli bir reaksiyonu bozan ve dolayısı ile duyarlılığı azaltan iyonlara *girişim yapan iyonlar* ve bu olaya da *girişim* adı verilir. Girişim yapan iyonların etkilerinin çeşitli yöntemler ile giderilmesi işlemine *maskeleyme* adı verilir. Alkali metaller ve amonyumun siyanür, rodanür, fluorür, fosfat ve oksalatları anorganik maskeleyiciler olarak kullanılırlar. Maskeleyici organik bileşikler arasında tiyoüre, tartarik, sitrik, oksalik ve salisilik asitler ile EDTA yaygın olarak kullanılır. Örneğin, Co^{2+} iyonu rodanür ile,



reaksiyonu uyarınca koyu mavi renkli bir kompleks oluşturur. Ortamda Fe^{3+} iyonlarının bulunması durumunda rodanür ile Fe^{3+} iyonunun oluşturduğu koyu kırmızı renk kobaltın reaksiyonunu bozar. Kuvvetli asitli ortamda Fe^{3+} iyonları fluorür, fosfat veya oksalat ile kuvvetli kompleksler oluşturarak maskelenirse kobaltın mavi rengi ortaya çıkar.

Spot - test yöntemi

Spot - reaksiyon veya spot - test yöntemi bileşik veya iyonların mikro veya yarımikro düzeyde tanınmasına uygulanabilir. Bu yöntemin uygulanmasında damlalar (makro, yarımikro ve mikro) önemli bir yere sahiptir. Spot reaksiyonlar aşağıdaki yollardan herhangi biri kullanılarak yapılabilir.

1. Bir damla örnek çözeltisi ile bir damla belirteç çözeltisi gözenekli veya gözeneksiz bir yüzey üzerinde (kağıt, cam veya porselen) birleştirilir.

2. Bir damla örnek çözeltisi önceden belirteç çözeltisi ile ıslatılmış süzgeç kağıdı üzerine damlatılır.

3. Belirteç çözeltisi ile ıslatılmış bir süzgeç kağıdı veya bir cam baget ucundaki bir damla belirteç çözeltisi bir damla örnek çözeltisi veya çok az miktardaki katı örnekten çıkan gaz tutulur.

4. Küçük miktarda katı örnek üzerine bir damla belirteç çözeltisi konulur ve gereğinde buharlaştırılır veya kızdırılır.

5. Küçük hacimde (0,5 - 2 mL) örnek çözeltisi üzerine bir damla belirteç çözeltisi konulur ve ardından reaksiyon ürünleri bir organik çözücü ile ekstrakte edilir.

1.7. KANTİTATİF ANALİZ

Kantitatif analiz yöntemleri dört ana bölüme ayrılır. Bunları kısaca inceleyelim.

Gravimetri (gravimetrik analiz)

Bu yöntemde, tayin edilmek istenilen madde az çözünen bir bileşiği biçiminde çöktürülür. Oluşan çökelti süzöldükten sonra kızdırılarak aynı bileşimde veya bileşimi belirli başka bir biçime dönüştürülerek sabit tartıma getirilir ve tartılır. Çökelti miktarından basit bir orantı yardımıyla tayin edilmek istenilen madde miktarı hesaplanır. Örneğin, Ba^{2+} veya SO_4^{2-} iyonu,



reaksiyonu uyarınca BaSO_4 biçiminde çöktürülür ve tartılır. Mg^{2+} iyonu ise önce MgNH_4PO_4 biçiminde çöktürülür ve çökelti kızdırılarak,



denklemleri uyarınca $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ biçimine dönüştürülüp tartılır.

Çöktürme işlemleri kimyasal veya fizikokimyasal yoldan yapılabilir. Örneğin, Ag^+ iyonunun veya Cl^- iyonunun AgCl biçiminde çöktürülmesi kimyasal bir çöktürme, Cu^{2+} iyonunun elektrolitik olarak bir platin katot üzerinde elementel olarak çöktürülmesi ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$) fizikokimyasal bir çöktürmedir. Metallerin çöktürülmesi için çeşitli organik maddelerden (örneğin, 8-oksikinolin ve dimetilgliksim) yararlanılır. Bu durumda çökelti süzülür ve belirli bir sıcaklıkta kurutulup tartılır.

Günümüzde gravimetrik yöntemler önemini yitirmiştir. Yorucu, zaman alıcı ve duyarlılığı düşük olan gravimetrik yöntemler özel amaçlarla kullanılırlar ve özellikle öğretim açısından önem taşırlar.

Volumetri (volumetrik analiz, titrasyon)*

Volumetrik analiz yöntemi, maddelerin birbirleriyle reaksiyona giren miktarlarının bunların eşdeğer ağırlıkları ile orantılı olması ilkesi üzerine temellenir. Tayin edilmek istenilen madde, bununla reaksiyon veren ve konsantrasyonu kesinlikle bilinen bir standart maddenin çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Reaksiyonun bitişi uygun bir yöntemle saptanır. Reaksiyonun tamamlanmasına kadar harcanan standart çözeltinin hacmi ölçülür ve buradan gidilerek madde miktarı hesaplanır. Bu analiz yönteminde çözelti hacminin ölçülmesi söz konusu olduğundan yöntem *volumetri* olarak adlandırılır.

Volumetrik analizde tayin edilen madde standart çözelti ile çökme, nötralleşme, redoks veya kompleksleşme reaksiyonu verebilir. Volumetrik analizde dayandığı reaksiyon türleri gravimetrik analize oranla çok

* Çeşitli volumetrik analiz yöntemleri aşağıdaki kaynakta ayrıntılı olarak incelenmiştir:
DÖLEN, E.: *Analitik Kimya - Volumetrik Yöntemler*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1988.

daha geneldir ve az sayıda standart çözelti ile çok sayıda madde tayin edilebilir. Volumetrik yöntemler uygulama alanlarının genişliği, kısa sürede uygulanabilmeleri, ucuzlukları ve duyarlıklarının yüksek olması nedeniyle çok yaygın olarak kullanılırlar.

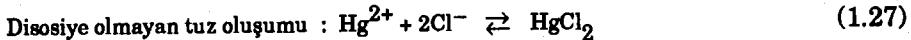
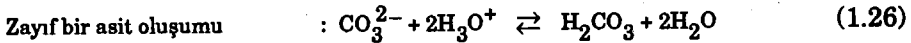
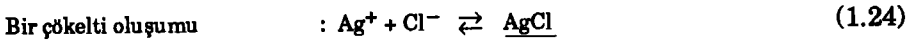
Örneğin,



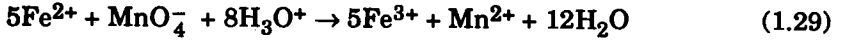
Tayin edilen maddeye *titre edilen madde*, bununla reaksiyon veren ve konsantrasyonu kesinlikle bilinen çözeltiliye *titrasyon çözeltisi*, bunların arasında meydana gelen reaksiyona *titrasyon reaksiyonu* ve işlemin tümüne *titrasyon* adı verilir.

Volumetrik analiz amacıyla kullanılacak titrasyon reaksiyonlarının belirli özelliklerinin olması gereklidir : (a) Reaksiyon ani olmalıdır ; (b) Reaksiyon kesin olmalı yani belirli bir yolda yürümeli ve yan reaksiyonlar ortaya çıkmamalıdır ; (c) Titrasyon reaksiyonunun bitişi yani titrasyonun sonu uygun yöntemlerle (potansiyometrik olarak, indikatörler yardımıyla veya titrasyon çözeltisinin renginin değişimi ile) kesin olarak gözlenebilmeli veya saptanabilmelidir. Buna göre, her kimyasal reaksiyon bir titrasyon reaksiyonu olarak kullanılamaz.

Volumetrik yöntemler genel olarak yerdeğiştirme ve redoks olmak üzere iki tür kimyasal reaksiyon üzerine temellenirler. Bir yerdeğiştirme veya iyon değişimi reaksiyonunda herhangi bir elementin değerliğinde bir değişim ortaya çıkmaz. Yerdeğiştirme reaksiyonları çözünmeyen veya disosiyasyon olmayan ürünlerin oluşumu nedeniyle tam olarak yürür. Yerdeğiştirme reaksiyonlarına dayanan iyi volumetrik yöntemler aşağıdaki tiplerdeki reaksiyonlar üzerine temellenir:



Redoks reaksiyonlarında reaksiyona giren maddelerin yükseltgenme basamakları değişime uğrar. Bir redoks reaksiyonu reaksiyon bileşenlerinin birinin kuvvetli bir yükseltgen ve ötekinin de kuvvetli bir indirgen olması durumunda tam olarak yürür ve bu tür redoks reaksiyonları titrasyon reaksiyonu olarak kullanılabilir. Bir örnek olarak, demir(II) iyonunun potasyum permanganat çözeltisi ile titrasyonuna ilişkin,



reaksiyonu verilebilir.

Volumetrik yöntemler dayandıkları titrasyon reaksiyonlarının türlerine göre sınıflandırılırlar.

I) Nötralleşme reaksiyonlarına dayanan yöntemler : Bu yöntemlere *nötralizasyon* veya *asit-baz titrasyonları* adı da verilir. Bir asidin bir baz çözeltisi ile titre edilerek tayinine *alkalimetri* ve bu işlemin karşısına da *asidimetri* adı verilir.

II) Çökme reaksiyonlarına dayanan yöntemler : Bu yöntemler *presipitometri* olarak da adlandırılır. Çöktürme titrasyonlarında titrasyon çözeltisi olarak en yaygın kullanılan madde gümüş nitrattır. Gümüş nitrat kullanılarak yapılan çöktürme titrasyonlarına *argentimetri* adı verilir.

III) Kompleks oluşumuna dayanan yöntemler : Bu yöntemlere *kompleksometri* adı verilir. En yaygın olarak kullanılan titrasyon çözeltisi etilendiamintetraasetik asit (EDTA) çözeltisidir.

IV) Redoks reaksiyonlarına dayanan yöntemler : Bu tür titrasyon yöntemleri iki bölüme ayrılırlar.

A) Yükseltgemeye dayanan yöntemler : Bu tür yöntemlere *oksidimetri* adı da verilir. Bu gruba giren başlıca titrasyon yöntemleri potasyum permanganat ile titrasyon (permanganimetri), potasyum dikromat ile titrasyon (kromatometri), potasyum bromat ile titrasyon (bromatometri), seryum(IV) sülfat ile titrasyon, potasyum iyodat ile titrasyon ve iyot ile titrasyon yöntemleridir.

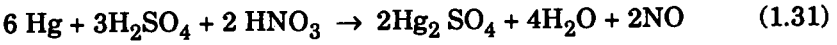
B) İndirgemeye dayanan yöntemler : Bu tür yöntemlere *redüktimetri* adı da verilir. Bu tür titrasyon yöntemlerinin başlıcaları sodyum tiyosülfat, titan(III) klorür ve krom(II) çözeltileriyle yapılan titrasyonlardır. İndirgeme yöntemleri yükseltgeme yöntemlerine oranla daha az kullanılır.

Gazometrik analiz

Bu yöntemde, tayin edilen madde gaz durumundaysa doğrudan doğruya veya gaz durumuna dönüştürülerek belirli bir sıcaklık ve basınçta hacmi ölçülür ve genel gaz denklemi yardımıyla madde miktarına geçilir.

$$PV = \frac{x}{M} RT \quad (1.30)$$

Örneğin, nitrat tayininde örnek sülfat asidi ve cıva ile ısıtılarak NO gazına dönüştürülür:



Bir gaz karışımının analizinde, önce belirli bir sıcaklık ve basınçta gazın hacmi ölçülür. Daha sonra gaz karışımı belirli absorplayicilerden geçirilerek yüzde bileşimi saptanır. Örneğin, $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ içeren bir gaz karışımı $\text{NaOH} + \text{Ca(OH)}_2$ karışımından geçirilir. Karışımında bulunan CO_2 tutulur. Geriye kalan gazın hacmi ölçülerek her bir bileşenin miktarı ve giderek gazın yüzde bileşimi saptanır.

Gazometrik analiz yöntemi özel amaçlarla ve seyrek olarak kullanılır.

Enstrümantal analiz (aletli analiz)

Enstrümantal analiz yöntemlerinde tayin edilmek istenilen maddenin belirli bir fiziksel özelliğinden yararlanılır ve bu özellik uygun bir düzenek yardımıyla ölçülür. Örneğin, tayin edilmek istenilen madde renkli ise doğrudan doğruya, renkli değilse çözünen renkli bir bileşiği biçimine getirilip renk şiddeti ölçülür ve bu renk şiddeti aynı maddenin konsantrasyonu bilinen bir çözeltilisinin renk şiddeti ile karşılaştırılır.

Maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin ölçümüne dayanan bu tür yöntemler hızlı uygulanma, basitlik ve duyarlık bakımından gravimetrik ve volumetrik yöntemlere üstündür. Özellikle miktarı çok az olan maddeler gravimetrik veya volumetrik yöntemler ile duyarlı olarak tayin edilemezler. Buna karşılık, aletli yöntemler ile duyarlı olarak tayin edilebilirler.

Genel olarak, her dört analiz türünde de kimyasal ve aletli yöntemler kullanılır. Analizin türüne göre bunlardan biri veya her ikisi birlikte kullanılır. Gerek kimyasal analiz yöntemlerinin ve gerekse aletli analiz yöntemlerinin kendilerine göre üstünlükleri vardır. Genel olarak, bir maddenin aletli analiz yöntemleri ile tayin edilebilecek duruma getirilmesi için kimyasal analizin bir çok işleminden yararlanır. Bunların başlıcaları, örnek alma, çözünürleştirme, yükseltgeme, indirgeme, pH ayarlanması, konsantrasyon ayarlanması, ekstraksiyon ve kompleksleştirme gibi işlemlerdir. Her analiz işlemi için bunların tümü gerekli olmayabilir.

Bir aletin kullanılabilmesi için önce ayarlanması gereklidir. Bu ayarlama işlemi genellikle kimyasal yollardan yapılır. Oysa kimyasal yöntemlerin genellikle ayara gereksinimi yoktur. Aletler genel olarak pahalı olduklarından ve verdikleri sonuçların değerlendirilmesi özel bilgi ve uzmanlaşma gerektirdiğinden her laboratuvar için uygun olmayabilirler. Kimyasal analiz yöntemlerinin uygulanması ucuzdur ve bunların sonuçlarını değerlendirmek daha kolaydır.

Öte yandan, bazı maddeler yalnız fizikokimyasal yöntemler yardımıyla tayin edilebilirler. Örneğin, $CCl_4 - C_6H_6$ karışımının analizinde yoğunluk ölçülüp % bileşim - yoğunluk grafiğinden karışımın bileşimi bulunur. Kimyasal analiz yöntemleri ile yapılamayan analizlerin başlıcaları yapı tayini, dipol moment ölçülmesi, magnetik geçirgenlik ölçümleri, elektriksel iletkenlik ölçülmesi gibi ölçümlere dayanır.

Günlük olarak sürekli ve çok miktarda yapılan analizler için aletli analiz yöntemleri çok uygundur.

Maddelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin ölçülmesi üzerine temellenen aletli analiz yöntemleri spektroskopik yöntemler, elektroanalitik yöntemler ve aletli ayırma yöntemleri olmak üzere başlıca üç temel gruba ayrılırlar.

1. Spektroskopik yöntemler : Bu tür aletli analiz yöntemlerinde örnek tarafından absorplanan, yayınlanan veya saçılan ışın miktarı ölçülür. Başlıca spektroskopik yöntemler atomik absorpsiyon, atomik floresans ve iyonlaşma, alev ve atomik emisyon, çok atomlu moleküller tarafından ultraviyole ve görünür absorpsiyon, kemiluminesans, elektrokemiluminesans, floresans, fosforesans, infrared absorpsiyon, fotoakustik spektroskopi, saçılma, refraktometri, nükleer magnetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR), X - ışını yöntemleri, elektron spektroskopisi, radyokimyasal yöntemler ve termal analizdir.

2. Elektroanalitik yöntemler : Bu tür aletli yöntemlerde örnek, çözeltisine batırılmış elektrotlardan birine uygulanan bir elektriksel sinyal veya çözeltinin elektriksel özelliklerinden biri elektroanalitik yöntemler ile ölçülür. Başlıca elektroanalitik yöntemler amperometri, kondüktometri, kulometri, potansiyometri, voltametri ve elektrogravimetridir.

3. Ayırma yöntemleri : Kimyasal analizde kullanılan başlıca aletli ayırma yöntemleri kromatografi, elektroforez ve kütle spektrografisidir. Aletli olmayan ayırma yöntemlerinin bir bölümü (Bölüm - 4) de anlatılacaktır.

Analitik kimya çalışmalarında kullanılan yöntemler gitgide klasik yöntemlerden aletli yöntemlere doğru kaymaktadır. Bununla birlikte, klasik analiz yöntemlerinin (başlıca gravimetrik ve volumetrik) bütünüyle ortadan kalkması söz konusu olmayacaktır. Aşağıda (Çizelge - 8) de analitik yöntemlerde 1930 - 1955 yılları arasında ortaya çıkan değişme eğilimleri verilmiştir.

ÇİZELGE - 8

Çeşitli yöntemler kullanılarak yapılan analitik çalışmaların dağılımı
(Blaedel ve Meloche, 13)

| Yayımda tanımlanan yöntem | Toplam yayınların yüzdesi | | |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------|-------|
| | Yıl* | Yıl* | Yıl** |
| | 1929 - 30 | 1950 - 51 | 1955 |
| Titrimetrik | 30,8 | 27,0 | 22,0 |
| Gravimetrik | 18,7 | 7,3 | 6,5 |
| Spektrofotometrik | 11,1 | 24,4 | 37,7 |
| Öteki yöntemler (başlıca aletli) | 39,4 | 41,3 | 33,7 |

1.8. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

1.1. $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımından alınan 1,6830 g örnek ısıtılıyor ve kütlelerinin 0,2479 g azaldığı saptanıyor. Örnekteki H_2O yüzdesini ve $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yüzdesini hesaplayınız.

(Yanıt: % 14,73 H_2O ve % 99,86 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1.2. Kristal suyu içeren bakır sülfattan alınan 1,500 g örnek 150 °C de kütlesi sabit kalıncaya kadar ısıtılarak kristal suyunun tümünün çıkması sağlanıyor. Isıtma sırasında 0,5463 g kütle azalması olduğuna göre bu hidratın formülünü bulunuz.

(Yanıt: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

* Mellon, M.G. : *Analytical Chemistry*, 24, 924 (1952).

** Fischer, R.B. : *Analytical Chemistry*, 28 (12), 9A (1956).

TERAZİLER VE TARTMA

2.1. TERAZİLER VE TARTMA

Cisimlerin kütleleri *terazi* kullanılarak karşılaştırma yoluyla ölçülür. Terazi, ağırlığı olmayan eşit kollu ve desteği ortada olan bir kaldıraç olarak düşünülebilir. Tartılacak cisim kaldıraçın bir ucuna asılır ve öteki uca kaldıraç yatay konuma gelinceye kadar bilinen ağırlıklar eklenir. Terazi dengeye geldiğinde her iki kefeye yani kaldıraçın uçlarına uygulanan yerçekimi kuvvetleri veya bu kefelelerdeki cisimlerin ağırlıkları eşit olur.

Dengede bulunan bir terazide kefelelerde bulunan kütleler m_1 ve m_2 olsun. Her iki kefeye etkiyen yerçekimi ivmesi (g) eşit olarak alınabileceğinden bunlar üzerine etkiyen yerçekimi kuvvetleri yani bunların ağırlıkları,

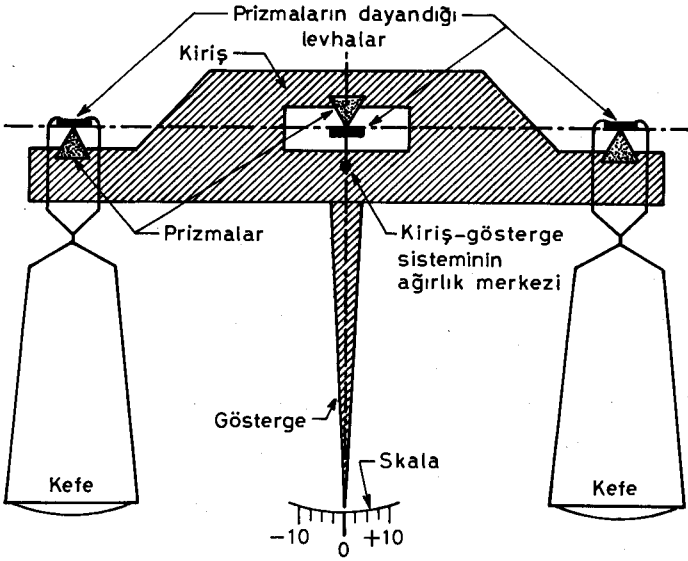
$$G_1 = m_1 g \quad (2.1)$$

ve $G_2 = m_2 g \quad (2.2)$

olur. Terazi dengede olduğundan her iki kefenin ağırlığı eşit olup $G_1 = G_2$ dir. Bunun sonucunda $m_1 = m_2$ bulunur. Böylece, tartma işlemi sırasında iki cismin ağırlıklarını karşılaştırmakla bunların kütleleri karşılaştırılmış olur. Başka bir deyimle, tartılan cismin kütlesi bunu dengeleyen bilinen ağırlıkların kütesine eşittir. Sonuç olarak, terazi iki cismin kütlesini karşılaştıran bir araçtır. Bir cismin bilinmeyen kütlesi

eşit miktarda ve duyarlı olarak ayarlanabilen bilinen kütle ile dengelenir.

Bir terazinin temel yapısı (Şekil – 7) de basitleştirilerek gösterilmiştir. Pratikte, kaldıracı oluşturan terazi kirişinin belirli bir kütlesi vardır ve bunun ağırlık merkezi denge durumunda destek noktasının düşey doğrultuda altında olmalıdır. Kefelerden birine küçük bir kütle konulduğunda kiriş eğilir ve ağırlık merkezi de destek noktasının düşey doğrultusundan yana doğru kayar.



Şekil - 7 : Bir terazinin önemli bölümleri. (Blaedel ve Meloche, 71).

Karşılaştırma için kullanılan standart kütleler yanlış olarak *ağırlıklar* biçiminde adlandırılırlar. Bunlara doğru olarak *kütleler* denilmesi gerekiyorsa de alışlageldiği biçimde *ağırlık* terimi kullanılır. Benzer biçimde tartılan cismin kütlesi yerine *ağırlığından* söz edilir.

Analitik kimyanın en temel ve önemli işlemlerinden biri tartma işlemidir. Yanlış yapılmış bir tartım üzerine kurulan bir kimyasal analiz kullanılan yöntemler ne kadar gelişmiş ve duyarlı olursa olsun yanlış sonuçlar verir. Bu bakımdan tartımın çok iyi ve bilinçli yapılması ve bu konuda gerekli bilginin edinilmesi gereklidir.

2.2. TERAZİNİN DUYARLIĞI

Duyarlık

Bir terazinin göstergesinin sıfır durumundan sapma miktarı veya düşey konumdan sapma açısı her iki kefedeki bulunan kütleler arasındaki fark ile orantılıdır.

$$\left(\begin{array}{c} \text{Göstergenin yüksüz} \\ \text{durumdaki konumundan} \\ \text{sapma miktarı} \end{array} \right) = k \left(\begin{array}{c} \text{Kefelere konulmuş} \\ \text{olan kütleler} \\ \text{arasındaki fark} \end{array} \right) \quad (2.3)$$

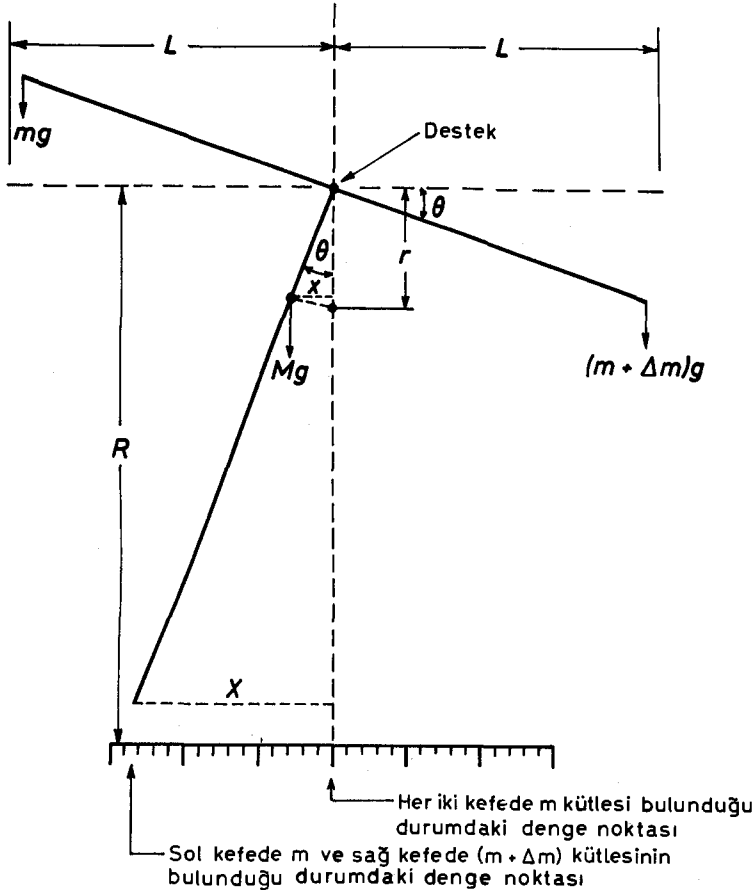
Burada, k = orantı katsayısıdır ve terazinin duyarlığı olarak adlandırılır. Duyarlık, denge durumunda göstergesi sıfırda duran bir terazinin kefelere birine 1 mg lık bir kütle konulduğunda göstergenin sıfır konumundan sapma derecesi olarak tanımlanır.

$$k = \text{Duyarlık} = \frac{\text{Taksimat}}{\text{Miligram}} \quad (2.4)$$

Duyarlık, bir terazinin niteliğini belirleyen ve ağırlık hesaplamalarında da kullanılan önemli bir büyüklüktür. Bir terazinin duyarlığı göstergenin (R) ve terazi kollarının (L) uzunluğu ile doğrudan orantılıdır. Buna karşılık duyarlık, destek ile ağırlık merkezi arasındaki uzaklık (r) ve ağırlık merkezindeki toplam kütle (M) ile ters orantılıdır.

Bir terazinin duyarlığının hangi etkenlere bağlı olarak değiştiğini daha ayrıntılı olarak inceleyelim. Bir terazinin iki konumu (Şekil – 8) de şematik olarak gösterilmiştir. Burada, M = terazi kolları ve gösterge sisteminin kütlesi, r = M kütlelerinin ağırlık merkezinin destek noktasından olan uzaklığı, R = göstergenin uzunluğu, L = terazi kolunun uzunluğu ve m = denge durumunda her bir kefenin kütlesidir.

Her iki kefedeki eşit m kütlelerinin bulunması durumunda ağırlık merkezi ile destek düşey konumdadırlar. Sağ kefeye bir Δm kütlesi eklendiğinde gösterge düşey konumdan θ açısı kadar sapor ve yeni bir denge konumuna gelir. Bu durumda ağırlık merkezi düşey konumdan (x) ve gösterge de düşey konumdan (X) kadar sapor. Bu yeni denge durumunda denge noktası çevresinde saat yönünde ve karşıt yönde olan momentlerin toplamı sıfır olmalıdır:



Şekil - 8 : Terazinin duyarlılığı. (Blaedel ve Meloche, 651).

$$(m + \Delta m) g L \cos \theta = m g L \cos \theta + M g x \quad (2.5)$$

$$\Delta m = \frac{M x}{L \cos \theta} \quad (2.6)$$

Benzer üçgenlerden (Thales bağıntısı),

$$\frac{x}{X} = \frac{r}{R} \quad (2.7)$$

yazılabilir. (2.6) ve (2.7) bağıntıları arasında x giderilir ve θ açısı çok küçük olduğundan $\cos \theta \cong 1$ olarak alınır,

$$\Delta m = \frac{r \times M}{L R} \quad (2.8)$$

elde edilir. Bu bağıntının yeniden düzenlenmesiyle,

$$\text{Duyarlık} = \frac{X}{\Delta m} = \frac{L R}{M r} \quad (2.9)$$

olur. Buna göre duyarlık, L ve R ile doğru, M ve r ile de ters orantılıdır.

ÖRNEK : Bir terazi için, $M = 20 \text{ g}$, $r = 0,25 \text{ mm}$, $L = 8,00 \text{ cm}$ ve $R = 18,00 \text{ cm}$ olduğuna göre bu terazinin duyarlığını mm/mg cinsinden hesaplayınız.

Çözüm : Terazinin duyarlığı,

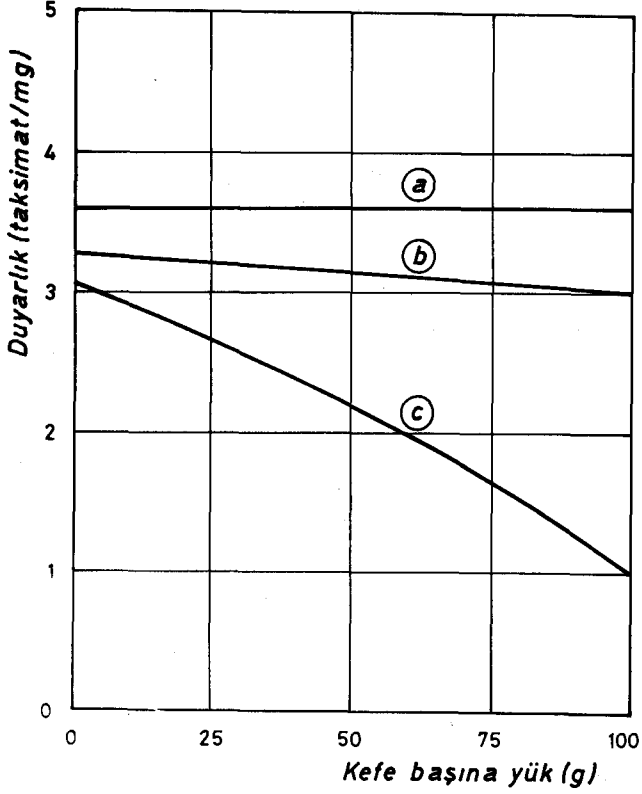
$$\begin{aligned} \text{Duyarlık} &= \frac{LR}{Mr} = \frac{(80,0 \text{ mm})(180,0 \text{ mm})}{(20 \ 000 \text{ mg})(0,25 \text{ mm})} = 2,88 \\ &\equiv 2,9 \text{ mm/mg} \end{aligned}$$

olarak bulunur.

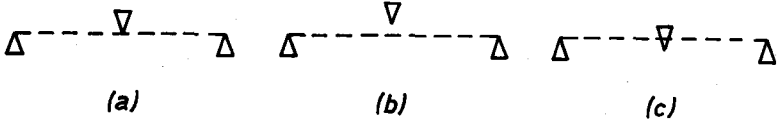
Duyarlığın yüke bağılılığı

Bir terazinin duyarlığı yukarıda belirtilen etkenlerin dışında kefe-lerdeki yüke de bağlıdır. Aşağıda (Şekil - 9) da farklı türdeki teraziler için duyarlığın yüke bağımlılığı gösterilmiştir. Burada (a) ve (b) eğrileri nitelikli ve (c) eğrisi de kötü bir teraziyi göstermektedir. Bu son terazide duyarlık tartılan kütle ile büyük oranda azalmaktadır. Genel olarak, bütün terazilerin duyarlığı yük ile değişmekle birlikte iyi bir terazi için bu değişme çok az olmalıdır.

Bir terazinin duyarlığı üzerine agat prizmaların (bıçakların) uçlarının aynı düzlemde bulunmamasının da etkisi vardır. Kuramsal olarak her üç prizmanın tepeleri aynı düzlem içinde olmalıdır. Ancak, pratikte bu durum hiç bir zaman tam olarak sağlanamaz. Yapım hataları nedeniyle bu üçü mutlak anlamda aynı düzlem içinde bulunmaz. Ayrıca, zamanla prizmaların uçları kütleleştiğinden hem sapmanın artması ve hem de sürtünmelerin artması sonucunda terazilerin duyarlılıkları azalır.



Şekil - 9 : Terazi duyarlığının yüke bağımlılığı. (Blaedel ve Meloche, 72).



Şekil - 10 : Kefelerin ve terazi kolunun bıçak uçlarının konumları. (a) Her üç bıçak ucunun aynı düzlem içinde olduğu durumda duyarlık yükten bağımsızdır. Kefe - yük sisteminin ağırlık merkezi destek noktasında bir moment göstermez. (b) Kefe - yük sisteminin ağırlık merkezinin desteğin altında bulunduğu durumda terazinin duyarlığı artan yük ile birlikte azalır. Destek ile ağırlık merkezi arasındaki uzaklık arttıkça duyarlığın yükü de artar. (c) Kefe - yük sisteminin ağırlık merkezinin desteğin üzerinde bulunduğu durumda terazinin duyarlığı artan yük ile birlikte artar.

Teraziler maksimum duyarlığı sağlayacak biçimde yapılırlar. Bununla birlikte, duyarlığın artırılması yönündeki girişimler bazı karşıt etkilerin de ortaya çıkmasına neden olur.

1. Duyarlığı belirleyen etkenlerin bazılarını (R, L, M ve r) birbirlerini karşıt yönde etkilediklerinden istenildiği gibi değiştirme olanağı yok-

tur. Örneğin, terazinin kol uzunluğunun arttırılması daha fazla malzeme kullanılmasını gerektirdiğinden kolun kütlesinin artmasına ve bunun sonucunda duyarlılığın azalmasına neden olur.

2. Duyarlılığın artması ile birlikte terazinin kullanılması da güçleşir.

3. Duyarlılığın artması ile birlikte kararlılık azalır. Titreşimler, hava akımları ve sürtünme gibi etkenler terazi üzerine daha büyük oranda etkili olmaya başlarlar.

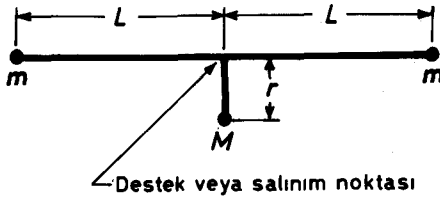
4. Duyarlılığın artması ile birlikte dengelenme süresi de artar. Bu durum tartma işlemi için harcanan zamanı attırır.

Terazilerin tasarımları bütün bu etkenleri dengeleyecek biçimde yapılır.

Dengelenme periyodu

Bir terazinin titreşim süresi veya periyodu duyarlılığın bağlı olduğu etkenlere bağlıdır. Kısa bir periyot hızlı bir tartma için uygundur. Adı bir terazi için bu süre 10 - 20 saniyedir. (5 - 10 saniyelik salınımlar).

Terazi bir bileşik sarkaç olarak alınabilir. (Şekil - 8) deki çizimi biraz daha basitleştirerek (Şekil - 11) deki sistemi elde ederiz.



Şekil - 11 : Bir bileşik sarkaç olarak terazi.

Terazi bir birleşik sarkaç olarak alındığında böyle bir sarkacın periyodu,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{Mgr}} \quad (2.10)$$

dir. Burada, I = sistemin eylemsizlik momentidir ve,

$$I = Mr^2 + 2mL^2 \quad (2.11)$$

bağıntısı ile hesaplanır. (2.10) ve (2.11) bağıntıları arasında I giderilirse,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{1}{g} \left(r + \frac{2mL^2}{Mr} \right)} \quad (2.12)$$

bulunur. Çok küçük olmayan yükler için $r \ll 2 mL^2 / Mr$ alınarak,

$$T = 2\pi L \sqrt{\frac{2m}{Mgr}} \quad (2.13)$$

bulunur. Bu bağıntıdan görüldüğü gibi, duyarlılığı arttırmak için L nin atırılması, veya M ile r nin azaltılması periyodun uzamasına neden olur. Terazilerin yapımında yüksek duyarlılık ile kısa periyot dengelenmeye çalışılır.

Terazilerin duyarlıklarına göre sınıflandırılması (Çizelge - 9) da gösterilmiştir.

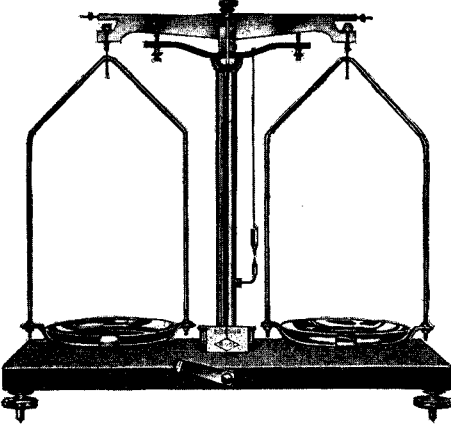
ÇİZELGE - 9

Terazilerin duyarlıklarına göre sınıflandırılması

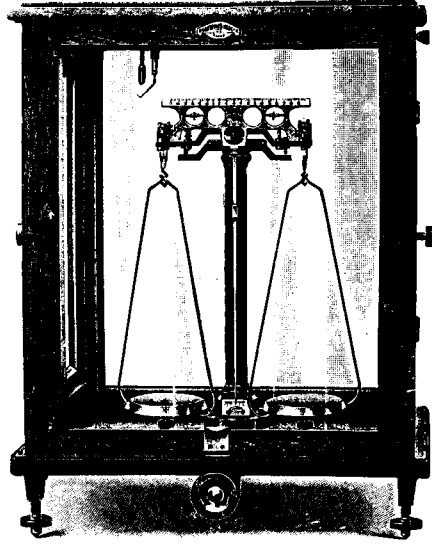
| Terazi türü | Tartma kapasitesi (g) | Standart sapma (1 taksimat sapma için gerekli mg ağırlık) |
|-------------|-----------------------|--|
| Büyük | 2000 | 5 |
| Makro (adi) | 200 | 0,1 |
| Yarımikro | 100 | 0,01 |
| Mikro | 20 | 0,001 |
| Ultramikro | 0,025 | 0,00002 |

Ağırlıklar

Tartım için standart ağırlık setleri kullanılır. Bu ağırlıklar *tartım kutusu* adı verilen özel bir kutu içine yerleştirilmiştir. Ağırlıklar kutudan bir pens yardımıyla alınır ve yerlerine gene pens yardımıyla konulurlar. Tartım kutuları 50, 20, 10, 5, 2 ve 1 g lik standart ağırlıklar ile



Şekil - 12 : Çift kefeli ve duyarlığı santigram düzeyinde olan terazi.



Şekil - 13 : 100 g tartma kapasitesi ve 0,05 mg duyarlığı olan çift kefeli analitik terazi.

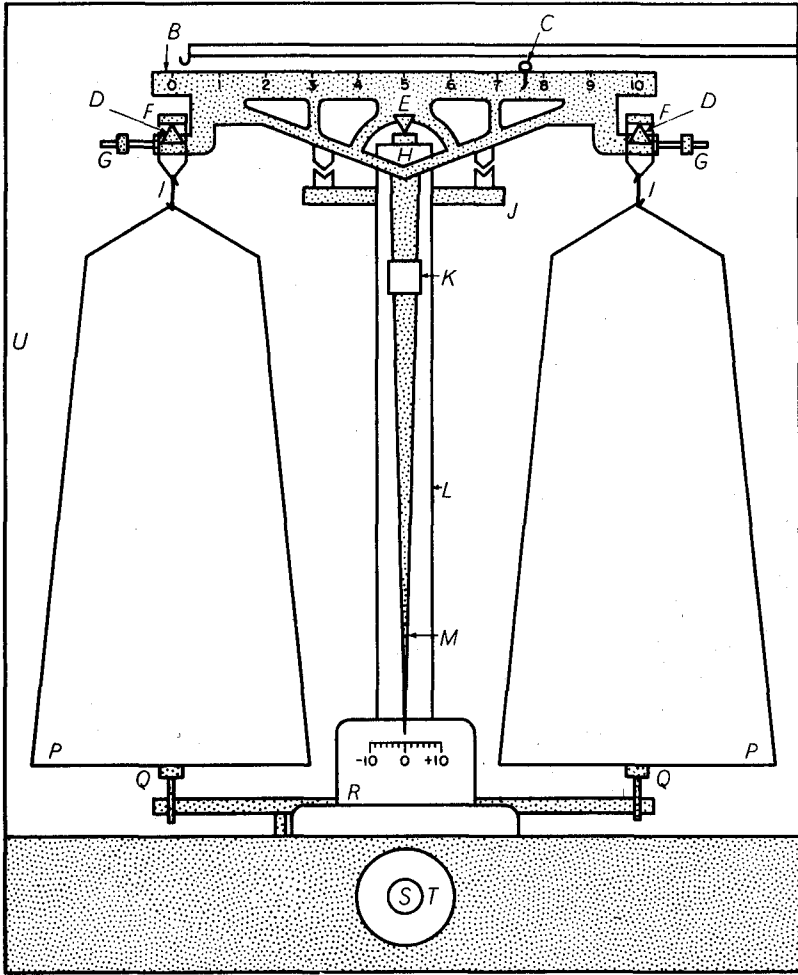
500, 200, 100, 50, 20 ve 10 mg lık standart ağırlıkları içerirler. 10 mg dan küçük ağırlıklar kavalye yardımıyla sağlanır. Standart ağırlıklar platin, paslanmaz çelik, pirinç veya alüminyumdan yapılırlar.



Şekil - 14 : Standart ağırlıkların yerleştirildiği tartım kutusu ve ağırlıkların alınıp konulmasında kullanılan özel pens.

2.3. ANALİTİK TERAZİ

Analitik amaçlı tartımların yapılmasında kullanılan yarımikro terazilere *analitik terazi* adı verilir. Analitik terazi, 100 grama kadar tartma kapasitesi olan 0,05 mg duyarlıkta bir terazidir. 100 gramlık bir tartımda yapılan hata milyonda 0,5 - 2,0 arasındadır. İyi bir terazinin kararlılık ile duyarlığı uygun ve dengelenme periyodu oldukça kısa olmalıdır. Bir analitik terazinin başlıca bölümleri (Şekil - 15) de gösterilmiştir.



Şekil - 15 : Adi analitik terazinin başlıca bölümleri. (Blaedel ve Meloche, 74).

Terazinin en önemli bölümü terazi kollarını oluşturan kiriştir. (B). Kirişin üzerinde üç tane agat prizma vardır. Bunlardan uçları yukarı doğru olan iki tanesi (D) kefelerin asıldığı, ortada bulunan ve ucu aşağıya doğru olan üçüncüsü de (E) terazi kirişinin destek üzerinde durmasını sağlayan prizmadır. Hafiflik ve maksimum duyarlılığın sağlanması için kirişin gereksiz bölümleri oyularak çıkartılmıştır. Kiriş genel olarak alüminyum alaşımından yapılır. Terazinin kirişi ve bütün öteki parçaları iyice parlatılmıştır. Özellikle kirişin üzeri korozyona dayanıklı bir madde ile kaplanmıştır. Ayrıca kirişin dökümünün çok iyi yapılmış olması gerekir. Karşıt durumda, metal içindeki gerilmeler yıllar sonra eğrilmelere neden olabilir.

Merkezdeki agat prizma bir agat plak (H) üzerine oturur. Bu plak (L) desteği üzerine oturtulmuştur. Kefeler (P) birer askıya (I) bağlıdır ve bu askılar agat prizmalar üzerine birer agat levha (F) yardımıyla asılmıştır. Terazi, kullanılmadığı zaman (T) düğmesi çevrilerek destek çubuğu (J) yukarı kaldırılıp askıya alınır ve böylece terazinin en önemli parçaları olan agat prizmalar korunur. Kefelerin destekleri (Q) ortadaki (S) düğmesi yardımıyla serbestleştirilebilir. Kefeler tam eşit kütlede yapılamadığından terazinin dengesi (sıfır noktası) küçük denge vidaları (G) yardımıyla ayarlanır. Terazinin göstergesi (M) skala (R) üzerinde salınım yapar. Gösterge üzerindeki yukarıya ve aşağıya hareket edebilen piriç ağırlık (K) yardımıyla terazinin duyarlılığı ayarlanır. Kavalye (C) bir kol (A) yardımıyla istenilen yere konulabilir. Terazinin tümü toz ve aşındırıcı buharlardan korunma amacıyla cam bir kutu (U) içine yerleştirilmiştir.

2.4. DOĞRUDAN TARTMA İŞLEMİ

Doğrudan tartma işleminde genel olarak tartılacak cisim sol kefeye ve standart ağırlıklar da sağ kefeye konulur. Tartılacak cismin ve standart ağırlıkların teraziye konulup alınması sırasında agat prizmaların korunması için terazinin düğmesi kapatılarak terazi kirişi askıya alınır. Tartma işlemine genellikle cisimden daha ağır ağırlıklarla başlanır ve bunlar gitgide küçültülür. Ağırlıkların alınıp konulması

sırasında terazi kirişi askıya alınır. Bir gram veya daha büyük ağırlıkların alınıp konulması sırasında düğme yavaş yavaş çevrilir ve sonuna kadar açılmaz. Yüz miligram kadar olan ağırlıkların alınıp konulmasında düğme sonuna kadar açılabilir.

Sıfır noktasının tayini

Tartma işleminde çok önemli olan birinci basamak terazinin sıfır denge noktasının belirlenmesidir. Sıfır noktasının belirlenmesinde, terazi kirişinin üzerinde bulunan kavalyenin konulduğu taksimat ortadan başlayıp sağa ve sola doğru 10 olacak biçimdeyse kavalyenin sıfır taksimat üzerine konulması zorunlu değildir. Kavalyenin konulacağı taksimat soldan başlayıp sağa doğru 10 olacak biçimdeyse kavalyenin sıfır taksimat üzerine konulması zorunludur. Sıfır noktasının tayininde terazi düzecinde olmalı ve kapaklar kapalı bulunmalıdır.

Terazi yüksüz durumdayken açıldığında gösterge önce bir yana doğru oldukça açılır ve sonra geri dönerek belirli bir noktada durur. Ayrı bir terazide bu nokta sıfır noktasıdır. Bununla birlikte, bu noktanın skala üzerindeki sıfır ile çakışması zorunlu değildir. Burada önemli olan göstergenin durduğu denge noktasının kesin olarak bilinmesidir. Bu nokta tartım yapılırken sıfır noktası olarak kabul edilir. Terazinin kollarının uçlarında bulunan ayar vidaları ile bu denge noktasını skaladaki sıfıra getirme olanağı varsa da bu işlem her zaman yapılmaz. Dampersiz terazilerde sıfır noktasının belirlenmesi oldukça güçtür. Sıfır noktasının belirlenmesinde serbest (uzun) salınım yöntemi, kısa salınım yöntemi veya tek salınım yöntemi kullanılır. Bunların içinde en duyarlı olanı serbest salınım yöntemidir.

Serbest (uzun) salınım yöntemi

Serbest salınım yöntemi ile tartma işlemi dört basamak üzerinden yapılır.

1. Sıfır denge noktasının bulunması : Boş terazinin düğmesi açılarak göstergenin bir yana doğru beş taksimat dolayında gitmesi sağlanır. Bundan sonra gösterge yön değiştirerek sağa ve sola doğru gen-

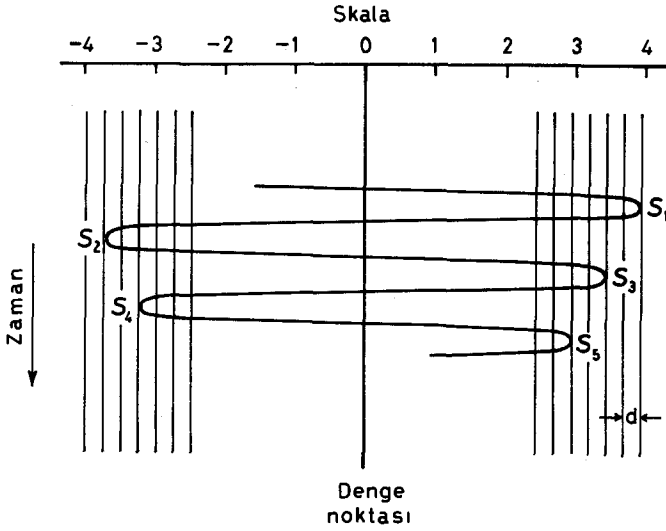
liği gitgide küçülen salınımlar yapmaya başlar. Bu salınımlardan ilk birkaç tanesi okunmaz, bundan sonrakiler okunur. Sola doğru olan salınımlar eksi ve sağa doğru olan salınımlar artı işaretli olarak alınır. Adi çalışmalar için üç ve daha duyarlı çalışmalar için beş salınım için okunan değerler göz önüne alınır. Önce sola ve sağa doğru olan salınımların ayrı ayrı ortalaması ve daha sonra bu iki ortalamasının ortalaması alınır. Bu son değer terazinin sıfır denge noktasını verir. Aşağıdaki örnekte sıfır denge noktasının belirlenmesi gösterilmiştir.

| Sola salınımlar | | Sağa salınımlar |
|--|--|---------------------------|
| - 4,2 | | |
| - 4,0 | | + 3,0 |
| - 3,9 | | + 2,8 |
| - 12,1 | | + 5,8 |
| $\frac{\quad}{3} = - 4,0$ | | $\frac{\quad}{2} = + 2,9$ |
| $\text{Sıfır denge noktası} = \frac{(- 4,0) + (+ 2,9)}{2} = - 0,6$ | | |

Terazinin salınımları sürtünme ve havanın direnci nedeniyle gitgide söner. Her salınım bir öncekinden belirli ve sabit bir miktarda daha küçüktür. Bu sabit sönüm miktarına *azalma* adı verilir. Aşağıda (Şekil - 16) da gitgide sönen bir dizi salınım S_1, S_2, S_3, \dots ile gösterilmiştir. Burada, her bir salınım için göstergenin skala üzerinde geldiği yer S ile ve her bir salınım sonunda genlikte ortaya çıkan azalma da d ile gösterilmiştir.

Bir sönümün olmaması durumunda denge noktası iki ardışık okumanın ortalaması olarak alınabilir. Salınımlarda bir sönümün olması durumunda ikinci salınımın genliği birinci salınımın genliğinden d kadar daha küçüktür. Buna göre denge noktası (d.n.),

$$\text{d.n.} = \frac{(S_1 - d) + S_2}{2} \quad (2.14)$$



Şekil - 16 : Bir terazide salınımların sönümü. (Blaedel ve Meloche, 655).

olur. Bir tartım sırasında ardarda aynı yöne yapılan iki salınım arasındaki fark,

$$S_1 - S_3 = 2d \quad (2.15)$$

dir. (2.14) ve (2.15) arasında d nin yok edilmesi sonucunda,

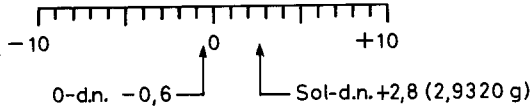
$$d.n. = \frac{S_1 + S_2 - (S_1 - S_3) / 2}{2} = \frac{(S_1 + S_3) / 2 + S_2}{2} \quad (2.16)$$

elde edilir. Bu bağıntı ardışık üç okuma yardımıyla denge noktasının bulunmasındaki matematiksel temeli verir. Serbest salınım yöntemi bu yaklaşım üzerine temellenir.

2. Cismin yaklaşık ağırlığının bulunması : Terazi kirişi askıya alındıktan sonra tartılacak cisim sol kefenin ortasına yerleştirilir ve standart ağırlıklar sağ kefeye konular. İşleme cisimden biraz daha ağır ağırlıklar ile başlanır ve bunlar gitgide küçültülür. Terazi kirişi yarı serbest bırakılıp göstergenin sapma yönüne göre hangi kefenin daha ağır olduğu belirlenir. Bir gramdan daha büyük ağırlıklar sağ kefenin ortasına yerleştirilir. Daha küçük ağırlıklar ise bunların çevresine konular. Eğer ağırlıklar cisimden fazlaysa kefedeki en küçük ağırlık alınır ve bu-

nun yerine daha küçük olan ağırlık tartım kutusundan alınarak konulur. İşlem böylece kutudaki en küçük ağırlık kullanılıncaya kadar sürdürülür ve kaba bir dengeye ulaşılır. Bundan sonra işlem kavalye yardımıyla sürdürülür. Kavalye sağ kolda ise ağırlıklar toplamına eklenir, sol kolda ise ağırlıklar toplamından çıkartılır. Kavalyenin kaç mg olduğunun bilinmesi gereklidir. 5 mg lık bir kavalye 10 mg lık kavalyenin yarısı kadar etki eder. Kavalye yardımıyla 10 mg dan küçük ağırlıklar ile miligramın kesirlerinin eklenmesi ve çıkartılması sağlanır.

Terazinin sıfır denge noktasının $-0,6$, tartım sonunda sol denge noktasının $+2,8$, kavalyenin bulunduğu yerin $2,0$ mg ve sağ kefedeki standart ağırlıklar toplamının $2,9320$ g olduğunu varsayalım. Sıfır denge noktası $(-0,6)$ ile sol denge noktası $(+2,8)$ arasındaki fark ağırlıkların cisimden daha hafif olduğunu gösterir. Cismin kesin ağırlığının bulunabilmesi için $+2,8 - (-0,6) = 3,4$ taksimata karşılık gelen ağırlığın elde edilen ağırlıklar toplamı olan $2,9320$ grama eklenmesi gereklidir. Bunun hesaplanması için terazinin duyarlığının bilinmesi gereklidir.



Şekil - 17

3. Duyarlığın bulunması : Terazinin duyarlığının bulunması için kavalye sağa veya sola doğru 1 mg hareket ettirilir ve denge noktasındaki değişim saptanır. Kavalyenin $3,0$ mg yerine getirildiğini ve bu durumda denge noktasının $-0,8$ olduğunu varsayalım. Buna göre, 1 mg lık değişme denge noktasının $+2,8$ den $-0,8$ e veya $3,6$ taksimat değişmesine neden olduğundan duyarlık $3,6$ taksimat / mg dir. Eğer terazi için duyarlığın yükükle değişmesine ilişkin eğri önceden elde edilmişse duyarlık bu eğri yardımıyla doğrudan elde edilebilir. Bununla birlikte duyarlık çeşitli etkenlere bağlı olarak değiştiğinden duyarlık eğrisinin sık sık denetlenmesi gereklidir.

4. Kesin ağırlığın hesaplanması : Tartılan cismin kesin ağırlığı 2. ve 3. adımlarda elde edilen bilgiler yardımıyla hesaplanır. Bunun için cisim ile ağırlıklar arasındaki fark hesaplanır. Terazinin denge noktasının sıfır denge noktasından sapması 3,4 taksimat ve duyarlık da 3,6 taksimat/mg olduğundan bu sapmaya neden olan ağırlık $3,4 / 3,6 = 0,9$ mg dır. Bu ağırlık 2. basamakta bulunan ağırlıklar toplamına eklenerek cismin kesin ağırlığı $2,9320 + 0,0009 = 2,9329$ g bulunur.

Kısa salınım yöntemi

Çoğu durumda sıfır noktasının uzun salınım yöntemindeki kadar duyarlıkla belirlenmesine gerek yoktur. Bu durumda terazi serbest duruma getirilir sağa ve sola olan ilk salınımlardan sonra gelen bir sağ ve bir sol salınım okunur ve bunların ortalaması alınır. Örneğin, yukarıda verilen örnekteki 3. ve 4. salınımları göz önüne alıp bunların ortalaması alırsa,

$$\frac{(-4,0) + (+2,8)}{2} = -0,6 \quad (2.17)$$

bulunur. Bulunan bu sıfır denge noktası uzun salınım yöntemi ile bulunana eşittir.

ÖRNEK : Bir terazinin ilk bir kaç salınımdan sonra okunan salınımları aşağıda verilmiştir. Bunlardan beş tanesiyle yapılacak bir sıfır noktası saptamasının, tümüyle yapılacak sıfır noktası saptamasına çok yakın veya eşit olduğunu gösteriniz.

| | | |
|-------------|-------|-------|
| Salınımlar: | - 4,6 | + 5,2 |
| | - 4,4 | + 5,1 |
| | - 4,2 | + 5,0 |
| | - 3,8 | + 4,8 |
| | - 3,6 | + 4,6 |
| | - 3,4 | + 4,4 |

Çözüm : Sola doğru olan salınımların ortalaması,

$$\frac{(-4,6) + (-4,4) + (-4,2) + (-3,8) + (-3,6) + (-3,4)}{6} = -4,00$$

ve sağa doğru olan salınımların ortalaması,

$$\frac{(+5,2) + (+5,1) + (+5,0) + (+4,8) + (+4,6) + (+4,4)}{6} = +4,85$$

dir. Buna göre, bütün salınımlar göz önüne alındığında terazinin sıfır noktası iki ortalamanın ortalaması alınarak,

$$\frac{(-4,00) + (+4,85)}{2} = +0,425 \cong +0,4$$

bulunur. Benzer biçimde ilk beş salınım için terazinin sıfır noktası,

$$\frac{(-4,40) + (+4,95)}{2} = +0,425 \cong +0,4$$

bulunur ve bu ikisi birbirine eşittir.

ÖRNEK : Aşağıda verilen bilgiler yardımıyla bir cismin ağırlığının 0,1 mg yaklaşıklıkla bulunuz.

(a) Boş terazinin salınımları: - 5,1 ; + 4,8 ; - 4,9

(b) Terazinin sol kefesine cisim, sağ kefesine 8,3200 g konulduğunda ve kavalye 6,0 mg da bulunduğu terazinin salınımları: + 1,8 ; - 4,2 ; + 1,4

(c) Yüklü terazide kavalye 7,0 mg'a getirildikten sonra terazinin salınımları: - 5,8 ; + 0,1 ; - 5,6

Çözüm : (a) Terazinin sıfır denge noktası salınımların ortalamaları alınarak,

$$\frac{-5,0 + 4,8}{2} = -0,1$$

olarak bulunur.

(b) Terazi yüklüken denge noktası, yani göstergenin duracağı yer, ortalamalar alınarak,

$$\frac{-4,2 + 1,6}{2} = -1,3$$

olarak bulunur.

(c) Ek olarak 1 mg konulduğunda göstergenin denge noktası ortalamalar alınarak,

$$\frac{-5,7 + 0,1}{2} = -2,8$$

olarak bulunur. Buna göre, terazinin duyarlılığı,

$$(-1,3) - (-2,8) = 1,5 \text{ taksimat/mg}$$

dır.

Terazi yüklü durumdayken gösterge sıfır noktasının solunda durduğundan konulan ağırlıklar cisimden daha fazladır. Buna göre, duyarlıktan bulunacak değer ağırlıklar toplamından çıkartılmalıdır. Göstergenin sapma miktarı $(-0,1) - (-1,3) = 1,2$ taksimat ve buna karşılık olan ağırlık $1,2/1,5 = 0,8$ mg olduğundan cismin ağırlığı $8,3200 - 0,0008 = 8,3192$ g bulunur.

2.5. TARTMADA HATALAR

Tartma işlemi sırasında çeşitli kaynaklardan gelen hatalar ortaya çıkar. Bu hatalar rastlantısal ve belirlenebilir hatalar olarak iki gruba ayrılabilir.

Rastlantısal hatalar

1. Operatör : Bazı hatalar tartımı yapan kişinin dikkatsizliğinden kaynaklanır. Örneğin, ağırlıkları yanlış okuma, sıfır noktasının yanlış hesaplanması, örneklerin dikkatsizce konulması gibi hatalar bunlar arasında sayılabilir. Bu tür hatalar çok küçükten çok büyüğe kadar çeşitli düzeylerde ortaya çıkabilirler.

2. Bozuk teraziler : Terazilerin bozuk veya ayarlanmamış olmasından kaynaklanan hatalardır. Bunlar terazilerin onarılması veya ayarlanması ile giderilebilirler. Bu tür hataların önlenmesi için teraziler belirli aralıklarla denetlenmelidirler.

3. Elektriklenme : Cam, porselen ve benzeri yalıtkanlar üzerinde statik elektrik birikebilir. Statik elektrik yükünün büyük olması durumunda salınımlar önemli oranda etkilenir ve yanlış sonuçlara neden olur. Havadaki nemin düşük olması durumunda elektriklenme daha çok etkilidir. Bundan kaçınmak için ortamdaki bağıl nem % 45 den büyük olmalıdır.

4. Sıcaklık farkları : Tartılan cisim ile terazinin sıcaklığı aynı olmalıdır. Aradaki sıcaklık farkı büyük tartım hatalarına neden olur. Örneğin, bir krözenin tartılmasında kröze ile terazi arasındaki 1 °C lik fark tartımda 0,2 mg dolayında bir hataya neden olur. Tartılacak cisimler ısınmamaları için elle tutulmamalıdır. Ayrıca, terazinin bulunduğu yere veya yakınına güneş ışığı gelmemelidir.

5. Örnek ve tartım kabının su veya havanın öteki bileşenleri ile etkileşimi : Bütün maddeler yüzeylerinde su adsorplama eğilimindedirler. Adsorplanma miktarı ve hızı adsorplayıcı maddeye, bunun yüzeyine, havanın bağıl nemine ve sıcaklığa bağlıdır. Eğer nemlilik veya sıcaklık değişirse adsorplanan su miktarı da değişeceğinden tartılan cismin ağırlığı da değişir. Cam, porselen, platin ve başka metallere yapılmış tartım kapları adi kantitatif analizde önemsenecek bir hataya neden olmazlar.

Tartılan maddenin nem çekici olması önemli tartım hatalarına neden olur. Ayrıca, kuvvetli indirgenler hava oksijeni ile reaksiyona girerek, bazik maddeler CO₂ absorplayarak ağırlığın değişmesine neden olurlar. Bütün bu durumlarda maddeler kapalı kaplarda tartılmalıdır. Nem için iyice kapalı bir kap yeterli olmakla birlikte havadaki öteki bileşenler ile reaksiyona giren maddeler durumunda kapalı tartım kabının içi inert bir gaz ile doldurulmalıdır.

Belirlenebilir hatalar

Belirlenebilir tartım hatalarının üç önemli kaynağı vardır. Bunlar, (1) terazi kollarının uzunluklarının eşit olmaması, (2) ağırlıklar ve (3) havanın kaldırma kuvvetidir. Uygun yöntemler kullanılarak bu hatalar giderilebilir veya gerekli düzeltmeler yapılabilir.

Terazi kollarının eşit olmaması

Bir terazinin kollarının uzunlukları birbirine tam eşit değilse doğrudan tartma yöntemi ile tartım yapıldığında teraziye dengelemek için kullanılan ağırlıkların toplamı cismin gerçek kütesine eşit olmaz. Adi terazilerde kollar arasındaki fark 1/25000 den azdır. Bununla birlikte kollar arasındaki fark 1/40000 den aşağı düşürülemez.

L_1 = terazinin sağ kolunun uzunluğu, L_2 = terazinin sol kolunun uzunluğu, m = cismin gerçek kütesi, m_1 = cisim sol kefeye konularak tartıldığında dengelemek için sağ kefeye konulan ağırlıklar toplamı ve m_2 = cisim sağ kefeye konularak tartıldığında dengelemek için sol kefeye konulan ağırlıklar toplamı olsun. Moment yasalarına göre, cismin sol kefeye konularak tartıldığı durum için,

$$mL_2 = m_1L_1 \quad ; \quad m = m_1 \frac{L_1}{L_2} \quad (2.18)$$

ve cismin sağ kefeye konularak tartıldığı durum için,

$$mL_1 = m_2L_2 \quad ; \quad m = m_2 \frac{L_2}{L_1} \quad (2.19)$$

yazılabilir. Bu iki bağıntının (2.18 ve 2.19) birleştirilmesi sonucunda,

$$\boxed{\frac{L_1}{L_2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right)} \quad (2.20)$$

bulunur.

Doğrudan tartma yöntemleri kullanıldığında, cisim daima aynı kefede ve tercihen sol kefedeki tartılır ve analiz süresince aynı terazi kul-

lanılırsa kolların eşit olmamasından kaynaklanan tartım hatası nadi-
ren 1/25000 den büyük olur.

Terazi kollarının eşit olmamasından kaynaklanan tartım hatalarını gidermek için iki tartım yöntemi vardır. Bunlar doğrudan yöntemeye göre daha zahmetli olduklarından standart ağırlıkların veya volumetrik kapların kalibrasyonu gibi tartılan cismin mutlak ağırlığının yüksek duyarlılıkla bilinmesi gereken durumlarda kullanılan tartım yöntemleridir.

Süstitüsyon (yerine koyma) yöntemi (Borda yöntemi) : Bu yöntemde tartılacak cisim ve ağırlıklar aynı kefeye konurlar. Tartılacak cisim sağ kefeye konulur ve sol kefeye konulan dara ile terazi dengeye getirilir. Dara olarak kararlı herhangi bir malzeme alınabilir. Genellikle kurşun saçmalar bazen ikinci bir ağırlık seti dara olarak kullanılır. Dara sadece dengeleme için kullanılır ve ağırlığı ölçülmez. Terazi dara ile dengelenip sıfır noktası belirlendikten sonra tartılacak cisim alınır ve bunun yerine terazi yeniden dengeye gelinceye kadar standart ağırlıklar konulur. Bu tartım yönteminde terazinin aynı kolu kullanılır ve terazi kollarının oranı ile daranın ağırlığının bilinmesine gerek yoktur. Tek kefeli olan Mettler tipi teraziler bu tartım yöntemine göre çalışırlar.

Çift tartma yöntemi (Gauss yöntemi) : Tartılacak cisim önce sol kefeye konularak doğrudan tartılır. m = cismin gerçek kütlesi; m_1 = cismin sol kefedeki dengeleme için sağ kefeye konulan ağırlıkların toplamı ve m_2 = cisim sağ kefedeki dengelemek için sol kefeye konulan ağırlıkların toplamı olmak üzere,

$$m = \frac{m_1 + m_2}{2} \quad (2.21)$$

yazılabilir. Bu bağıntı m_1 ve m_2 nin birbirine çok yakın olduğu durumda doğru sonuç verir.

Genel olarak, cisim sol kefedeyken,

$$mL_2 = m_1L_1 \quad (2.22)$$

ve cisim sağ kefedeyken,

$$m_2 L_2 = m L_1 \quad (2.23)$$

yazılır ve bu iki bağıntının (2.22 ve 2.23) birleştirilmesi ile,

$$m = \sqrt{m_1 \cdot m_2} \quad (2.24)$$

bulunur. Bu bağıntı gerçek m kütesinin hesaplanmasında kesin sonuç verir.

Ağırlıklardaki hatalar

Standart ağırlıkların değerleri fiziksel veya kimyasal aşınmalar sonucunda değişirler. Bu nedenle, zaman zaman veya kuşku duyulduğunda ağırlıklar denetlenmeli ve kalibre edilmelidir. En basit kalibrasyon işlemi her bir ağırlığın doğruluğu bilinen bir ağırlık setine karşı süstitüsyon veya çift tartma yöntemi ile tartılmasıyla yapılır. Bunun sonucunda ağırlık setindeki her bir üyeye ilişkin gerçek değeri elde etmek için eklenmesi gereken *kalibrasyon düzeltmesi* miligram cinsinden bulunur. Örneğin, 10 g lık bir ağırlık 9,99991 g olarak bulunmuşsa kalibrasyon düzeltmesi $-0,09$ mg dır.

ÖRNEK : *Gauss tipi bir tartmada, madde sol kefeye konularak tartıldığında 22,2413 g ve sağ kefeye konularak tartıldığında 22,2447 g geliyor. Maddenin gerçek ağırlığını ve terazi kollarının birbirine oranını bulunuz.*

Çözüm : Maddenin gerçek ağırlığı,

$$m = \sqrt{m_1 \cdot m_2} = \sqrt{(22,2413)(22,2447)} = 22,2430 \text{ g}$$

olarak bulunur. L_1 = terazinin sol kolunun uzunluğu ve L_2 = terazinin sağ kolunun uzunluğu olmak üzere terazinin kolları arasındaki oran,

$$\frac{L_1}{L_2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right)$$

$$= 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{22,2447 - 22,2413}{22,2413} \right)$$

$$= 1,000076$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Sağ kolunun sol koluna oranı 1,00006 olan bir terazide yapılan tartımda birinci keresinde 2 şer gramlar ve ikinci keresinde de 20 şer gramlar doğrudan tartma yöntemine göre birbirlerine eşit bulunmuşlardır. Aynı cins ağırlıkların farklarını bulunuz.

Çözüm : Terazinin sol kolu L_1 ve sağ kolu da L_2 ise, $L_2 = L_1$ (1,00006) olur. Birinci tartım için,

$$m_1 \cdot L_1 = 2 \cdot L_1 \cdot (1,00006)$$

yazılır ve buradan $m_1 = 2,0001$ g olarak bulunur. Buna göre, ağırlıklar arasındaki fark $\Delta m_1 = 2,0001 - 2,0000 = 0,0001$ g dır. İkinci tartım için,

$$m_2 \cdot L_1 = 20 \cdot L_1 \cdot (1,00006)$$

yazılır ve buradan $m_2 = 20,0012$ g olarak bulunur. Buna göre, ağırlıklar arasındaki fark $\Delta m_2 = 20,0012 - 20,0000 = 0,0012$ g dır.

ÖRNEK : Bir terazinin sağ kolu, sol koluna oranla % 0,004 kadar daha uzundur. Bu terazide tartılan bir cismin ağırlığı 42,2620 g bulunmuştur. Bu cismin gerçek ağırlığı ne kadardır?

Çözüm : Cismin gerçek ağırlığı m g ve terazinin sol kolunun uzunluğu L olsun. Bu durumda terazinin sağ kolu $L + L \cdot 0,00004 = L(1 + 0,00004) = 1,00004 L$ olur. Buna göre,

$$m \cdot L = (42,2620) (1,00004) (L)$$

yazılır ve buradan,

$$m = 42,2637 \text{ g}$$

bulunur.

2.6. HAVANIN KALDIRMA ETKİSİ (Vakumdaki ağırlık)

Bir cisim ister doğrudan, ister dolaylı yöntemlerle tartılmış olsun terazinin kolları birbirine tam olarak eşit olsada bulunan değer cismin gerçek kütlelerini vermez. Cisimlerin ağırlıklarını doğru olarak bulabilmek için tartımın vakumda yapılması gereklidir. Karşıt durumda, havanın

tartılan cisim ve ağırlıklar üzerine uyguladığı kaldırma kuvvetleri birbirine eşit olmadığından bulunan değer cismin gerçek ağırlığı değildir. Tartım işlemleri genel olarak havada yapılır ve gerekli düzeltmeler uygulanarak vakumdaki ağırlık hesaplanır.

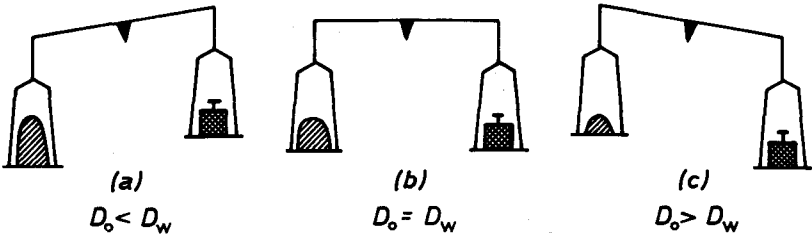
m_0 = cismin gerçek kütlesi yani *vakumdaki ağırlığı* ve m_w = havada yapılan tartımda cisimi dengelemek için kullanılan ağırlıkların toplamı yani cismin *havadaki ağırlığı* olsun. Havada dengelenmiş bir terazi için,

$$m_0 - (\text{Cisim üzerine etkiyen kaldırma kuvveti}) = m_w - (\text{Ağırlıklar üzerine etkiyen kaldırma kuvveti}) \quad (2.25)$$

$$m_0 = m_w + \left[\left(\text{Cisim üzerine etkiyen kaldırma kuvveti} \right) - \left(\text{Ağırlıklar üzerine etkiyen kaldırma kuvveti} \right) \right] \quad (2.26)$$

yazılır. Bu bağıntıya *kaldırma kuvveti düzeltmesi* adı verilir.

Havanın kaldırma etkisinin değişik durumları (Şekil - 18) de gösterilmiştir.



Şekil - 18 : Havada dengede olan terazilerin vakumdaki konumları.

Cismin sol kefedeki olduğunu varsayalım. d_0 = cismin yoğunluğu ve d_w = ağırlıkların yoğunluğu ise üç farklı duruma çıkabilir:

(a) $d_0 < d_w$: Yoğunluk hacim ile ters orantılı olduğundan cismin hacmi ağırlıklarınkinden daha büyüktür. Havanın kaldırma kuvveti hacim ile orantılı olduğundan cisim üzerine etkiyen kaldırma kuvveti ağırlıklar üzerine etkiyen kaldırma kuvvetinden daha büyüktür. Bunların sonucunda cismin vakumdaki ağırlığı havadakinden daha fazladır.

(b) $d_o = d_w$: Bu durumda cismin ve ağırlıkların hacimleri birbirine eşit olduğundan bunların her ikisi üzerine etkiyen kaldırma kuvvetleri birbirine eşittir. Bunun sonucunda cismin vakumdaki ağırlığı havadaki ağırlığına eşittir.

(c) $d_o > d_w$: Bu durumda cismin hacmi ağırlıkların hacminden küçük ve ağırlıklar üzerine etkiyen kaldırma kuvveti cisim üzerine etkiyen kaldırma kuvvetinden büyüktür. Bunun sonucunda cismin vakumdaki ağırlığı havadaki ağırlığından daha küçüktür.

Havanın kaldırma kuvveti cismin yerini değiştirdiği havanın kütlesine eşittir:

$$\text{Kaldırma kuvveti} = \left[\begin{array}{c} \text{Yeri değişen} \\ \text{hava (mL)} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{Havanın} \\ \text{yoğunluğu (g/mL)} \end{array} \right] \quad (2.27)$$

$$\text{Kaldırma kuvveti} = \frac{\text{Cismin kütlesi (g)}}{\text{Cismin yoğunluğu (g/mL)}} \cdot (0,0012 \text{ g/mL}) \quad (2.28)$$

Adi analizler için havanın yoğunluğunun $d = 0,0012 \text{ g/mL}$ olarak alınması yeterli duyarlılığı sağlar.

Cisim ve ağırlıklar üzerine etkiyen kaldırma kuvvetleri hesaplanarak kaldırma kuvveti düzeltilmesi bulunabilir. Havanın yoğunluğu $d \text{ g/mL}$ alınarak (2.25) bağıntısından,

$$m_o - \frac{m_o}{d_o} \cdot d = m_w - \frac{m_w}{d_w} \cdot d \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} m_o &= m_w \frac{d_o}{d_w} \left(\frac{d_w - d}{d_o - d} \right) = m_w \frac{d_o}{d_o - d} \left(1 - \frac{d}{d_w} \right) \\ &= m_w \left[1 + \frac{d}{d_w} \left(\frac{d_w - d_o}{d_o - d} \right) \right] = m_w + \frac{k m_w}{1000} \end{aligned} \quad (2.30)$$

bulunur. Buna göre düzenlenmiş olan düzeltme değerleri (Çizelge - 10) da verilmiştir.

Kaldırma kuvveti düzeltmesi (2.26) dan,

$$\left[\frac{m_o}{d_o} \cdot (0,0012) - \frac{m_w}{d_w} (0,0012) \right] \quad (2.31)$$

dır. $m_o \cong m_w$ olması durumunda kaldırma kuvveti düzeltmesi küçüktür ve bu durumda (2.31) bağıntısı,

$$0,0012 m_w \left(\frac{1}{d_o} - \frac{1}{d_w} \right) \quad (2.32)$$

ÇİZELGE - 10

Ağırlıkların vakuma indirgenmesi için düzeltme faktörleri
(Havanın yoğunluğu $d = 0,0012$ g/mL alınmıştır)
(Lundell, Bright ve Hoffman, 15)

| Tartılan cismin yoğunluğu g/mL | Düzeltilme faktörü, k | | | Tartılan cismin yoğunluğu g/mL | Düzeltilme faktörü, k | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--|
| | Pt - Ir d = 21,5 g/mL | Pirinç 8,4 g/mL | Kuvars veya Al ağırlıklar 2,65 g/mL | | Pt - Ir d = 21,5 g/mL | Pirinç 8,4 g/mL | Kuvars veya Al ağırlıklar 2,65 g/mL |
| 0,5 | + 2,35 | + 2,26 | + 1,95 | 5,0 | + 0,18 | + 0,10 | - 0,21 |
| 0,6 | + 1,95 | + 1,86 | + 1,55 | 6,0 | + 0,15 | + 0,06 | - 0,25 |
| 0,7 | + 1,66 | + 1,57 | + 1,26 | 7,0 | + 0,12 | + 0,03 | - 0,28 |
| 0,8 | + 1,45 | + 1,36 | + 1,05 | 8,0 | + 0,10 | + 0,01 | - 0,30 |
| 0,9 | + 1,28 | + 1,19 | + 0,88 | 9,0 | + 0,08 | - 0,01 | - 0,32 |
| 1,0 | + 1,14 | + 1,06 | + 0,75 | 10,0 | + 0,06 | - 0,02 | - 0,33 |
| 1,1 | + 1,04 | + 0,95 | + 0,64 | 11,0 | + 0,05 | - 0,03 | - 0,34 |
| 1,2 | + 0,94 | + 0,86 | + 0,55 | 12,0 | + 0,04 | - 0,04 | - 0,35 |
| 1,3 | + 0,87 | + 0,78 | + 0,47 | 13,0 | + 0,04 | - 0,05 | - 0,36 |
| 1,4 | + 0,80 | + 0,72 | + 0,40 | 14,0 | + 0,03 | - 0,06 | - 0,37 |
| 1,5 | + 0,74 | + 0,66 | + 0,35 | 15,0 | + 0,02 | - 0,06 | - 0,37 |
| 1,6 | + 0,69 | + 0,61 | + 0,30 | 16,0 | + 0,02 | - 0,07 | - 0,38 |
| 1,7 | + 0,65 | + 0,56 | + 0,25 | 17,0 | + 0,01 | - 0,07 | - 0,38 |
| 1,8 | + 0,61 | + 0,52 | + 0,21 | 18,0 | + 0,01 | - 0,08 | - 0,39 |
| 1,9 | + 0,58 | + 0,49 | + 0,18 | 19,0 | + 0,01 | - 0,08 | - 0,39 |
| 2,0 | + 0,54 | + 0,46 | + 0,15 | 20,0 | 0,00 | - 0,08 | - 0,39 |
| 2,5 | + 0,42 | + 0,34 | + 0,03 | 21,0 | 0,00 | - 0,09 | - 0,40 |
| 3,0 | + 0,34 | + 0,26 | - 0,05 | 22,0 | 0,00 | - 0,09 | - 0,40 |
| 3,5 | + 0,29 | + 0,20 | - 0,11 | 23,0 | 0,00 | - 0,09 | - 0,40 |
| 4,0 | + 0,24 | + 0,16 | - 0,15 | 24,0 | - 0,01 | - 0,09 | - 0,40 |

olarak yazılabilir. Buna göre,

$$m_o = m_w + 0,0012 m_w \left(\frac{1}{d_o} - \frac{1}{d_w} \right) \text{ g} \quad (2.33)$$

$$m_o = m_w \left[1 + 0,0012 \left(\frac{1}{d_o} - \frac{1}{d_w} \right) \right] \quad (2.34)$$

olur. Standart ağırlıkların yapımında kullanılan maddelerin yoğunlukları, alüminyum (Al) = 2,7 g/mL ; paslanmaz çelik = 7,8 g/mL ; pirinç = 8,0 g/mL ; tantal (Ta) = 16,6 g/mL ; altın (Au) = 19,3 g/mL ve platin (Pt) = 21,4 g/mL dir.

ÇİZELGE - 11

Havada (760 mmHg ; 25 °C) Pt - Ir ve pirinç ağırlıklarla 1 g olarak tartılan çeşitli maddelerin vakumdaki gerçek ağırlıkları
(Lundell, Bright ve Hoffman, 14)

| Madde | Yoğunluk | Pt - Ir | Pirinç |
|--|----------|----------|---------|
| | | d = 21,5 | d = 8,4 |
| Be | 1,85 | 1,00060 | 1,00051 |
| Pb | 11,34 | 1,00005 | 0,99997 |
| Al ₂ O ₃ | 3,5 | 1,00029 | 1,0002 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,24 | 1,00017 | 1,00009 |
| CaO | 3,40 | 1,0003 | 1,00021 |
| Na ₂ C ₂ O ₄ | 2,34 | 1,00046 | 1,00038 |
| KHC ₈ H ₄ O ₄ | 1,64 | 1,00067 | 1,00059 |
| C ₆ H ₅ COOH | 1,32 | 1,00086 | 1,00079 |
| As ₂ O ₃ | 3,86 | 1,00025 | 1,00017 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 2,69 | 1,00039 | 1,00031 |

ÖRNEK : Bir su örneği pirinç ağırlıklarla havada tartıldığında 1,0000 g geldiğine göre vakumdaki ağırlığını bulunuz.

Çözüm : Vakumdaki ağırlık,

$$m_o = m_w + 0,0012 m_w \left(\frac{1}{d_o} - \frac{1}{d_w} \right)$$

$$= 1,0000 + (0,0012) (1,0000) \left(\frac{1}{1,0} - \frac{1}{8,0} \right) = 1,0011 \text{ g}$$

dır. Buna göre, kaldırma kuvveti düzeltmesi 1,1 mg veya örnek ağırlığının % 0,11 i kadardır.

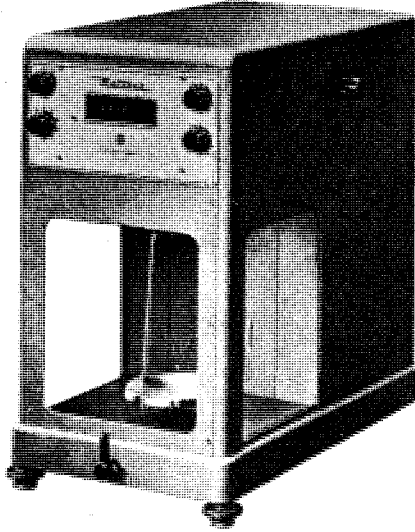
Bir örneğin ağırlığı genellikle bir kabın örnek konulmadan önceki ve örnek konulduktan sonraki ağırlıklarının farkı olarak elde edildiğinden kap için kaldırma kuvveti düzeltmesine gerek yoktur. Örneğin ağırlığı ve ağırlıklar farkı için düzeltme yapılır.

Analitik kimyada karşılaşılan katı örneklerin ve çökeltilerin büyük çoğunluğu için kaldırma kuvveti düzeltmesi ihmal edilebilir. Yoğunluğu 3 g/mL dolayındaki 1 g örneğin pirinç ağırlıklarla tartılmasında kaldırma kuvveti düzeltmesi 0,3 mg dolayındadır. Bu örneğin ağırlığının % 0,03 ü düzeyindedir.

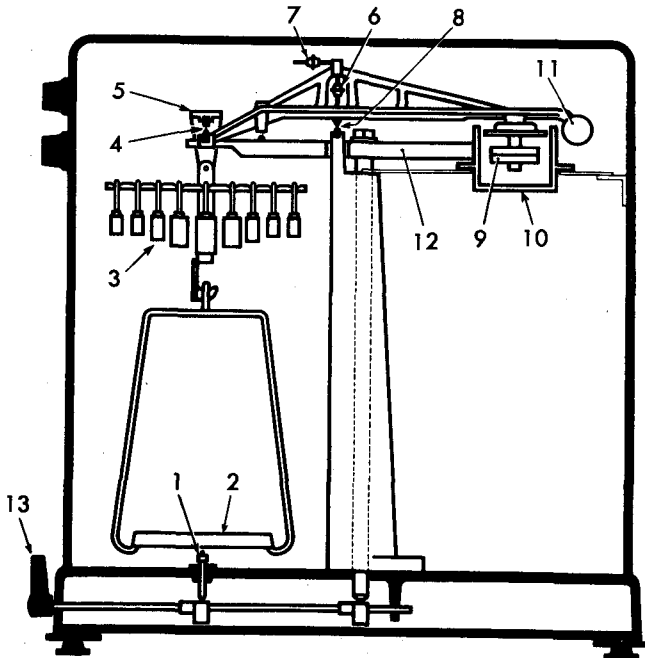
2.7. TEK KEFELİ TERAZİLER

Tek kefeli veya Mettler tipi terazilerde çift kefeli terazilerde ortaya çıkan ve terazi kollarının eşit olmamasından kaynaklanan hatalar ortadan kaldırılmıştır. Tek kefeli teraziler süstitüsyon (yerine koyma) yöntemine göre tartım yaparlar. Standart ağırlıklar kefenin bulunduğu kola asılmışlardır ve kefe ile bu ağırlıklar öteki kolun ucuna asılmış olan bir ağırlık ile dengeye getirilmiştir. Tek kefeli terazilere *sabit yüklü teraziler* adı da verilir. Bu tür terazilerin duyarlıkları yükü değişmez. Terazinin kolları birbirine eşit değildir ve kefenin asılı olduğu kol daha uzundur. Tek kefeli bir terazinin genel görünümü (Şekil – 19) da ve şematik yapısı da (Şekil – 20) de gösterilmiştir.

Tartılacak cisim kefeye konur ve dengenin sağlanması için kefenin bulunduğu kol üzerindeki ağırlıklar terazinin önündeki düğmeler yardımıyla askıya alınır yani kefe kolundan kaldırılırlar. (Şekil – 21 ve 22).



Şekil -19 : Tek kefeli bir terazinin genel görünümü.



1. Kefe desteği
2. Kefe
3. Ağırlıklar
4. Ağat prizma
5. Ağırlıklar ve kefenin askısı
6. Duyarlık ayar vidası
7. Sıfır ayar vidası
8. Ana ağat prizma
9. Denge ağırlığı
10. Hava damperi
11. Optik skala
12. Kaldırma düzeniği
13. Askıya alma düğmesi

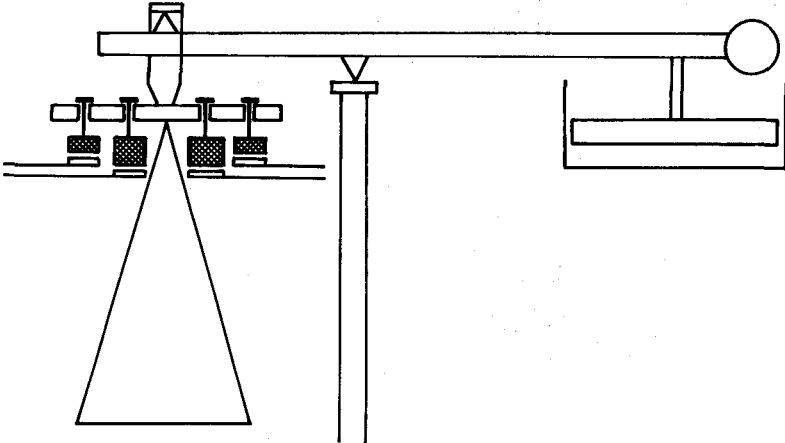
Şekil - 20 : Tek kefeli bir terazinin şeması. (Blaedel ve Meloche, 663).

Terazinin önünde genellikle üç tane düğme bulunur. Bunlardan ikisi yardımıyla 1 - 10 g ve 20 - 200 g arasındaki ağırlıklar konulur veya askıya alınırlar. 990 miligrama kadar olan ağırlıklar ışıkla aydınlatılmış ekrandan ve 10 miligrama kadar olan ağırlıklar da üçüncü düğme yardımıyla okunurlar.

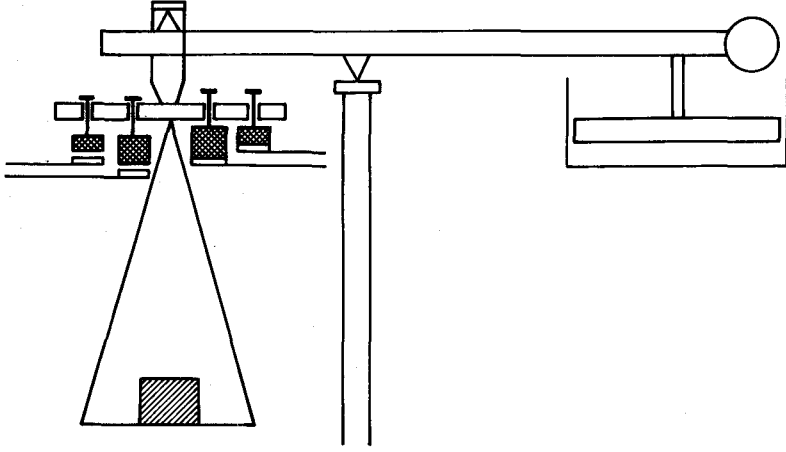
Ağırlık düğmelerinin dışında terazinin iki düğmesi daha vardır. Bunlardan biri ile sıfır noktası ayarı yapılır. Öteki düğme genellikle bir mandal biçiminde olup üç farklı konumu vardır. Birinci konumda terazinin kirişi ve dolayısıyla prizmalar askıya alınır. İkinci konum yarı salınım durumudur. Üçüncü konumda terazi tam salınıma geçer. Genel olarak 10 g dan daha ağır cisimler ile ağırlıkların alınıp konulmasında terazi kirişi askıya alınmalıdır. Daha küçük yük ve ağırlıkların alınıp konulmasında terazi yarı salınım konumuna getirilir.

Tek kefeli terazilerin çeşitli üstünlükleri vardır:

- 1) Yükler her zaman yaklaşık olarak aynı olduğundan duyarlıkları yüklerle değişmez.
- 2) Standart ağırlıklar özel düğmeleri çevirerek otomatik olarak kaldırılırlar veya yerine konulurlar.
- 3) Standart ağırlıklar kapalı bir yerde bulunmaları ve özel bir düzenekle alınıp konulmaları nedeniyle aşınmazlar.
- 4) Kısa sürede tartım yapma olanağı sağlarlar ve daha uzun ömürlüdürler.



Şekil - 21 : Tek kefeli terazi boşken.



Şekil - 22 : Tek kefeli terazi tartma durumunda.

2.8. ÇEŞİTLİ TÜRDEKİ TERAZİLER

Mikro teraziler

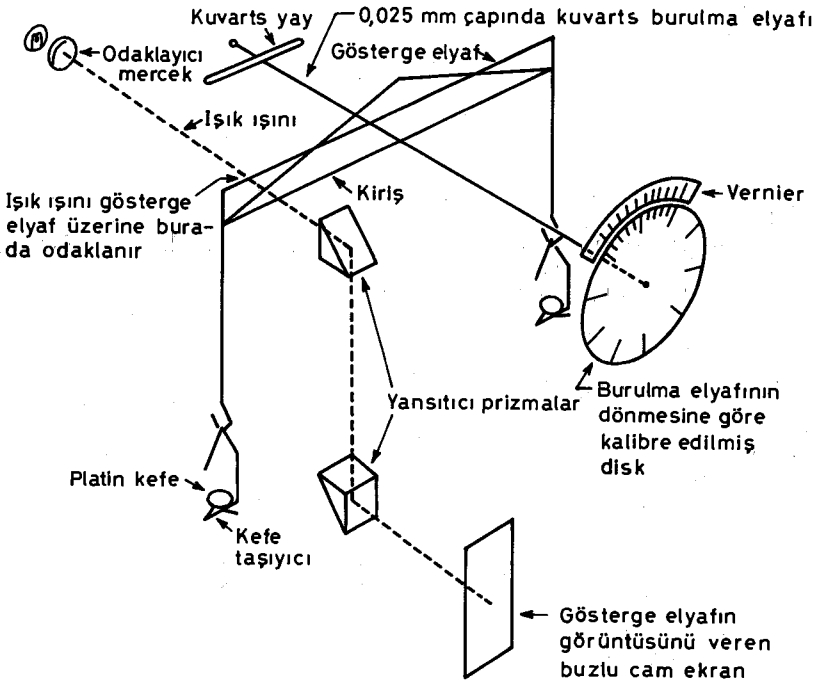
Mikro teraziler tartma kapasiteleri 1-20 g arasında ve duyarlılıkları 10 γ /taksimat düzeyinde olan terazilerdir. Bunlarda terazi kirisinin boyu 7,5 - 12,5 cm arasındadır ve 5 mg lık kavalye kullanılır. Kavalye skalası üzerindeki taksimatlar çok küçük olduğundan uygun bir optik düzenekle gözlenir. Standart sapması 1 γ olan 20 g tartma kapasitesindeki bir terazinin bıçakları 1/400000 cm duyarlıkla yerleştirilirler. Yapımlarında özel malzeme kullanılır. Bu tür terazilerde tartım işlemi analitik terazilere oranla çok daha karmaşıktır. Statik elektriklenme, nem, sıcaklık farkları ve atmosfer koşullarındaki değişimlerden büyük oranda etkilenirler. Adi analitik teraziler ile mikro teraziler arasında tartma kapasitesi 100 g ve standart sapması 0,01 mg olan yarımikro teraziler vardır.

Ultramikro teraziler

Ultramikro teraziler genel olarak üç tiptedirler: (1) pivotal (kuvars elyaftan bir kirisin merkezinde bir desteği vardır); (2) helikal (kuvars elyaftan yapılmış bir spirali olan yaylı terazi) ve (3) torsional (Şekil - 23).

Tartma kapasitesi 25 mg ve standart sapması 0,02 γ (2.10^{-8} g) olan kuvars elyaflı torsional tipte bir ultramikro terazi şematik olarak

(Şekil – 23) de gösterilmiştir. Kiriş yaklaşık 10 cm boyunda bir kuvars elyaf şebekesidir ve merkezinde buna dik konumda yatay bir kuvars burulma lifi vardır. Kefeler kirişin uçlarına kuvars lifler ile asılmıştır. Liflerin en kalını insan saçının birkaç katı kalınlığındadır. Kefelerdeki yüklerin farklılığı kirişin eğilmesine ve bunun sonucunda kirişe bağlı olan kuvars lifinin burulmasına neden olur. Dengedeki bozulma kirişi yatay konuma getirmek için karşıt yöndeki burulma miktarı olarak ölçülür. Kirişin hareketi bir optik büyütücü düzenek ile gözlenir.



Şekil - 23 : Kuvars lifli burulmalı ultramikro terazi. (Blaedel ve Meloche, 664).

Damper düzenekleri

Magnetik veya havalı damper sistemleri denge noktası dolayındaki salınımları ortadan kaldırırlar ve göstergenin denge noktasına yavaşça gelmesini sağlarlar. Havalı damper sistemlerinin ağır olmaları nedeniyle magnetik sistemler daha yaygın olarak kullanılırlar. Tek kefe- li teraziler havalı damper sistemi içerirler.

2.9. TERAZİLERİN KULLANILMASINDAKİ KURALLAR

Bir terazi ile doğru tartım yapabilmek ve teraziyi uzun süre kullanabilmek için kullanım sırasında aşağıdaki kurallara dikkatle uyulmalıdır.

1. Terazi düz ve sarsıntısız bir yere oturtulmalı ve altında bulunan vidalı ayaklar yardımıyla düzecine getirilmelidir. Terazinin düzecinde bulunup bulunmadığı sık sık denetlenmelidir.

2. Terazinin kolları, kefelere, başka bölümleri ve standart ağırlıklar çok temiz olmalıdır. Temizleme işlemi tüysüz kumaş veya deve tüyü fırça yardımıyla yapılır. Islak veya kirli elle terazinin herhangi bir bölümüne dokunulmamalıdır.

3. Analitik teraziler genel olarak 100 g lık veya bazıları 200 g lık olarak yapılmıştır ve hiç bir zaman maksimum yük dolayındaki cisimler tartılmamalıdır.

4. Terazinin duyarlılığı 2-4 taksimat / mg düzeyinde olmalı ve sıfır denge noktası $\pm 0,5$ taksimat aralığı içinde kalmalıdır.

5. Standart ağırlıklar tartım kutusundan özel pensi ile alınmalı ve yerine konulmalıdır. Bunlara elle dokunulması bir korrozyon başlangıcına neden olabilir. Ağırlıklar terazinin kefesi ve tartım kutusu dışında herhangi bir yere konulmamalı, yere düşürülmemeli ve sert cisimlerle temas etmelerinden kaçınılmalıdır.

6. Islak ve yapışkan maddeler kefelere konulmamalı, tartılacak madde hiçbir zaman kefelere temasa getirilmemeli ve mutlaka bir tartım kabı içine konulmalıdır.

7. Tartılacak cisimler nemlenmemesi ve ısınmaması için elle tutulmamalıdır.

8. Ağır yükler uzun süre kefelere tutulmamalıdır. Karşıt durumda terazi kollarında kalıcı eğilmeler ortaya çıkabilir.

9. Her tartmadan önce sıfır denge noktası yeniden belirlenmelidir.

10. Tartılacak cisim sol kefenin ortasına ve standart ağırlıklar da sağ kefenin ortasına konulmalıdır.

11. Bir analiz işlemi süresince aynı terazi ve aynı tartım kutusu kullanılmalıdır.

12. Hiçbir zaman sıcak cisimler terazi kutusunun içine veya kefelere konulmamalı ve tartılmamalıdır. Örneğin, sıcaklığı terazinin sıcaklığından 1 °C daha fazla olan 25 mL hacmindeki bir kröze tartıldığında ağırlığı 0,1 mg eksik bulunur.

13. Ağırlıklar hangi büyüklükte olurlarsa olsunlar terazi askıya alınmadan kefedен alınıp konulmamalıdır.

14. İki kefedе bulunan ağırlıklar arasındaki farkın bir gram veya daha fazla olması durumunda terazinin düğmesi yavaş yavaş ve yarıya kadar açılmalı, sert hareketlerden kaçınılmalıdır. Karşıt durumda agat prizmalar bozulabilir.

15. Tartım işleminden sonra kefelерde hiçbir şey bırakılmamalı, terazi kirişi ve kefelер askıya alınmalıdır.

16. Tartım sırasında dengeye getirilen terazinin kefesindeki ağırlıkların toplamı hem kefedе ve hem de tartım kutusunda boş bıraktıkları yerlere bakılarak hesaplanmalıdır. Tartımdan sonra ağırlıklar kutudaki yerlerine konulmalıdır.

17. Terazide gözlenen hatalar not edilmeli ve gereğinde ilgili teknik elemanlar tarafından düzeltilmelidir.

2.10. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Terazilerin duyarlılığı

2.1. *Bir analitik terazide öteki koşullar sabit kalmak üzere aşağıdaki değişiklikler yapıldığında terazinin duyarlılığı nasıl etkilenir?*

(a) *Kefelerdeki yükler arttırılıyor.*

(b) *Terazi kirişi aynı boyda fakat daha yoğun bir maddeden yapılıyor.*

(c) *Destek noktası ile ağırlık merkezi arasındaki uzaklık azaltılıyor.*

(d) Göstergenin boyu uzatılıyor.

(e) Terazî kolları uzatılıyor.

(f) Gösterge üzerindeki ayar ağırlığı aşağıya indiriliyor.

[Yanıt: (a) azalır ; (b) azalır ; (c) artar fakat dengesizlik başlar ;

(d) artar ; (e) artar ; (f) azalır]

- 2.2. Bir terazide kefe - yük sisteminin kütlesi W g ve bu sistemin ağırlık merkezinin terazinin destek noktasına olan uzaklığı d olduğuna göre, (a) ağırlık merkezinin desteğin altında ve (b) ağırlık merkezinin desteğin üstünde olması durumları için terazi-nin duyarlığını veren bağıntıları çıkartınız.

$$\left[\text{Yanıt: (a) } \frac{X}{\Delta m} = \frac{LR}{Mr + Wd} \quad ; \quad \text{(b) } \frac{X}{\Delta m} = \frac{LR}{Mr - Wd} \right]$$

- 2.3. Bir terazinin sıfır denge noktası $-0,2$ dir. Sağ kefeye $1,2$ mg konulduğunda denge noktası $-2,6$ oluyor.

(a) Bu terazinin duyarlığını bulunuz.

(b) Bu terazinin sağ kesesine $2,2$ mg konulursa gösterge nerede durur?

[Yanıt: (a) 2 taksimat / mg ; (b) $-4,6$]

- 2.4. $M = 25$ g ; $r = 0,20$ mm ; $L = 7,50$ cm ve $R = 19,00$ cm olan bir terazi için duyarlığı mm / mg cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt: 2,85 mm/mg)

Tartma

- 2.5. Bir terazinin sıfır denge noktası $-0,6$ dir. Sağ kefeye konulan $1,8$ mg lık bir ağırlık denge noktasının $-3,7$ ye gelmesine neden olduğuna göre,

(a) Terazinin duyarlığını bulunuz.

(b) Sağ kefeye $2,7$ mg konulduğunda denge noktası nereye gelir?

(c) Sağ kefe de ne kadar ağırlık bulunduğunda denge noktası $+1,8$ olur?

[Yanıt: (a) 1,7 taksimat / mg ; (b) $-5,2$ taksimat ; (c) sol kefedен 1,4 mg az]

- 2.6.** Aşağıdaki bilgiler yardımıyla bir cismin ağırlığını 0,1 mg yaklaşıklıkla bulunuz.
- (a) Boş terazinin salınımları: $- 1,5 ; + 5,6 ; - 1,2 ; + 5,3 ; - 1,0$
- (b) Cisim sol kefede, 19,472 g sağ kefedede ve kavalye 4,0 mg da bulunduğunda terazinin salınımları: $+ 5,4 ; + 0,3 ; + 5,2 ; + 0,1 ; + 5,0$
- (c) Yüklü terazide kavalye 5,0 mg'a getirildikten sonraki salınımlar: $- 4,0 ; + 0,8 ; - 3,7 ; + 0,6 ; - 3,5 ; + 0,5 ; - 3,4$
- (Yanıt: 19,4728 g)**
- 2.7.** Aşağıdaki bilgiler yardımıyla bir cismin ağırlığını 0,1 mg yaklaşıklıkla bulunuz.
- (a) Boş terazinin salınımları: $- 1,7 ; + 3,0 ; - 1,5$
- (b) Cisim sol kefede, 16,834 g sağ kefedede ve kavalye 2,0 mg da bulunduğunda terazinin salınımları: $- 3,0 ; + 1,2 ; - 2,8$
- (c) Yüklü terazide kavalye 1,0 mg'a getirildikten sonraki salınımlar: $+ 3,8 ; + 1,2 ; + 3,5$
- (Yanıt: 16,8355 g)**
- 2.8.** Boş bir kröze tartılıyor, içine bir örnek konuluyor ve yeniden tartılıyor. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla örneğin ağırlığını 0,1 mg yaklaşıklıkla bulunuz.
- (a) Sıfır denge noktası: $+ 1,6$
- (b) Kröze sol kefede, 11,637 g sağ kefedede ve kavalye 6,0 mg da bulunduğunda denge noktası: $+ 3,9$
- (c) Kröze ve örnek sol kefede, 12,183 g sağ kefedede ve kavalye 9,0 mg da bulunduğunda denge noktası: $- 2,9$
- (d) 11 - 13 g arasındaki yükler için terazinin duyarlılığı: 3,0 taksimat / mg
- (Yanıt: 0,5107 g)**
- 2.9.** Çift tartma yöntemi ile tartılan bir cismin sol kefede iken 13,8672 g ve sağ kefedede iken 13,8651 g geldiği saptanıyor. Tartılan cismin tam ağırlığını ve terazinin sağ kolunun sol koluna oranını bulunuz
- (Yanıt: $m = 13,86615 \text{ g} ; 0,999924$)**
- 2.10.** Gauss yöntemi ile yapılan bir tartım işleminde, tartılacak cisim sol kefeye konularak tartıldığında 22,2413 g ve sağ kefeye konula-

rak tartıldığında da 22,2447 g geliyor. Cismin gerçek ağırlığını ve terazi kollarının birbirine oranını bulunuz.

(Yanıt: $m = 22,2430 \text{ g}$; $1,000076$ veya $0,999923$)

2.11. *Bir cisim Gauss'un çift tartma yöntemine göre çalışılarak tartılıyor. Cisim sol kefeye konularak tartıldığında 18,9872 g ve sağ kefeye konularak tartıldığında 18,9841 g geliyor. Cismin gerçek ağırlığını ve terazi kollarının birbirine oranını bulunuz.*

(Yanıt: $m = 18,98565 \text{ g}$; $1,00008$ veya $0,99992$)

2.12. *Sağ kolu sol kolundan % 0,002 oranında daha uzun olan bir terazide sol kefeye konularak tartılan bir cismin ağırlığı 18,2628 g olarak bulunmuştur. Cismin tam ağırlığı ne kadardır? Cisim bu terazide sağ kefedeyken kaç gram gelecekti?*

[Yanıt: $m = 18,2632$; $18,2636 \text{ g}$ (sağ kefedeyken)]

2.13. *Bir cisim çift tartma yöntemiyle tartılıyor. Sol kefedeyken 41,8743 g ve sağ kefedeyken 41,8761 g geldiği saptanıyor. Cismin gerçek ağırlığını ve terazinin kolları arasındaki oranı bulunuz.*

(Yanıt: $m = 41,8752 \text{ g}$; $1,000022$ veya $0,999978$)

2.14. *Bir terazinin sağ kolu, sol kolundan % 0,005 daha uzundur. Bir cisim sol kefedeyken tartıldığında 46,7623 g geldiğine göre gerçek ağırlığını bulunuz.*

(Yanıt: $m = 46,7646 \text{ g}$)

2.15. *Bir terazinin kolları arasındaki uzunluk farkı $1 / 25000$ dir ve sol kol sağa oranla daha uzundur. Doğrudan tartma yöntemiyle sol kefedeyken 29,8435 g gelen bir cismin gerçek ağırlığını bulunuz.*

(Yanıt: $m = 29,8423 \text{ g}$)

Vakumdaki ağırlık

2.16. *Bir cismin havadaki ağırlığı 27,0000 g ve sudaki ağırlığı 17,0000 g olduğuna göre cismin yoğunluğunu bulunuz.*

(Yanıt: $2,7 \text{ g/mL}$)

2.17. *Havada platin ağırlıklarla tartıldığında 18,2718 g gelen bir alüminyum parçasının vakumdaki ağırlığını bulunuz.*

(Yanıt: $18,2789 \text{ g}$)

- 2.18.** *Havada pirinç ağırlıklar ile tartıldığında 3,2556 g gelen bir platin parçasının vakumdaki ağırlığını bulunuz.*
(Yanıt: 3,2553 g)
- 2.19.** *Havada platin ağırlıklarla tartılan bir alüminyum örneği 45,2836 g geldiğine göre bu örneğin vakumdaki ağırlığını bulunuz.*
(Yanıt: 45,3012 g)
- 2.20.** *Havada tartılan bir kurşun örneği ($d = 11,4 \text{ g/mL}$) için aşağıdaki bilgiler verildiğine göre vakumdaki ağırlığını bulunuz. Boş kabın ağırlığı = 27,0876 g; kap ve örneğin birlikte ağırlığı = 27,9134 g; 1 g ve daha büyük ağırlıklar pirinç ve 1 g dan küçük ağırlıklar alüminyum.*
(Yanıt: 0,8255 g)
- 2.21.** *Havada pirinç ağırlıklarla tartıldığında 34,9874 g gelen ve yoğunluğu 2,8 g/mL olan bir cismin vakumdaki ağırlığını bulunuz.*
(Yanıt: 34,9971 g)
- 2.22.** *Vakumdaki yoğunluğu 3,000 g/mL olan ve havada pirinç ağırlıklarla tartıldığında 31,8763 g gelen bir cismin vakumdaki yoğunluğu 1,000 g/mL olan suya batırıldığında ağırlığı ne kadardır?*
(Yanıt: 21,248 g)
- 2.23.** *Yogunluğu 4,0 g/mL olan bir örnek havada 1,0000 g ve bu örnekten elde edilen yoğunluğu 5,6 g/mL olan AgCl çökeltisi de havada 1,9763 g geliyor. Alüminyum ağırlıklar kullanıldığına göre kaldırma kuvveti düzeltilmesi yapılmadığı durumda klorür (Cl^-) yüzdesindeki bağıl hata ne kadardır?*
(Yanıt: $\% 8 \cdot 10^{-3}$)
- 2.24.** *Havada ve pirinç ağırlıklarla tartıldığında 38,7619 g gelen bir alüminyum örneğinin vakumdaki ağırlığını bulunuz.*
(Yanıt: 38,7733 g)
- 2.25.** *Havada pirinç ağırlıklarla tartıldığında 27,2413 g gelen bir altın parçasının vakumdaki ağırlığını bulunuz.*
(Yanıt: 27,2389 g)

2.26. *Bir altın parçası havada pirinç ağırlıklarla tartıldığında 50,0000 g geldiğine göre vakumdaki ağırlığını bulunuz.*

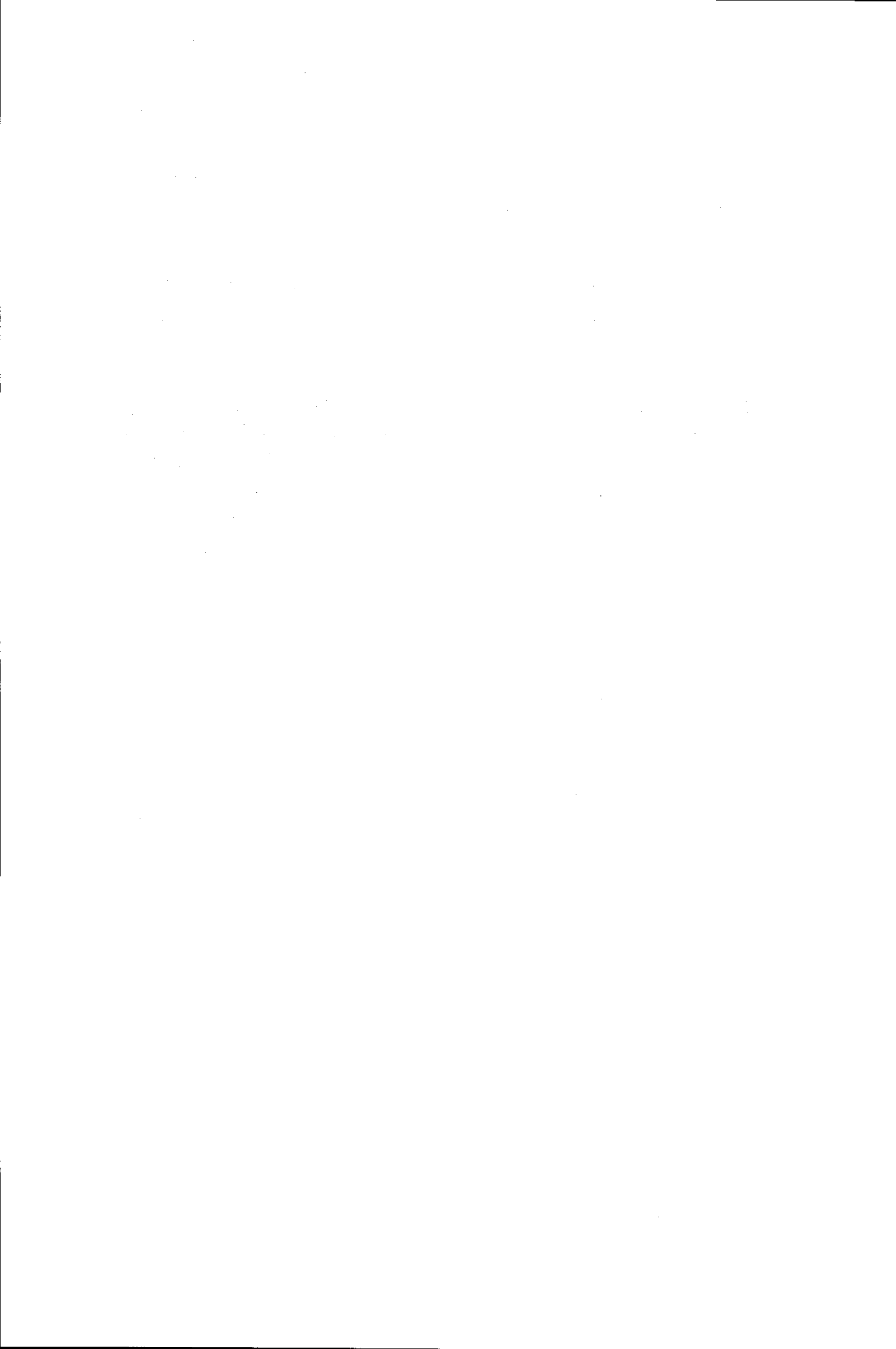
(Yanıt: 49,9956 g)

2.27. *Pirinç ağırlıklarla havada tartılan ve tam 5,00000 g gelen saf suyun vakumdaki ağırlığını bulunuz*

(Yanıt: 5,00525 g)

2.28. *Bir litre 0,2000 M NaCl çözeltisi hazırlamak için 11,688 g sodyum klorüre gerek vardır. Pirinç ağırlıklar kullanılarak havada yapılan tartımda kaç gram NaCl alınmalıdır? [$d(\text{NaCl}) = 2,1 \text{ g/mL}$].*

(Yanıt: 11,6831 g)



ÇÖZELTİLERİN KONSANTRASYONLARI

3.1. KONSANTRASYON (DERİŞİM)

Genel olarak, bir çözeltinin içerdigi madde miktarının ifadesine veya başka bir deyimle çözeltinin bileşimine *çözeltinin konsantrasyonu (derişimi)* adı verilir.

Bir çözeltinin bileşimi çeşitli konsantrasyon birimleri ile verilebilir. Çözeltilerin konsantrasyonlarını belirtmek amacıyla kullanılan birimler iki gruba ayrılabilir:

1) *Çözeltinin hacmine göre ifade edilenler*: Adi konsantrasyon, hacim yüzdesi, yoğunluk, molarite ve normalite. Bu tür konsantrasyon birimleri çözeltinin hacmine göre tanımlandıklarından sıcaklığa bağlı olarak değışirler.

2) *Çözeltinin kütesine göre ifade edilenler*: Ağırlık yüzdesi, molarite, mol kesri ve mol yüzdesi. Bu tür konsantrasyon birimleri çözeltinin kütesine göre tanımlandıklarından sıcaklık ile değışmezler.

3.2. YOĞUNLUK

Bir çözeltinin birim hacminin kütesine *çözeltinin yoğunluğu* adı verilir. Yoğunluk, çözeltinin kütesi hacmine bölünerek bulunur. Kimyada yoğunluk için genellikle g/mL birimi kullanılır.

$$d = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}} \quad (3.1)$$

ÖRNEK : Bir NaCl çözeltisinin 0,300 litresinin kütlesi 312 g dır. Bu çözeltinin yoğunluğunu bulunuz.

Çözüm : Çözeltinin yoğunluğu,

$$d = \frac{m}{V} = \frac{312 \text{ g}}{300 \text{ mL}} = 1,04 \text{ g/mL}$$

bulunur.

3.3. YÜZDE BİLEŞİM (Ağırlık yüzdesi)

Bir çözeltinin 100 gramında çözünmüş olarak bulunan maddenin gram miktarına *çözeltinin yüzde bileşimi* veya kısaca *çözeltinin yüzdesi* adı verilir. Çözeltinin kütlesi, çözünen maddenin kütlesi ile çözücünün kütlesinin toplamına eşittir. Örneğin, % 15 lik bir çözeltinin 100 gramında 15 gram çözünmüş madde ve $100 - 15 = 85$ gram çözücü vardır. Bunları aşağıdaki biçimde formüllendirebiliriz:

$$\text{Yüzde (\%)} = \frac{\text{Çözünmüş maddenin kütlesi (g)}}{\text{Çözeltinin kütlesi (g)}} \cdot 100 \text{ g/100 g} \quad (3.2)$$

$$\text{Çözünenin yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Çözünenin miktarı (g)}}{\text{Çözünenin miktarı (g) + Çözücünün miktarı (g)}} \quad (3.3)$$

Yüzde temeline göre çözelti hazırlanması

Yüzde temeline göre çözelti hazırlanmasında gerekli çözünen madde ve çözücü miktarları hesaplanır ve bunlar tartılarak birbirlerinde çözülür. Örneğin % 20 lik bir şeker çözeltisi hazırlamak için 20 g şeker, $100 - 20 = 80$ g çözücü (su) içinde çözülür.

ÖRNEK : % 0,100 kg 10 luk şeker çözeltisinin % 20 lik olması için kaç gram şeker katılmalıdır?

Çözüm : 0,100 kg = 100 g şeker çözeltisinde $100 \cdot 0,1 = 10$ g şeker ve $100 - 10 = 90$ g su vardır. % 20 lik çözeltide de su miktarı aynı

olacaktır. % 20 lik çözeltide çözülmüş şeker miktarı = X g ise,

$$0,20 = \frac{X}{X + 90}$$

yazılır ve buradan $X = 22,5$ g bulunur. Bu miktarın 10 gramı çözeltide çözülmüş olarak bulunduğundan katılması gerekli şeker miktarı $22,5 - 10 = 12,5$ g dir.

ÖRNEK : 200 g kristalize mangan(II) sülfattan ($MnSO_4 \cdot 7H_2O$) susuz tuza göre % 30 luk bir çözelti hazırlanabilmesi için ne kadar su gereklidir?

Çözüm : Önce 200 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ içinde bulunan susuz tuz miktarını bulalım. $MnSO_4 \cdot 7H_2O = 277,107$ ve $MnSO_4 = 151,000$ olduğundan,

| | | |
|--|----|--------------------|
| 277,107 g $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ | da | 151,000 g $MnSO_4$ |
| 200 g " | | X g " |
| $X = \frac{200 \cdot 151,000}{277,107} = 108,98 \approx 109 \text{ g } MnSO_4$ | | |

bulunur. % 30 luk çözelti hazırlamak için gerekli su miktarı = X g ise,

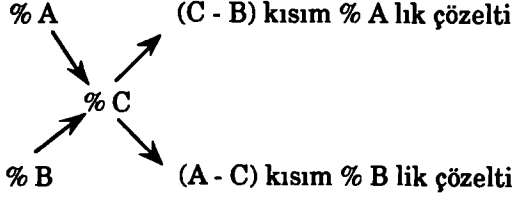
$$0,30 = \frac{109}{109 + X}$$

yazılır ve buradan $X = 254,33$ g bulunur. Suyun $200 - 109 = 91$ gramı kristal suyu olarak bulunduğundan katılması gereken su miktarı $254,33 - 91,00 = 163,33$ g bulunur.

Çapraz kuralı

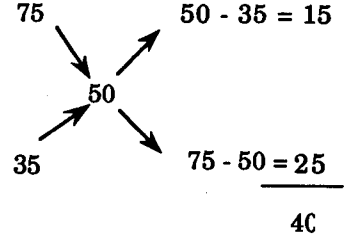
Yüzdeleri farklı iki çözelti uygun oranlarda karıştırılarak istenilen yüzdede üçüncü bir çözelti hazırlanabilir. Özellikle laboratuvar uygulamaları sırasında karşılaşılan böyle durumlarda, birbirine karıştırılması gereken çözelti miktarları *çapraz kuralı* yardımıyla hesaplanabilir.

Örneğin, % A lık bir çözelti ile % B lik bir çözeltiyi uygun miktarlarda karıştırarak % C lik bir çözelti hazırlamak isteyelim. Bu durumda, (C - B) kısım % A lık çözelti ile (A - C) kısım % B lik çözelti karıştırılır. Buradaki *kısım* terimi ağırlıkça kısımdır.

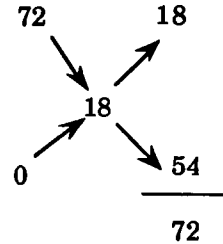


Çapraz kuralı, konsantrasyonları *ağırlık yüzdesi* veya *molalite* (mol/kg) cinsinden olan çözeltilere uygulanabilir. Eğer karıştırılan çözeltilerin yoğunlukları bire yakınsa geniş bir yaklaşıklıkla ağırlıkça kısım yerine hacimca kısım (örneğin mL) alınabilir. Hatanın nedeni, yüzdeleri farklı olan çözeltilerin yoğunluklarının da farklı olmasıdır. Çapraz kuralının uygulanmasında başlıca iki durumla karşılaşılır.

1) Aynı maddenin konsantrasyonları farklı iki çözeltisinin karıştırılması ile istenilen yüzdede üçüncü bir çözeltinin hazırlanması : Örneğin, bir maddenin % 75 lik çözeltisi ile % 35 lik çözeltisi karıştırılarak % 50 lik bir çözelti hazırlamak isteyelim. Şemaya göre, 25 kısım % 35 lik çözelti ile 15 kısım % 75 lik çözelti karıştırılır ve toplam olarak 40 kısım % 50 lik çözelti elde edilir.

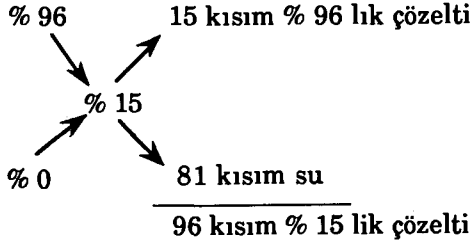


2) Bir çözeltinin seyreltilmesi : Örneğin, % 72 lik bir çözeltiyi seyrelterek % 18 lik bir çözelti hazırlamak isteyelim. Seyreltilmede kullanılan saf çözücü konsantrasyonu sıfır olan bir çözelti olarak düşünülür. Buna göre, 18 kısım % 72 lik çözeltiye 54 kısım saf çözücü (örneğin su) katılmalıdır.



ÖRNEK : 150 g % 15 lik sülfat asidi çözeltisi hazırlamak için % 96 lik asitten kaç gram alınmalıdır?

Çözüm: Çapraz kuralına göre,



bulunur. Buna göre, alınması gerekli % 96 lık asit miktarı,

$$\begin{array}{ccccccc}
 96 \text{ g } \% 15 \text{ lik çözelti için } 15 \text{ g } \% 96 \text{ lık çözelti gerekli} & & & & & & \\
 150 \text{ g } & " & " & X \text{ g } & " & " & "
 \end{array}$$

$$X = \frac{150 \cdot 15}{96} = 23,4375 \text{ g} \cong 23,4 \text{ g}$$

bulunur.

3.4. ADI KONSANTRASYON

Bir çözeltinin belirli bir hacminde çözünmüş olarak bulunan madde miktarına çözeltinin *konsantrasyonu* adı verilir.

$$\text{Konsantrasyon} = \frac{\text{Çözünmüş madde miktarı}}{\text{Çözeltinin hacmi}} \quad (3.4)$$

Çözeltinin birim hacmi için litre, 100 mL veya 1 mL ve çözünmüş madde miktarı için de gram veya miligram alınabilir. Konsantrasyon tek bir madde için veya bir maddeler karışımı için ifade edilebilir. Buna karşılık, molar ve normal konsantrasyonlar için çözeltideki tek bir madde söz konusudur. Genellikle, çözeltinin 100 mL sinde çözünmüş olarak bulunan maddenin gram cinsinden kütlesi alınır ve buna *yüzde konsantrasyon* adı verilir. Bu durumda konsantrasyon birimi *g/100 mL* olur. Alınan birimlere göre *g/L*, *mg/L*, *g/mL* ve *mg/mL* gibi konsantrasyon birimleri de kullanılır. Yüzde konsantrasyon ile ağırlık yüzdesi birbirine karıştırılmamalıdır. Bu iki tür çözeltinin eşit hacimlerinde farklı miktarlarda madde vardır. İstenilen konsantrasyonda bir çözelti hazırlamak

için, gerekli miktarda madde önce az miktarda çözücüde çözülür ve sonra bir ölçü balonunda saf çözücü ile belirli bir hacme tamamlanır.

ÖRNEK : 150 mL sinde 6,0 g KOH bulunan bir çözelti ile 450 mL sinde 2,4 g KOH bulunan başka bir çözelti karıştırıldığında KOH konsantrasyonu ne olur?

Çözüm : Çözeltilerin karıştırılması durumunda toplam KOH miktarı $6,0 + 2,4 = 8,4$ g ve toplam hacim da $150 + 450 = 600$ mL = 6.100 mL olur. Buna göre, çözeltinin konsantrasyonu,

$$\text{KOH konsantrasyonu} = \frac{8,4 \text{ g}}{6.100 \text{ mL}} = 1,40 \text{ g/100 mL}$$

bulunur. Aynı sonuca farklı bir yoldan da varılabilir:

$$\begin{aligned} \text{KOH konsantrasyonu} &= \frac{8,4 \text{ g}}{600 \text{ mL}} = 0,014 \text{ g/mL} \\ &= (0,014 \text{ g/mL}) \cdot 100 = 1,40 \text{ g/100 mL} \end{aligned}$$

Genellikle sıvılar için, bir çözeltinin 100 hacim biriminde çözünmüş olarak bulunan madde hacmi alınır ve buna *hacim yüzdesi* adı verilir. Örneğin, alkolün sudaki çözeltisi için çözeltinin 100 mL sinde çözünmüş bulunan mL cinsinden alkol hacmi çözeltinin hacim yüzdesini verir.

3.5. MOLARİTE (Molar konsantrasyon)*

Bir çözeltinin litresinde çözünmüş olarak bulunan mol sayısına *molarite* veya *molar konsantrasyon* adı verilir ve (M) harfi ile gösterilir. Aynı tanım benzer biçimde formül gram için de yapılabilir. Buna göre, bir çözeltinin litresinde çözünmüş olarak bulunan formül gram sayısına *formalite* veya *formal konsantrasyon* adı verilir ve (F) harfi ile gösterilir. Kimyada genellikle molarite deyimi kullanılır. Tanıma göre,

$$\text{Molarite (M)} = \frac{\text{Çözünen mol sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmi (litre)}} = \frac{n}{V \text{ (L)}} \quad (3. 5)$$

olur. Buna göre, molaritenin birimi *mol/L* dir. Mol sayısı,

* Bu bölümde molaritenin simgesi *M* ile karışmaması için mol ağırlığı *G* ile ve molaritenin simgesi *m* ile karışmaması için kütle *g* ile gösterilmiştir.

$$\text{Mol sayısı} = n = \frac{\text{Madde miktarı (g)}}{\text{Mol ağırlığı}} = \frac{g (g)}{G (g/mol)} \quad (3.6)$$

olduğundan bunu (3.5) de yerine koyarsak,

$$\begin{aligned} \text{Molarite (M)} &= \frac{\text{Çözünen madde miktarı (g)}}{[\text{Çözünen maddenin mol ağırlığı}] \cdot [\text{Çözeltinin hacmi (L)}]} \quad (3.7) \\ &= \frac{g (g)}{G (g/mol) \cdot V (L)} \end{aligned}$$

olur. Bir litre çözeltide bulunan mol sayısı bir mL çözeltide bulunan mili-mol (mmol) sayısına eşit olduğundan (3.7) formülünde çözünen madde miktarı mg ve çözeltinin hacmi da mL cinsinden alınabilir.

ÖRNEK : 2,0 litresinde 49 g H_2SO_4 içeren bir çözeltinin molaritesi nedir?

Çözüm : Önce (3.6) formülünden çözünen mol sayısını bulalım:

$$H_2SO_4 \text{ ün mol sayısı} = \frac{49 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,50 \text{ mol}$$

dür. Buna göre, (3.5) formülünden,

$$\text{Molarite} = \frac{0,50 \text{ mol}}{2,0 \text{ litre}} = 0,25 \text{ mol/L (0,25 M)}$$

bulunur. Aynı sonuç (3.8) formülünden doğrudan doğruya da hesaplanabilir:

$$\text{Molarite} = \frac{49 \text{ g}}{(98 \text{ g/mol}) \cdot (2,0 \text{ litre})} = 0,25 \text{ M}$$

ÖRNEK : Konsantrasyonu 0,50 M olan bir çözeltinin 0,050 litresi kaç mol ve kaç gram H_2SO_4 içerir?

Çözüm : Verilen değerleri (3.7) de yerine koyarsak,

$$\text{Molarite} = \frac{\text{gram H}_2\text{SO}_4}{(98 \text{ g/mol}) \cdot (0,050 \text{ L})} = 0,50 \text{ mol/L}$$

olur ve buradan,

$$\text{gram H}_2\text{SO}_4 = (0,50 \text{ mol/L}) \cdot (98 \text{ g/mol}) \cdot (0,050 \text{ L}) = 2,45 \text{ g}$$

bulunur. Aynı sonucu başka bir yoldan da bulabiliriz. Buna göre, 0,50 M H_2SO_4 çözeltisi $(0,50 \text{ mol/L}) \cdot (98 \text{ g/mol}) = 49 \text{ g/L}$ H_2SO_4 içerir. 0,050 litre çözeltide ise $(0,050 \text{ L}) \cdot (49 \text{ g/L}) = 2,45 \text{ g}$ H_2SO_4 vardır. Aynı sonuç her iki yolla da bulunabilirse de (3.7) formülünün uygulanması tercih edilmelidir. Çözünmüş olarak bulunan mol sayısı (3.5) formülünden,

$$\text{Mol sayısı} = (0,50 \text{ mol/L}) \cdot (0,050 \text{ L}) = 0,025 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

bulunur.

ÖRNEK : 100,0 mL 0,2000 M CuSO_4 çözeltisi hazırlamak için kaç gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alınmalıdır?

Çözüm : 100,0 mL = 0,1000 L çözeltide çözünmüş olarak bulunan CuSO_4 miktarı $(0,1000 \text{ L}) (0,2000 \text{ mol/L}) = 0,02 \text{ mol}$ dür. 1 mol CuSO_4 için 1 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gerekli olduğundan 0,02 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alınmalıdır. Gram cinsinden gerekli miktar,

$$(0,02 \text{ mol}) \cdot (249,6 \text{ g/mol}) = 4,992 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

dır. Buna göre, 100 mL lik bir ölçü balonunda 4,992 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ az miktarda damıtık suda çözülür ve damıtık su ile 100 mL ye tamamlanır.

Aynı sonuç verilen değerler molarite formülünde yerine konularak da bulunabilir. Bu durumda mol ağırlığı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,6 \text{ g/mol}$ alınmalıdır. Buna göre,

$$0,2000 \text{ mol/L} = \frac{\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{(249,6 \text{ g/mol}) (0,100 \text{ L})}$$

yazılır ve buradan,

$g \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = (0,2000 \text{ mol/L}) (249,6 \text{ g/mol}) (0,100 \text{ L}) = 4,992 \text{ g}$
bulunur.

ÖRNEK : MgBr_2 den 100 mL 0,0033 M Br^- çözeltisi hazırlanması isteniliyor. Kaç gram MgBr_2 alınmalıdır?

Çözüm : MgBr_2 ün iyonlaşma denklemi,



dir. İyonlaşma sonucunda 1 mol MgBr_2 den 2 mol Br^- oluştuğuna göre 0,0033 mol Br^- için $0,0033/2 = 0,00165$ mol MgBr_2 gereklidir. 100 mL 0,00165 M çözelti hazırlamak için,

$(0,00165 \text{ mol/L}) (0,100 \text{ L}) (184,1 \text{ g/mol}) = 0,0304 \text{ g MgBr}_2$
alınmalıdır.

ÖRNEK : Yoğunluğu 1,84 g/mL olan % 95 lik H_2SO_4 çözeltisinin bileşimini g/mL H_2SO_4 cinsinden hesaplayınız ve molar konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : 100 mL çözelti 100. 1,84 = 184 g dir ve içinde 184. 0,95 = 174,8 g H_2SO_4 vardır. Buna göre, çözeltinin g/mL cinsinden bileşimi $174,8 \text{ g}/100 \text{ mL} = 1,748 \text{ g/mL} \cong 1,75 \text{ g/mL}$ dir. Çözeltinin molar konsantrasyonu da,

$$M = \frac{174,8 \text{ g}}{(98,08 \text{ g/mol}) (0,1 \text{ L})} = 17,822 \text{ mol/L}$$

bulunur.

Çözeltilerin seyreltilmesi

Derişik bir çözelti seyreltilerek çeşitli çözeltiler hazırlanabilir. Seyreltmede temel ilke, başlangıçta alınan derişik çözelti de çözünmüş olarak bulunan madde miktarı ile bunun seyreltilmesiyle elde edilen seyreltik çözeltide çözünmüş olarak bulunan madde miktarının birbirine eşit olmasıdır. Seyreltme sırasında yalnız çözücü miktarında artış olur.

Molaritesi M_1 mol/L ve hacmi V_1 litre olan bir çözeltiyi V_2 litreye seyreltelim ve bu durumda çözeltinin molaritesi M_2 mol/L olsun. Seyreltme sırasında mol sayısı değişmediğinden,

$$\left(\begin{array}{c} \text{Derişik çözeltideki} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Seyreltik çözeltideki} \\ \text{mol sayısı} \end{array} \right) \quad (3.8)$$

$$(M_1 \text{ mol/L}) (V_1 \text{ L}) = (M_2 \text{ mol/L}) (V_2 \text{ L}) \quad (3.9)$$

$$\boxed{M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2} \quad (3.10)$$

olur. Bu formülün uygulanmasında hacimler litre veya mililitre cinsinden alınabilir.

ÖRNEK : 2,00 litre 3,00 M çözelti elde edebilmek için 18,0 M H_2SO_4 çözeltisinden ne kadar alınmalıdır?

Çözüm : $V_1 = 2,00$ L ; $M_1 = 3,00$ mol/L ve $M_2 = 18,0$ mol/L olduğundan V_2 hacmi,

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{M_1 V_1}{M_2} = \frac{(3,00 \text{ mol/L}) (2,00 \text{ L})}{18,0 \text{ mol/L}} = 0,333 \text{ L}$$

bulunur. Buna göre, 18,0 M H_2SO_4 çözeltisinden 333 mL alınıp bir ölçü balonunda damıtık su ile 2,00 litreye tamamlanır ve çalkalanarak karıştırılır. Bununla birlikte, derişik sülfat asidinin su ile seyreltilmesi sırasında fazla miktarda ısı açığa çıktığından sıçramalar olabilir. Bu nedenle önce bir litrelik bir beherde bulunan suya derişik asit yavaş yavaş ve karıştırılarak katılır, soğuması beklenir, ölçü balonuna aktarılır ve çizgiye kadar damıtık su ile tamamlanıp çalkalanarak karıştırılır. Oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenir ve yeniden çizgiye kadar son tamamlama yapılır.

3.6. NORMALİTE (Normal konsantrasyon)

Eşdeğer ağırlık

Bir elementin *eşdeğer ağırlığı*, doğrudan veya dolaylı olarak 1 atom g (1,008 g) hidrojen ile birleşebilen veya yerine geçebilen miktardır. Başka bir biçimde söylersek, eşdeğer ağırlığı ağırlıkça 1 kısım (1,008) hidrojenle birleşebilen veya yer değiştirebilen ağırlıkça kısımdır. Örneğin, hidrojen fluorürde (HF) 19 kısım fluor 1 kısım hidrojen ile birleşmiş olduğundan fluorun eşdeğer ağırlığı 19 dur. Suyu göz önüne alırsak, burada 16 kısım oksijen 2 kısım hidrojen ile birleşmiştir ve oksijenin eşdeğer ağırlığı 8 dir. Buna göre, bir elementin eşdeğer ağırlığı, o elementin 8 kısım oksijen ile birleşen miktarına eşittir. Bir bileşik için de aynı şeyler söylenebilir. Element ve bileşiklerin çoğunun birden fazla eşdeğer ağırlığı vardır.

Eşdeğer gram

Eşdeğer ağırlığına karşılık olan sayının gram cinsinden ifadesine *eşdeğer gram* (eg) adı verilir. Örneğin, 1 eşdeğer gram fluor 19 g fluor veya 1 eşdeğer gram oksijen 8 g oksijendir.

Etkime değeri

Bir elementin atom ağırlığı veya bir bileşiğin mol ağırlığı ile eşdeğer ağırlığı arasındaki oran bir tamsayıdır ve bu tamsayıya *valans* veya *formal değerlik* adı verilir. Bunun kısaca değerlik olarak anılan elektrokimyasal değerlik ile karışmaması ve analitik kimyadaki anlamını daha iyi belirtmesi bakımından *etkime değeri* olarak adlandırılması daha uygundur. Buna göre, etkime değeri bir elementin 1 atom gramının veya bir bileşiğin 1 mol gramının doğrudan veya dolaylı olarak bağlayabileceği veya yerini alabileceği hidrojenin atom gram sayısıdır. Olayı atom ve molekül düzeyinde göz önüne alırsak, etkime değeri bir elementin bir atomunun birleşebileceği veya yerini alabileceği hidrojen atomu sayısıdır. Buna göre, farklı değerliklerde bulunabilen bir elementin farklı eşdeğer ağırlıkları vardır. Örneğin, bakırın CuO daki eşdeğer ağırlığı 31,773 ve Cu₂O daki eşdeğer ağırlığı da 63,546 dır. Her iki bileşikteki eşdeğer ağırlıkları arasındaki oran 1/2 dir.

Bir bileşiğin eşdeğer ağırlığı o bileşiğin girdiği reaksiyonun gidişine bağlıdır. Asit-baz reaksiyonları için, bir asidin eşdeğer ağırlığı 1 mol (1,008 g) H^+ veren gram sayısı, bir bazın eşdeğer ağırlığı da 1 mol OH^- iyonu veren veya 1 eşdeğer gram asitle reaksiyona giren gram sayısına eşittir. Örneğin, H_2SO_4 için eşdeğer ağırlığı = mol ağırlığı/2 ve $Al(OH)_3$ için eşdeğer ağırlığı = mol ağırlığı/3 dür. Buna göre, H_2SO_4 ün etkime değeri 2 ve $Al(OH)_3$ ün etkime değeri de 3 dür. Etkime değeri, asitler için bir formül birimi başına verilebilen H^+ iyonu sayısına ve bazlar için de bir formül birimi başına verilebilen OH^- iyonu veya alınabilen H^+ iyonu sayısına eşittir. Tuzlar için etkime değeri tuzun içinde bulunan toplam pozitif yük sayısına (katyonun toplam pozitif yükü) eşittir. Örneğin, K_2CO_3 için etkime değeri 2, $AlCl_3$ için etkime değeri 3, $Cr_2(SO_4)_3$ için etkime değeri 6 ve $Th_3(PO_4)_4$ için etkime değeri 12 dir. Redoks reaksiyonlarında etkime değeri alınan veya verilen elektron sayısına eşittir. Özet olarak, bir maddenin eşdeğer ağırlığını bulmak için mol ağırlığını etkime değerine bölmek gereklidir. Çeşitli maddelerin etkime değerleri ve eşdeğer ağırlıkları (Çizelge – 12) de verilmiştir.

$$\text{Eşdeğer ağırlık} = E = \frac{\text{Mol ağırlığı}}{\text{Etkime değeri}} = \frac{G}{\epsilon} \quad (3.11)$$

ÇİZELGE - 12

Bazı maddelerin etkime değerleri ve eşdeğer ağırlıkları

| Madde | Mol ağırlığı | Etkime değeri | Eşdeğer ağırlığı |
|--------------------------|--------------|---------------|------------------|
| HCl | 36,461 | 1 | 36,461 |
| H_2SO_4 | 98,078 | 2 | 49,039 |
| NaOH | 39,999 | 1 | 39,999 |
| KOH | 56,109 | 1 | 56,109 |
| NH_3 | 17,0306 | 1 | 17,0306 |
| $KMnO_4$ | 158,038 | 5 (Redoks) | 31,6075 |
| $KBrO_3$ | 167,004 | 6 (Redoks) | 27,834 |
| $K_2Cr_2O_7$ | 294,192 | 6 (Redoks) | 49,032 |
| $Na_2S_2O_3$ | 158,11 | 1 (Redoks) | 158,11 |
| $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 248,18 | 1 (Redoks) | 248,18 |

Eşdeğerlik ilkesi

Bütün kimyasal reaksiyonlarda birbirleri ile reaksiyona giren maddelerin reaksiyona giren miktarları bunların eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır. Başka bir deyimle, bir maddenin bir eşdeğer gramı başka bir maddenin bir eşdeğer gramı ile reaksiyona girer. Belirli bir madde miktarı içinde bulunan eşdeğer gram sayısı,

$$\text{Eşdeğer gram sayısı} = \frac{\text{Madde miktarı (g)}}{\text{Eşdeğer ağırlık (E)}} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile bulunur. Eşdeğer ağırlığı E_1 olan bir element veya bileşiğin a gramının eşdeğer ağırlığı E_2 olan bir başka element veya bileşiğin b gramı ile birleştiğini göz önüne alırsak birbirleriyle birleşen eşdeğer gram sayıları a/E_1 ve b/E_2 olur ve,

$$\frac{a}{E_1} = \frac{b}{E_2} \quad (3.13)$$

yazılabilir.

Normalite

Çözeltilerin bir litresinde çözülmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısına *normalite* veya *normal konsantrasyon* adı verilir ve (N) veya (n) harfi ile gösterilir. Eşdeğerlik ilkesi nedeniyle normaliteye göre hazırlanmış çözeltilerin kimyada çok geniş bir uygulama alanı vardır.

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Çözünen eşdeğer gram sayısı}}{\text{Çözeltilerin hacmi (litre)}} \quad (3.14)$$

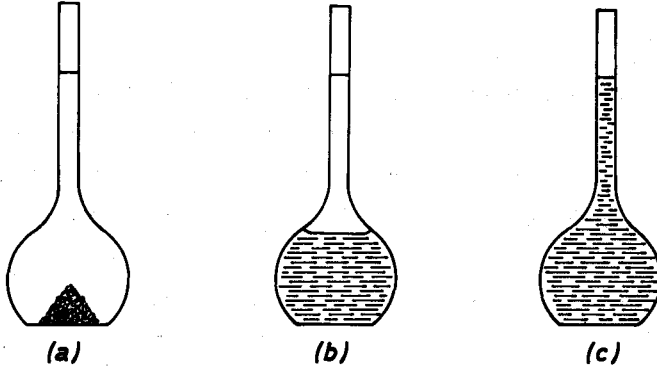
Buna göre, normalitenin birimi *eşdeğer gram / litre* (eg/L) dir. Eşdeğer gram sayısına ilişkin (3.12) bağıntısı göz önüne alınarak (3.14) formülü,

$$\text{Normalite} = \frac{\text{Çözünen maddenin miktarı (g)}}{[\text{Çözünen maddenin eşdeğer ağırlığı}] \cdot [\text{Çözeltinin hacmi (L)}]} \quad (3.15)$$

biçiminde yazılabilir.

Molar ve normal çözeltilerin hazırlanması

Hesaplanan miktarda madde tartılır, az miktarda çözücüde çözülür ve bir ölçü balonunda saf çözücü ile belirli bir hacme tamamlanır. Örneğin, 250 mL hacminde 2 N NaOH çözeltisi hazırlamak isteyelim. Normalitenin tanımına göre, bu çözeltinin litresinde 2 eşdeğer gram NaOH (veya $2 \cdot 40 = 80$ g NaOH) bulunmalıdır. Buna göre, 250 mL lik çözelti için $80/4 = 20$ g NaOH az miktarda suda çözülür ve bu çözelti 250 mL lik bir ölçü balonuna aktarılıp saf su ile 250 mL ye tamamlanır. Molarite temeline göre olan çözeltiler de benzer biçimde hazırlanır. Gerek normalite ve gerekse molarite temeline göre olan çözeltilerin hazırlanmasında mol ağırlıkları hesaplanırken kristal suyu içeren maddeler durumunda kristal suyu da göz önüne alınıp mol ağırlığına katılmalıdır.



Şekil - 24 : Çözeltilerin hazırlanması: (a) çözülecek madde dikkatle tartılır; (b) uygun miktarda çözücüde çözülür; (c) çözücü ile hacim çizgisine kadar tamamlanır.

Normalite - molarite ilişkisi

Bir çözeltinin molaritesi ile normalitesi arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

$$\text{Molarite} = \frac{\text{Normalite}}{\text{Etkime değeri}} ; M = \frac{N}{\epsilon} \quad (3.16)$$

Çözeltilerin seyreltilmesi

Normalitesi N_1 ve hacmi V_1 olan bir çözeltinin V_2 hacmine seyreltilmesi durumunda normalitesi N_2 ise, seyreltme sırasında çözünmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısı değişmeyeceğinden,

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (3.17)$$

olur. Burada hacimler litre veya mL cinsinden alınabilir.

ÖRNEK : 250 mL sinde 4,0 g $Fe_2(SO_4)_3$ içeren bir çözeltinin normalite ve molaritesini bulunuz.

Çözüm : Demir(III) sülfatın mol ağırlığı 400 ve etkime değeri de 6 olduğundan eşdeğer ağırlığı (400/6) g/eg dır. Verilen değerleri (3.15) formülünde yerine koyarsak,

$$\text{Normalite} = \frac{4,0 \text{ g}}{(400/6 \text{ g/eg}) \cdot (0,250 \text{ L})} = 0,24 \text{ eg/L (0,24 N)}$$

bulunur. Çözeltinin molaritesi ise (3.16) bağıntısından,

$$\text{Molarite} = 0,24/6 = 0,04 \text{ mol/L (0,04 M)}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,250 litre 0,01 N çözeltide kaç gram $Ca(OH)_2$ çözünmüş olarak bulunmaktadır?

Çözüm : 0,01 N çözeltinin litresinde (0,01 eg/L) (37,0 g/eg) = 0,370 g/L $Ca(OH)_2$ vardır. 0,250 litre çözeltide ise (0,250 L) (0,370 g/L)

= 0,0925 g Ca(OH)₂ bulunur. Aynı sonuç (3.15) formülü yardımıyla,

$$0,01 \text{ eg/L} = \frac{\text{g Ca(OH)}_2}{(37,0 \text{ g/eg}) (0,250 \text{ L})}$$

$$\text{g Ca(OH)}_2 = (0,01 \text{ eg/L}) (0,250 \text{ L}) (37,0 \text{ g/eg}) = 0,0925 \text{ g}$$

bulunur.

ÖRNEK : 1,2 litre 0,15 N çözeltide kaç eşdeğer gram H₂SO₄ vardır?

Çözüm: Çözünmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısı (3.14) formülünden,

$$\text{Eşdeğer gram sayısı} = (0,15 \text{ eg/L}) (1,2 \text{ L}) = 0,18 \text{ eg}$$

bulunur.

3.7. MOLALİTE (Molal konsantrasyon)

Çözücünün bir kilogramında çözünmüş olarak bulunan mol sayısına *molalite* veya *molal konsantrasyon* adı verilir ve (m) harfi ile gösterilir. Buna göre,

$$\text{Molalite (m)} = \frac{\text{Çözünen mol sayısı}}{\text{Çözücünün kütlesi (kg)}} \quad (3.18)$$

veya,

$$\text{Molalite (m)} = \frac{\text{Çözünenin miktarı (g)}}{[\text{Çözünenin mol ağırlığı}] \cdot [\text{Çözücünün kütlesi (kg)}]} \quad (3.19)$$

olur.

Çözeltinin hacmine göre tanımlanan konsantrasyon birimleri (yoğunluk, adi konsantrasyon, molarite ve normalite) çözeltinin hacminin sıcaklıkla değişmesi nedeniyle sıcaklıkla değişirler. Buna

karşılık çözeltinin kütesine göre tanımlanan konsantrasyon birimleri (ağırlık yüzdesi, molalite, mol kesri ve mol yüzdesi) hacim yerine kütleyle göre tanımlandıklarından sıcaklıktan bağımsızdırlar. Seyreltik çözeltilerde molarite ile molalite yaklaşık olarak aynı değerde olmakla birlikte derişik çözeltilerde aradaki fark büyür. Molalite genellikle çözeltilerin çözünmüş taneciklerin sayısına bağı olan kaynama ve donma noktası gibi özelliklerinin incelenmesinde kullanılır.

ÖRNEK : 100 g NaOH in 0,250 kg suda çözülmesiyle elde edilen çözeltinin molalitesini bulunuz.

Çözüm : Çözünmüş olarak bulunan NaOH in mol sayısı (3.6) formülünden $(100 \text{ g}) / (40,0 \text{ g/mol}) = 2,50 \text{ mol}$ bulunur. Bu değer (3.18) de yerine konulursa,

$$\text{Molalite} = m = \frac{2,50 \text{ mol}}{0,250 \text{ kg}} = 10,0 \text{ mol/kg su}$$

bulunur. Aynı sonuç verilen değerler (3.19) da yerine konularak doğrudan doğruya da bulunabilir:

$$\text{Molalite} = m = \frac{100 \text{ g}}{(40,0 \text{ g/mol}) \cdot (0,250 \text{ kg})} = 10,0 \text{ mol/kg su}$$

ÖRNEK : Çözücü olarak 50,0 g CCl_4 kullanarak 2,00 m çözelti hazırlamak için kaç gram naftalin (C_{10}H_8) alınmalıdır?

Çözüm : Gerekli C_{10}H_8 miktarı = X mol ise, çözeltinin molalitesi için,

$$\text{Molalite} = m = \frac{X \text{ mol } \text{C}_{10}\text{H}_8}{0,0500 \text{ kg } \text{CCl}_4} = 2,00 \text{ mol/kg}$$

yazılır ve buradan $X = 0,100$ mol $C_{10}H_8$ bulunur. Buna göre, gram cinsinden gerekli $C_{10}H_8$ miktarı,

$$(0,100 \text{ mol}) \cdot (128 \text{ g/mol}) = 12,8 \text{ g}$$

dır. Çözeltiyi hazırlamak için 12,8 g $C_{10}H_8$, 50,0 g CCl_4 içinde çözülmelidir. Eğer CCl_4 ün yoğunluğu (1,59 g/mL) bilinirse gerekli CCl_4 hacmi,

$$V = \frac{m}{d} = \frac{50,0 \text{ g}}{1,59 \text{ g/mL}} = 31,4 \text{ mL}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Derişik nitrat asidi 15,9 M dır ve yoğunluğu 1,42 g/mL dir. Derişik asit çözeltisinin ağırlık yüzdesini ve molalitesini bulunuz.

Çözüm : Bir litre derişik asit 15,9 mol veya (15,9 . 63,01) g HNO_3 içerir. Bir litre çözeltinin kütlesi $m = V \cdot d = (1000 \text{ mL}) \cdot (1,42 \text{ g/mL}) = 1420 \text{ g}$ dır. Buna göre, çözeltinin yüzdesi,

$$\% HNO_3 = \frac{15,9 \cdot 63,01}{1420} \cdot 100 = \% 70,55$$

dir.

Bir litre veya 1420 g derişik asit (15,9 . 63,01) g HNO_3 ve [1420 – (15,9 . 63,01)] g veya [1420 – (15,9 . 63,01)] / 1000 kg su içerir. Buna göre, çözeltinin molalitesi,

$$m = \frac{15,9 \text{ mol}}{[1420 - (15,9 \cdot 63,01)] / 1000 \text{ kg}} = 38,0 \text{ mol/kg}$$

bulunur.

Mol ağırlığı G olan bir maddenin sulu çözeltisinin molaritesi M , molalitesi m ve yoğunluğu d g/mL ise 1000 mL çözeltide ($M \cdot G$) g

çözünmüş madde ile $(1000 \cdot d - M \cdot G)$ g su vardır. Buna göre, 1000 g suda çözünmüş olarak bulunan madde miktarı,

$$\frac{M \cdot G \cdot 1000}{1000 \cdot d - M \cdot G} \text{ g} \quad (3.20)$$

veya

$$\frac{M \cdot 1000}{1000 \cdot d - M \cdot G} \text{ mol} \quad (3.21)$$

dür. 1000 g = 1 kg çözücüde çözünmüş olarak bulunan mol sayısı molaliteyi verdiğinden,

$$m = \frac{M \cdot 1000}{1000 \cdot d - M \cdot G} \text{ mol/kg} \quad (3.22)$$

olur.

ÖRNEK : 2,86 molar ve 3,09 molal olan sulu HBr çözeltisinin yoğunluğunu bulunuz.

Çözüm : HBr in mol ağırlığı 80,912 dir. 1 litre hacminde bir çözeltiyi göz önüne alalım. Bu çözeltide çözünmüş olarak bulunan HBr miktarı 2,86 mol = $2,86 \cdot 80,912 = 231,41$ g dır. Çözeltinin yoğunluğu d g/mL olduğuna göre 1 litre = 1000 mL çözelti $(1000 \cdot d)$ g dır. Bu çözeltide $(1000 \cdot d - 231,41)$ g su vardır. Çözeltinin molalitesi,

$$m = \frac{231,41}{80,912 \cdot (1000 \cdot d - 231,41) / 1000} = 3,09$$

olur ve buradan, $d = 1,157 \cong 1,16$ g/mL bulunur.

3.8. MOL KESRİ

Çözeltideki bir bileşenin mol sayısının çözeltide bulunan bütün bileşenlerin mol sayıları toplamına oranına *mol kesri* veya *mol fraksiyonu* adı verilir. Tek bir madde içeren bir çözeltide yalnız çözücü ile çözünen madde bulunduğundan, $n_A =$ çözünenin mol sayısı ve $n_B =$ çözücünün mol sayısı olmak üzere,

$$\text{Çözünenin mol kesri } (X_A) = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (3.23)$$

$$\text{Çözücünün mol kesri } (X_B) = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (3.24)$$

$$\text{Çözünenin mol kesri } (X_A) + \text{Çözücünün mol kesri } (X_B) = 1,0 \quad (3.25)$$

olur. Mol kesrinin 100 ile çarpımına *mol yüzdesi* adı verilir.

ÖRNEK : 80 g sodyum hidroksidin 1,764 kg suda çözülmesiyle elde edilen çözeltideki çözünen maddenin ve çözücünün mol kesirlerini hesaplayınız.

Çözüm : Önce çözünen madde ve çözücünün mol sayılarını bulalım:

$$\text{NaOH in mol sayısı } (n_{\text{NaOH}}) = (80 \text{ g}) / (40 \text{ g/mol}) = 2,00 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O nun mol sayısı } (n_{\text{H}_2\text{O}}) = (1764 \text{ g}) / (1 \text{ g/mol}) = 98,00 \text{ mol}$$

Bulunan bu değerleri (3.23) ve (3.24) de yerine koyarsak:

$$\text{NaOH in mol kesri } (X_{\text{NaOH}}) = \frac{2,00}{2,00 + 98,00} = 0,02 \quad (\% 2,0)$$

$$\text{H}_2\text{O nun mol kesri } (X_{\text{H}_2\text{O}}) = \frac{98,00}{2,00 + 98,00} = 0,98 \quad (\% 98,0)$$

Mol kesirlerinin bulunan bu değerleri (3.25) de yerine konulursa,

$$X_{\text{NaOH}} + X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 + 0,98 = 1,00$$

olur.

ÖRNEK : Yoğunluğu 0,948 g/mL olan 7,0 M sulu amonyak çözeltisinde amonyanın mol kesrini bulunuz.

Çözüm : 1 litre = 1000 mL 7,0 M amonyak çözeltisi $1000 \cdot 0,948 = 948$ g dır ve içinde $7,0 \cdot 17,03 = 119,21$ g NH_3 ile $948 - 119,21 = 828,79$ g H_2O vardır. Buna göre,

$$n_{\text{NH}_3} = 7,0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{828,79 \text{ g}}{18,01 \text{ g/mol}} = 46,018 \text{ mol}$$

olduğundan amonyanın mol kesri,

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{7,0}{7,0 + 46,018} = 0,132$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 100 g (100 mL) su kullanarak sakkaroz'un ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ = 342 g/mol) mol kesri 0,0348 olan bir çözeltisi nasıl hazırlanır?

Çözüm : Kullanılan su (100 g) / (18 g/mol) = 5,55 mol dür. Sakkarozun mol sayısı X ise mol kesri için,

$$\text{Mol kesri} = 0,0348 = \frac{\text{X mol sakkaroz}}{(5,55 \text{ mol H}_2\text{O}) + (\text{X mol sakkaroz})}$$

yazılır ve buradan,

$$X = \frac{(5,55)(0,0348)}{1 - 0,0348} = 0,200 \text{ mol sakkaroz}$$

olarak bulunur. Buna göre, gerekli sakkaroz miktarı,

$$(0,200 \text{ mol}) (342 \text{ g/mol}) = 68,4 \text{ g}$$

olur. İstenen çözeltiyi hazırlamak için 68,4 g sakkaroz 100 g suda çözülür.

ÖRNEK : Derişik sülfat asidinin yoğunluğu 1,84 g/mL dir ve % 96,0 H_2SO_4 içerir. Bu çözeltinin molaritesini, molalitesini ve mol kesrini hesaplayınız.

Çözüm : (a) 1 L = 1000 mL derişik H_2SO_4 çözeltisi $m = V \cdot d = (1000 \text{ mL}) (1,84 \text{ g/mL}) = 1840 \text{ g}$ dir ve bunun içinde $(1840 \text{ g}) (0,96) = 1766,4 \text{ g}$ H_2SO_4 veya $(1766,4 \text{ g}) / (98,1 \text{ g/mol}) = 18,0 \text{ mol}$ H_2SO_4 vardır. Buna göre çözelti 18,0 M dir.

(b) 1840 g çözeltide $1840 - 1766,4 = 73,6 \text{ g} = 0,0736 \text{ kg}$ H_2O vardır. Buna göre, çözeltinin molalitesi,

$$\text{Molalite} = m = \frac{18,0 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{0,0736 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}} = 244,56 \text{ mol/kg}$$

bulunur.

(c) Çözeltideki su miktarı $(73,6 \text{ g}) / (18 \text{ g/mol}) = 4,09 \text{ mol}$ olduğundan H_2SO_4 ün mol kesri,

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{18,0 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{18,0 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 + 4,09 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} = 0,815$$

olur.

3.9. HACİM ORANLARI

Derişik mineral asitler ve amonyak gibi maddeler kullanılmadan önce seyreltilirler ve bunların seyreltilme dereceleri, derişik belirteç ile su arasındaki hacim oranı biçiminde verilir. Örneğin, HCl (1 : 3), 1 hacim derişik klorür asidi ile 3 hacim suyun karıştırılacağını belirtir.

ÖRNEK : HCl (1 : 4) çözeltisinin normalitesini bulunuz. (Kullanılan HCl % 40 lıktır ve $d = 1,2 \text{ g/mL}$ dir).

Çözüm : Çözelti 1 hacim birimi (örneğin, 1 litre) derişik HCl ile 4 hacim birimi (4 litre) saf suyun karıştırılması ile elde edilmiştir. Buna göre, çözeltinin toplam hacmı = $1 + 4 = 5$ hacim birimi (litre) olur. Bir litre derişik HCl çözeltisinde (1000 mL). $(1,2 \text{ g/mL}) \cdot (0,40) = 480 \text{ g}$ HCl bulunduğundan elde edilen seyreltik çözeltinin normalitesi,

$$N = \frac{480 \text{ g HCl}}{(36,5 \text{ g/eg}) \cdot (5 \text{ L})} = 2,63 \text{ eg/L (2,63 N)}$$

olur.

ÇİZELGE - 13

Çözeltilerin konsantrasyonlarının gösterilmesinde kullanılan başlıca birimler

| Konsantrasyon | Tanım | Formül ve birim | Tanımın temeli |
|-------------------|---|--|--------------------|
| Ağırlık yüzdesi | Çözeltinin 100 ağırlık biriminde çözünmüş olarak bulunan maddenin ağırlık birimi sayısı | $\frac{\text{Çözünenin miktarı (g)}}{100 \text{ g çözelti}}$ (g / 100 g) | Çözeltinin kütlesi |
| Yoğunluk | Çözeltinin birim hacminin kütlesi | $\frac{\text{Çözeltinin kütlesi}}{\text{Çözeltinin hacmı}}$ (g/mL) | Çözeltinin kütlesi |
| Adi konsantrasyon | Bir hacim birimi çözeltide çözünmüş bulunan maddenin kütlesi | $\frac{\text{Çözünenin miktarı (g)}}{\text{Çözeltinin hacmı (L)}}$ (g/L) | Çözeltinin hacmı |
| Molarite | Çözeltinin bir litresinde çözünmüş bulunan mol sayısı | $\frac{\text{Çözünen mol sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmı (L)}}$ (mol / L) | Çözeltinin hacmı |
| Normalite | Çözeltinin bir litresinde çözünmüş bulunan eşdeğer gram sayısı | $\frac{\text{Çözünen eg sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmı (L)}}$ (eg/L) | Çözeltinin hacmı |
| Molalite | Çözücünün bir kilogramında çözünmüş bulunan mol sayısı | $\frac{\text{Çözünen mol sayısı}}{\text{Çözücünün kütlesi (kg)}}$ (mol / kg çözücü) | Çözeltinin kütlesi |
| Mol kesri | Çözeltideki bir maddenin mol sayısının toplam mol sayısına oranı | $\frac{\text{Çözünen maddenin mol sayısı}}{\text{Toplam mol sayısı (Çözünen + Çözücü)}}$ (Birimi yok) | Çözeltinin kütlesi |

türlerinin Å cinsinden etkin çapıdır (hidrate iyon) ve bunun değeri genellikle 3 - 4 Å arasında olduğundan $Ba_i \cong 1$ olarak alınabilir. A sabitinin sıcaklığa göre değişimi aşağıda (Çizelge - 15) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 15
A sabitinin sıcaklıkla değişimi

| t °C | 0 | 18 | 25 | 38 |
|------|--------|--------|--------|--------|
| A | 0,4863 | 0,5005 | 0,5056 | 0,5186 |

Buna göre, 25 °C için yukardaki bağıntı,

$$\log f_i = - \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.29)$$

olarak alınabilir. İyonik kuvvetin $10^{-2} > I > 10^{-4}$ aralığında bulunduğu çok seyreltik çözeltiler için yapılan yaklaşık hesaplarda paydadaki $B a_i \sqrt{I}$ terimi 1 yanında ihmal edilebilir. Bu durumda,

$$\log f_i = - A z_i^2 \sqrt{I} \quad (3.30)$$

veya 25 °C için,

$$\log f_i = - 0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (3.31)$$

sınır formülü elde edilir. Bu formüle *Debye - Hückel limit formülü* adı verilir.

Yüksüz molekül türleri durumunda ve çok yüksek olmayan konsantrasyonlar için $f = 1$ alınabilir. Saf çözücü için $f = 1$ dir ve seyreltik çözeltilerde de $f \cong 1$ olarak alınabilir. Doymuş bir çözeltide katı durumda dip maddesi olarak bulunan madde için de $f = 1$ dir.

Aktiflik katsayısı ve iyonik kuvvet

Bütün elektrolitlerin sonsuz seyreltiklikteki çözeltilerinde aktiflik katsayıları bire eşittir. Konsantrasyonun artışı ile birlikte aktiflik katsayıları önce birden küçük kalarak azalır, bir minimumdan geçer ve son-

ra artarak birden büyük değerler alır. Uygulamada aktiflik katsayılarının hesaplanmasında aşağıdaki formüllerden yararlanılır.

1) $I < 10^{-4}$ durumunda $f = 1$ olarak alınabilir.

2) $10^{-4} < I < 10^{-2}$ durumunda

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (3.32)$$

Debye - Hückel limit formülü kullanılabilir.

3) $10^{-2} < I < 10^{-1}$ durumunda,

$$\log f_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (3.33)$$

formülü kullanılır.

4) $I > 10^{-1}$ durumunda,

$$\log f_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + C' I \quad (3.34)$$

formülü kullanılır. (Hückel formülü). Burada C' tuz sabiti (salting-out constant) adını alır. Bazı ihmaller yapılarak,

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I} + C I \quad (3.35)$$

formülü (Debye-Hückel-Brönsted formülü) elde edilir. Burada,

$$C = A \cdot B a_i z_i^2 + C' \quad (3.36)$$

dür.

ÖRNEK: 0,001 M CaCl_2 çözeltisinde Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarının aktiflik katsayılarını hesaplayınız.

Çözüm : Önce iyonik kuvveti hesaplayalım:

$$I = 1/2 \sum z_i^2 C_i = 1/2 (0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 1^2) = 0,003$$

İyonik kuvvetin değerine göre aktiflik katsayılarının hesaplanması^{1a} Debye-Hückel limit formülü kullanılabilir. Buna göre, Ca^{2+} iyonu için,

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,003} = -2,5 \cdot 48 \cdot 10^{-2} = -0,1096$$

ve buradan $f_{Ca^{2+}} = 0,776$ olarak bulunur. Aynı biçimde, klorür iyonu için,

$$\log f_{Cl^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,003} = -0,5 \cdot 548 \cdot 10^{-2} = -0,0274$$

ve buradan $f_{Cl^-} = 0,939$ olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,020 M $(NH_4)_2SO_4$, 0,050 M NH_4Cl ve 0,030 M $Al_2(SO_4)_3$ içeren bir çözeltinin iyonik kuvvetini hesaplayınız.

Çözüm : İyonik kuvvet,

$$I = 1/2 \left[\underbrace{(0,090 \cdot 1^2)}_{NH_4^+} + \underbrace{(0,110 \cdot 2^2)}_{SO_4^{2-}} + \underbrace{(0,050 \cdot 1^2)}_{Cl^-} + \underbrace{(0,060 \cdot 3^2)}_{Al^{3+}} \right] = 0,56$$

Sadece kuvvetli elektrolitler iyonik kuvvete katkıda bulunurlar. Asetik asit gibi zayıf elektrolitlerin iyonik kuvvete önemsenecek bir katkısı yoktur. Ortamda bulunan elektrolitlere oranla önemli derecede düşük konsantrasyonda bulunan bir elektrolitin iyonik kuvvete olan katkısı ihmal edilebilir.

ÖRNEK : Klorür asidi, magnezyum sülfat ve demir(III) klorürün 0,01 M, 0,001 M ve 0,0001 M çözeltilerindeki iyonik kuvvetleri ve aktiflik katsayılarını (f_i) hesaplayınız.

Çözüm : İyonik kuvvet, HCl gibi katyon ve anyonun bir değerlikli olduğu elektrolitler (üni-ünivalent elektrolitler) için $I = C$ ve $MgSO_4$ gibi katyon ve anyonu iki değerlikli olan elektrolitler (bi-bivalent elektrolitler) için $I = 4C$ dir. Burada, $C =$ çözünen tuzun molar konsantrasyonudur. $FeCl_3$ için de benzer biçimde $I = 6C$ bulunur. Buna göre, aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

| Konsantrasyon | f_{H^+} | $f_{Mg^{2+}}$ | $f_{Fe^{3+}}$ |
|---------------|-----------|---------------|---------------|
| 0,01 M | 0,89 | 0,40 | 0,08 |
| 0,001 M | 0,96 | 0,75 | 0,45 |
| 0,0001 M | 0,99 | 0,91 | 0,78 |

Aktiflik katsayılarının hesaplanmasında Debye-Hückel limit formülü, $\log f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$ kullanılmıştır. Görüldüğü gibi, aktiflik katsayısı konsantrasyonun artması ile birlikte hızla küçülmektedir. 0,01 M veya daha seyreltik çözeltilerde ve özellikle bir değerlikli iyonlar durumunda, yaklaşık hesaplamalar için aktiflik katsayısı 1 olarak alınabilir. Bunun sonucu olarak bu koşullarda aktiflikler yerine konsantrasyonlar kullanılarak hesaplamalar yapılabilir.

3.11. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Ağırlık yüzdesi

- 3.1. % 10 luk bir çözelti elde edebilmek için 54 g suda kaç gram sodyum klorür çözülmelidir ?
(Yanıt : 6,0 g)
- 3.2. % 21 lik bir çözeltinin 125 gramında kaç gram NaCl çözülmüş olarak bulunur ?
(Yanıt : 26,25 g)
- 3.3. Yoğunluğu 1,18 g/mL olan 1,0 litre % 35 lik klorür asidi çözeltisinden % 20 lik bir çözelti elde edebilmek için ne kadar su katılmalıdır?
(Yanıt : 885 mL)
- 3.4. Yoğunluğu 1,644 g/mL olan bir litre % 50 lik sodyum hidroksit çözeltisinin seyreltilmesiyle ne kadar % 15 lik çözelti elde edilir?
(Yanıt : 5480 g)
- 3.5. 3,0 kg % 30 luk nitrat asidi çözeltisi elde etmek için ne kadar % 85 lik ve % 20 lik asit çözeltileri birbiriyle karıştırılmalıdır?
(Yanıt : 0,4615 kg % 85 lik ve 2,5385 kg % 20 lik)
- 3.6. 60 g suda 20 g Na_2CO_3 çözülmesiyle elde edilen çözeltideki Na_2CO_3 yüzdesini bulunuz.
(Yanıt : % 25)
- 3.7. % 5 lik bir NaCl çözeltisinin 0,120 kg lik bir bölümüne çözeltinin % 15 lik olabilmesi için kaç gram NaCl katılmalıdır?

(Yanıt : 14,12 g)

3.8. % 20 lik bir çözelti elde edebilmek için 108 g suda kaç gram KI çözülmelidir?

(Yanıt : 27,0 g)

3.9. % 92 lik sülfat asidi çözeltisinden 2500 g % 48 lik çözelti hazırlamak için ne kadar asit çözeltisi ne kadar su ile seyreltilmelidir?

(Yanıt : 1304,35 g % 92 lik asit + 1195,65 g su)

3.10. 225 g kristalize sodyum karbonattan ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) susuz tuza göre % 18 lik bir çözelti elde edebilmek için ne kadar su gereklidir?

(Yanıt : 238,06 g)

3.11. 23 g kristalize magnezyum klorürden ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) susuz tuza göre % 5 lik bir çözelti hazırlamak için ne kadar su gereklidir?

(Yanıt : 192,4 g)

3.12. 180 g kristalize sodyum karbonattan ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) susuz tuza göre % 12 lik bir çözelti hazırlamak için ne kadar su gereklidir?

(Yanıt : 375,67 g)

3.13. 15 g kristalize bakır sülfatın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 180 g suda çözülmesiyle elde edilen çözeltinin susuz tuza göre yüzde bileşimini bulunuz.

(Yanıt : % 4,92)

3.14. 139 g kristalize demir(II) sülfattan ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) susuz tuza göre % 18 lik bir çözelti hazırlamak için ne kadar su katılmalıdır?

(Yanıt : 282,9 g)

3.15. Çinko sülfatın sudaki 1,245 M çözeltisinin yoğunluğu $d = 1,193$ g/mL olduğuna göre bu çözeltinin yüzdesini bulunuz.

(Yanıt : % 16,85)

Adi konsantrasyon

3.16. Bir çözeltinin 2,0 litresinde 15 g NaCl ve 32,8 g KCl çözülmüş olarak bulunmaktadır. Toplam madde konsantrasyonunu ve her bir tuzun konsantrasyonunu bulunuz.
(Yanıt : 2,39 g/100 mL ; 0,75 g/100 mL NaCl ; 1,64 g/100 mL KCl)

3.17. 250 mL sinde 7,0 g HCl bulunan bir çözelti ile 150 mL sinde 2,5 g HCl bulunan başka bir çözelti karıştırıldığında HCl konsantrasyonu ne olur?
(Yanıt : 2,375 g/100 mL)

3.18. Bir KNO_3 çözeltisinin konsantrasyonu, 5,78 g/100 mL dir. Bu çözeltinin 18 mL sinde kaç gram KNO_3 çözülmüş olarak bulunmaktadır?
(Yanıt : 1,0404 g)

Molarite

3.19. 28,5 g $Al_2(SO_4)_3$ de bulunan mol sayısını hesaplayınız.
(Yanıt : 0,0833 mol)

3.20. Aşağıdaki maddelerin gram cinsinden miktarlarını bulunuz:
(a) 0,03 mol $K_2Cr_2O_7$; (b) 0,12 mol $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; (c) 6,12 mol $Mg_2P_2O_7$
[Yanıt : (a) 8,826 g ; (b) 59,929 g ; (c) 1362,024 g]

3.21. Aşağıdaki maddelerin mol sayılarını bulunuz:
(a) 29,42 g $K_2Cr_2O_7$; (b) 78,2 g NH_3 ;
(c) 102 g $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
[Yanıt : (a) 0,100 mol ; (b) 4,592 mol ; (c) 0,2415 mol]

3.22. Aşağıdaki çözeltilerin her birinin nasıl hazırlanacağını açıklayınız:
(a) Katı NaCl den 3,00 litre 0,750 M NaCl çözeltisi
(b) Katı $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dan 55,0 mL 2,00 M $ZnSO_4$ çözeltisi
(c) Katı $Ba(NO_3)_2$ den 180 mL 0,100 M $Ba(NO_3)_2$ çözeltisi
(d) Katı KOH dan 12 litre 6,0 M KOH çözeltisi

(e) Katı $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan 730 mL 0,0700 M $Fe(NO_3)_3$ çözeltisi
 [Yanıt : Her bir maddeden aşağıda belirtilen miktarlarda alınıp damıtık suda çözülür ve istenilen hacımlara seyreltilir:
 (a) 131,5 g ; (b) 31,63 g ; (c) 4,70 g ; (d) 4039,85 g ; (e) 17,9 g]

- 3.23.** Yoğunluğu 1,10 g/mL olan 450 mL % 15 lik sodyum klorür çözeltisinden 0,85 M luk bir çözelti elde edebilmek için bu çözeltiye kaç mL su katılmalıdır?
 (Yanıt : 1044,7 mL)
- 3.24.** Yoğunluğu $d = 1,11$ g/mL olan 200 mL % 10 luk NaOH çözeltisinden 0,5 M luk bir çözelti elde edebilmek için bu çözelti kaç mL ye seyreltilmelidir?
 (Yanıt : 1110 mL)
- 3.25.** % 13,9 luk bir Na_2CO_3 çözeltisinin yoğunluğu $d = 1,145$ g/mL dir. Bu çözeltinin 125 mL si konsantrasyonununun 0,5 M olması için kaç mL ye seyreltilmelidir?
 (Yanıt : 375,4 mL)
- 3.26.** 250 mL 0,15 M H_2SO_4 çözeltisi 0,025 M olması için kaç mL ye seyreltilmelidir?
 (Yanıt : 1500 mL)
- 3.27.** 180 mL 0,21 M çözelti hazırlamak için kaç gram $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ alınmalıdır?
 (Yanıt : 7,685 g)
- 3.28.** 2,0 litre 0,3 M çözelti hazırlamak için kaç gram H_3PO_4 alınmalıdır?
 (Yanıt : 58,80 g)
- 3.29.** 112,2 g KOH den kaç mL 0,555 M çözelti hazırlanabilir?
 (Yanıt : 3604 mL)
- 3.30.** 0,050 litre 0,3 M H_3PO_4 çözeltisini 0,020 M yapmak için kaç mL ye seyreltilmelidir?
 (Yanıt : 750 mL)

3.31. 250 mL 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinden 0,02 M bir çözelti elde etmek için bu çözelti kaç mL ye seyreltilmelidir?
(Yanıt : 1250 mL)

3.32. 300 mL sinde 10 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ bulunan çözeltinin molaritesini hesaplayınız.
(Yanıt : 0,0975 mol/L)

3.33. 56,1 g KOH den kaç mL 2,55 M çözelti hazırlanabilir?
(Yanıt : 392,1 mL)

3.34. 3,0 litre 6 M HCl çözeltisi ile 2,0 litre 1,5 M HCl çözeltisinin karıştırılması sonucu ele geçen çözeltinin molaritesini bulunuz.
(Yanıt : 4,2 M)

3.35. Aşağıdaki çözeltilerin her birinde bulunan metal iyonlarının kütlelerini hesaplayınız:

(a) 250 mL 0,10 M $CuSO_4$ çözeltisi

(b) 125 mL 0,050 $CdCl_2$ çözeltisi

(c) 50 mL 0,15 M $MgSO_4$ çözeltisi

(d) 50 mL 0,075 M Na_2SO_4 çözeltisi

[Yanıt : (a) 1,59 g ; (b) 0,703 g ; (c) 0,182 g ; (d) 0,172 g]

3.36. 10 mL 0,32 M NaCl çözeltisi 400 mL ye seyreltilirse molaritesi ne olur?
(Yanıt : 0,008 M)

3.37. Aşağıdaki çözeltilerin her birinin nasıl hazırlanacağını açıklayınız:

(a) 6,00 M H_2SO_4 çözeltisinden 15,0 mL 0,200 M H_2SO_4 çözeltisi

(b) 3,00 M $CoCl_2$ çözeltisinden 280 mL 0,600 M $CoCl_2$ çözeltisi

(c) 2,50 M $ZnSO_4$ çözeltisinden 5,70 litre 0,0300 M $ZnSO_4$ çözeltisi

(d) 0,800 M $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisinden 60,0 mL 0,00350 M $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisi

[Yanıt : Her bir çözeltiden aşağıda belirtilen hacimler alınıp damıtık su ile istenilen hacimlere seyreltilir: (a) 0,5 mL ;

(b) 56,0 mL ; (c) 68,4 mL ; (d) 0,263 mL]

3.38. *Derişik klorür asidi % 37 HCl içerir ve yoğunluğu 1,19 g/mL dir. Bu çözeltinin HCl içeriğini g/mL cinsinden hesaplayınız ve molar konsantrasyonunu bulunuz.*
(Yanıt : 0,4403 g/mL ; 12,076 M)

3.39. *Yoğunluğu 1,10 g/mL olan 100 mL % 15 lik sodyum klorür çözeltisinden 0,9 M lik bir çözelti elde edebilmek için bu çözelti kaç mL ye seyreltilmelidir?*
(Yanıt : 313,7 mL)

3.40. *Aşağıdaki doymuş çözeltilerin molar konsantrasyonlarını hesaplayınız:*

| | Ağırlık yüzdesi | Yoğunluk (g/mL) |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
| (a) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ | 5,4 | 1,03 |
| (b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 25,3 | 1,19 |
| (c) $KMnO_4$ | 5,0 | 1,04 |

[Yanıt : (a) 0,176 M ; (b) 1,206 M ; (c) 0,329 M]

3.41. *Buzlu sirke % 99,7 oranında CH_3COOH içerir ve yoğunluğu 1,049 g/mL dir. 5,65 L 4,57 M çözelti hazırlamak için kaç mL buzlu sirke alınmalıdır?*
(Yanıt : 1482,6 mL)

3.42. *Yoğunluğu 1,674 g/mL olan % 70,0 lik $HClO_4$ çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.*
(Yanıt : 11,66 M)

3.43. *7,00 M HCl çözeltisinin yoğunluğu 1,113 g/mL olduğuna göre çözeltinin ağırlık yüzdesini bulunuz.*
(Yanıt : % 22,93 HCl)

3.44. *Yoğunluğu 1,149 g/mL olan % 16,0 lik $AlCl_3$ çözeltisinden 650 mL 0,350 M çözelti hazırlamak için ne kadar alınmalıdır?*
(Yanıt : 165 mL)

- 3.45. *Yoğunluğu 1,269 g/mL olan 3,68 M Na₂S₂O₃ çözeltisinin ağırlık yüzdesini bulunuz.*
(Yanıt : % 45,85)
- 3.46. *Yoğunluğu 1,382 g/mL olan 2,04 M Cd(NO₃)₂ çözeltisinin 750 mL sine 500 mL su katılmasıyla oluşan çözeltinin ağırlık yüzdesini bulunuz.*
[Yanıt : % 31,39 Cd(NO₃)₂]
- 3.47. *Çinko sülfatın (ZnSO₄) sudaki 1,245 M çözeltisinin yoğunluğu 1,193 g/mL olduğuna göre bu çözeltinin yüzdesini bulunuz.*
(Yanıt : % 16,85)
- 3.48. *Aşağıdaki çözeltileri hazırlamak için % 40 lık HCl çözeltisinden (d = 1,20 g/mL) kaç mL alınmalıdır? (a) 0,100 litre 2,5 M ve (b) 0,100 kg % 2,5*
[Yanıt : (a) 19,0 mL ; (b) 5,21 mL]

Normalite

- 3.49. *500 mL sinde 6,84 g Ba(OH)₂ içeren bir çözeltinin normalite ve molaritesini bulunuz.*
(Yanıt : 0,160 N ve 0,080 M)
- 3.50. *1,0 litre 0,20 N çözelti kaç gram selenat asidi (H₂SeO₄) içerir?*
(Yanıt : 14,5 g)
- 3.51. *202 mL 0,21 N bir çözelti hazırlamak için kaç gram MgCl₂·6H₂O gereklidir?*
(Yanıt : 4,312 g)
- 3.52. *250 mL 0,01 N MgCl₂ çözeltisinde kaç gram MgCl₂ çözülmüş olarak bulunur?*
(Yanıt : 0,1190 g)
- 3.53. *750 mL 0,100 N BaCl₂ çözeltisi hazırlamak için ne kadar BaCl₂·2H₂O gereklidir?*
(Yanıt : 9,1605 g)

- 3.54.** Litresinde 15,190 g $FeSO_4$ bulunan bir çözeltinin normalite ve molaritesini hesaplayınız.
(Yanıt : 0,2 N ve 0,1 M)
- 3.55.** 45 mL 0,8 N $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisi veriliyor.
(a) Bu çözelti 0,12 N olması için kaç mL ye seyreltilmelidir?
(b) 11 mL seyreltilmemiş çözeltideki demirin bütünü $Fe(OH)_3$ biçiminde çöktürmek için kaç mL 0,01 N NH_3 çözeltisi gereklidir?
(c) Seyreltilmiş çözeltinin 50 mL sindeki sülfatın bütünü çöktürmek için kaç mL 0,035 N $BaCl_2$ çözeltisi gereklidir?
[Yanıt : (a) 300 mL ; (b) 880 mL ; (c) 171,43 mL]
- 3.56.** Aşağıdaki çözeltilerin her birinin nasıl hazırlanacağını açıklayınız.
(a) Katı $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ dan 500 mL 0,200 N $Ba(OH)_2$ çözeltisi
(b) Katı $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dan 750 mL 2,50 N $Al(NO_3)_3$ çözeltisi
[Yanıt : Aşağıda belirtilen miktarda madde damıtık suda çözülüp uygun bir ölçü balonunda istenilen hacme tamamlanır: (a) 15,774 g ; (b) 234,459 g]
- 3.57.** Su ile seyreltildikten sonra 20,0 litre 3,00 M H_2SO_4 çözeltisi elde edebilmek için 10,0 litre 2,00 N H_2SO_4 çözeltisine kaç litre 6,00 M H_2SO_4 çözeltisi katılmalıdır?
(Yanıt : 8,333 L)
- 3.58.** Yoğunluğu $d = 1,19$ g/mL olan 200 mL % 17,7 lik Na_2CO_3 çözeltisinden 0,5 N bir çözelti hazırlayabilmek için bu çözelti kaç mL ye seyreltilmelidir?
(Yanıt : 1589,66 mL)
- 3.59.** Yoğunluğu $d = 1,540$ g/mL olan 350 mL % 72 lik H_3PO_4 çözeltisinden 1,120 N bir çözelti hazırlamak için bu çözelti kaç mL ye seyreltilmelidir?
(Yanıt : 10607,14 mL)
- 3.60.** 250 mL 2N H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak için yoğunluğu $d = 1,84$ g/mL olan % 96 lik H_2SO_4 den kaç mL alınmalıdır? Hazırlanan bu çözeltinin yüzde konsantrasyonu ne kadardır?
(Yanıt : 13,87 mL ; % 9,36)

- 3.61. 150 mL 0,025 N $Cr_2(SO_4)_3$ çözeltisinde kaç gram madde çözülmüş olarak bulunur?
(Yanıt : 0,4902 g)

Molalite

- 3.62. 0,25 molal bir çözelti elde edebilmek için 280 g NaCl kaç kg suda çözülmelidir?
(Yanıt : 19,164 kg)
- 3.63. 250 g 0,55 molal K_2SO_4 çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırılıyor. Geriye kaç gram K_2SO_4 kalır?
(Yanıt : 21,866 g)
- 3.64. 100 g suda 49 g H_3PO_4 içeren bir çözeltinin molalitesini bulunuz.
(Yanıt : 5,0 m)
- 3.65. 10 g kristal bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 100 g suda çözülüyor. Çözeltinin susuz tuza göre yüzde bileşimini ve molal konsantrasyonunu bulunuz.
(Yanıt : % 5,81 ve 0,3864 m)
- 3.66. Molekül ağırlığı (M) olan bir maddenin (a) gramı (b) gram çözücüde çözülmektedir. Çözeltinin yoğunluğu d g/mL olduğuna göre molalite ve molariteyi veren bağıntıları çıkarınız.
[Yanıt : Molalite = $a \cdot 1000 / (M \cdot b)$; Molarite = $a \cdot d \cdot 1000 / [M (a + b)]$]
- 3.67. 0,25 molal bir çözelti elde edebilmek için 18,0 g LiCl kaç kg suda çözülmelidir?
(Yanıt : 1,6985 kg)
- 3.68. 250 g suda 24,5 g H_2SO_4 çözülerek elde edilen çözeltinin molalitesini bulunuz.
(Yanıt : 1,0 m)

3.69. Aşağıdaki çözeltilerin molarite ve molalitesini bulunuz:

| Çözelti | Yoğunluk (g/mL) | Ağırlık yüzdesi |
|---|--------------------|--------------------|
| (a) KOH | 1,344 | 35,0 |
| (b) HNO ₃ | 1,334 | 54,0 |
| (c) H ₂ SO ₄ | 1,834 | 95,0 |
| (d) MgCl ₂ | 1,119 | 29,0 |
| (e) Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 1,140 | 20,0 |
| (f) Na ₂ S ₂ O ₃ | 1,100 | 12,0 |
| (g) Na ₃ AsO ₄ | 1,113 | 10,0 |
| (h) Al ₂ (SO ₄) ₃ | 1,253 | 22,0 |

[Yanıt : (a) 8,38 M ve 9,59 m ; (b) 11,43 M ve 18,63 m ; (c) 17,76 M ve 192,76 m ; (d) 3,41 M ve 4,29 m ; (e) 0,87 M ve 0,95 m ; (f) 0,83 M ve 0,86 m ; (g) 0,54 M ve 0,54 m ; (h) 0,71 M ve 0,71 m]

3.70. % 32,31 oranında HNO₃ içeren bir çözeltinin molalitesini hesaplayınız.

(Yanıt : 7,575 m)

3.71. Doymuş bir KIO₃ çözeltisinin konsantrasyonu 0,0919 mol/L dir. Çözeltinin yoğunluğu 1,0160 g/mL olduğuna göre molalitesini hesaplayınız.

(Yanıt : 0,09224 m)

3.72. % 20 lik H₂SO₄ çözeltisinin yoğunluğu $d = 1,14 \text{ g/mL}$ olduğuna göre, bu çözeltinin molarite, normalite ve molalitesini hesaplayınız.

(Yanıt : M = 2,326 mol/L ; N = 4,652 eg/L ; m = 2,55 mol/kg)

3.73. % 7,85 oranında Na₂CO₃ içeren bir çözeltinin yoğunluğu $d = 1,08 \text{ g/mL}$ dir. Bu çözeltinin molarite, normalite ve molalitesini bulunuz.

(Yanıt : M = 0,80 mol/L ; N = 1,60 eg/L ; m = 0,8036 mol/kg)

- 3.74.** % 95 lik bir H_2SO_4 çözeltisinin yoğunluğu $d = 1,84 \text{ g/mL}$ dir.
 (a) Bu çözeltinin molarite, normalite ve molalitesini bulunuz.
 (b) Bu çözeltinin bileşimini g/mL cinsinden bulunuz.
 (c) 200 g % 30 luk H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak için % 95 lik çözeltiden kaç gram alınmalıdır?
 [Yanıt : (a) $M = 17,822 \text{ mol/L}$; $N = 35,645 \text{ eg/L}$; $m = 193,72 \text{ mol/kg}$; (b) $1,748 \text{ g/mL}$; (c) $63,16 \text{ g}$]

Mol kesri

- 3.75.** % 12 lik sulu çözeltide KBr ün mol kesrini bulunuz.
 (Yanıt : 0,0202)
- 3.76.** 24,5 g sülfat asidinin 126 g suda çözülmesiyle elde edilen çözeltideki mol kesirlerini hesaplayınız.
 (Yanıt : 0,0345 ve 0,9655)
- 3.77.** 120,0 g ürenin $[CO(NH_2)_2]$ 541 g suda çözülmesiyle elde edilen çözeltideki mol kesirlerini hesaplayınız.
 (Yanıt : 0,0624 ve 0,9376)
- 3.78.** 1000 g suda molekül ağırlığı (M) olan bir maddeden (a) mol içeren bir çözeltinin yoğunluğu $d \text{ g/mL}$ olduğuna göre molarite ve mol kesrini veren bağıntıları çıkarınız.
 [Yanıt : Molarite = $1000 \cdot a \cdot d / (1000 + a \cdot M)$; Mol kesri = $a / (55,5 + a)$]
- 3.79.** Bir çözelti, molekül ağırlığı M_1 olan A_1 maddesinden % a_1 , molekül ağırlığı M_2 olan A_2 maddesinden % a_2 ve molekül ağırlığı M_3 olan A_3 maddesinden de % a_3 oranında içermektedir. Çözeltideki A_1 maddesinin mol yüzdesini hesaplayınız.
 [Yanıt : A_1 için mol yüzdesi = $(a_1 / M_1) \cdot 100 / (a_1 / M_1 + a_2 / M_2 + a_3 / M_3)$]
- 3.80.** Sulu bir çözeltide alkolün (C_2H_5OH) mol kesri 0,250 dir. 100 g su içeren bir çözeltide kaç gram alkol vardır?
 (Yanıt : 85,23 g)
- 3.81.** 40,0 g % 100 lük H_2SO_4 ün 60,0 g suda çözülmesiyle elde edilen

çözeltinin yoğunluğu 1,303 g/mL dir. Bu çözeltinin, (a) yüzdesini; (b) molaritesini ; (c) normalitesini ve (d) H_2SO_4 ün mol kesrini hesaplayınız.

[Yanıt : (a) % 40,0 ; (b) 5,314 M ; (c) 10,63 N ; (d) 0,109]

3.82. % 40 H_2SO_4 içeren bir çözeltinin yoğunluğu $d = 1,3$ g/mL dir. Bu çözeltinin, (a) molaritesini ; (b) molalitesini ve (c) H_2SO_4 ün mol kesrini bulunuz.

[Yanıt : (a) 5,306 mol/L ; (b) $m = 6,802$ mol/kg ; (c) 0,109]

3.83. Yoğunluğu 1,04 g/mL olan % 5,0 lik $KMnO_4$ çözeltisindeki mol kesirlerini hesaplayınız. Bu çözeltinin molar konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt: $X_{KMnO_4} = 0,006$; $X_{H_2O} = 0,994$; $M = 0,329$ mol/L)

3.84. 35 g % 100 lük H_2SO_4 ün 50 g suda çözülmesi ile elde edilen çözeltinin yoğunluğu 1,28 g/mL dir. Bu çözeltinin ağırlık yüzdesini, molaritesini, normalitesini ve H_2SO_4 ün mol kesrini hesaplayınız.

(Yanıt : % 41,18 ; $M = 5,378$ mol/L ; $N = 10,756$ eg/L ; $X = 0,1139$)

Hacim oranları

3.85. H_2SO_4 (1 : 9) çözeltisinin yüzdesini bulunuz. Çözeltinin hazırlanmasında % 98 lik ($d = 1,84$ g/mL) H_2SO_4 kullanılmıştır.

(Yanıt : % 16,63)

3.86. % 100 lük nitrat asidinin yoğunluğu 1,513 g/mL olduğuna göre, HNO_3 (1 : 8) çözeltisinin molaritesini yaklaşık olarak hesaplayınız.

(Yanıt : ~ 2,67 M)

3.87. % 37 lik HCl den ($d = 1,19$ g/mL) hazırlanan (1 : 5) HCl çözeltisinin normalitesini ve ağırlık yüzdesini bulunuz.

(Yanıt : $N = 2,013$ eg/L ; % 7,11)

Aktiflik

3.88. 0,033 M Na_2SO_4 çözeltisinde sülfatın aktiflik katsayısını hesaplayınız.

(Yanıt : $f = 0,3307$) (Debye - Hückel)

- 3.89.** *0,0005 M CaCl₂ ve 0,001 M NaCl içeren bir çözeltideki iyonların aktifliklerini hesaplayınız.*
 (Yanıt: $a_{Na^+} = 0,000944$; $a_{Ca^{2+}} = 0,000397$; $a_{Cl^-} = 0,001888$)
- 3.90.** *0,005 M AlCl₃ ile 0,005 M Al₂(SO₄)₃ içeren bir çözeltide Al³⁺ iyonunun aktiflik katsayısını bulunuz.*
 [Yanıt : $f = 0,0348$ mol/L (Debye - Hückel limit yasası)]
- 3.91.** *0,002 M CrCl₃ ile 0,001 M CaCl₂ içeren çözeltide Cr³⁺ iyonunun aktiflik katsayısını hesaplayınız.*
 [Yanıt : $f = 0,2811$ (Debye - Hückel limit yasası)]
- 3.92.** *0,001 M Na₂SO₄, 0,002 M FeSO₄ ve 0,003 M Al₂(SO₄)₃ içeren bir çözeltide sülfat iyonunun aktifliğini bulunuz. (Debye - Hückel formülü kullanılmaktadır).*
 (Yanıt : $a = 0,01848$ mol/L)
- 3.93.** *0,002 M CaSO₄, 0,001 M Na₂SO₄ ve 0,0002 M CaCl₂ içeren bir çözeltideki Ca²⁺ iyonunun aktifliğini bulunuz.*
 [Yanıt : $f = 0,6090$; $a = 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Debye - Hückel limit yasası)]
- 3.94.** *0,001 M Al₂(SO₄)₃ ve 0,002 M H₂SO₄ içeren bir çözeltide Al³⁺ iyonunun aktiflik katsayısını bulunuz.*
 [Yanıt : $f = 0,2694$ (Debye-Hückel formülü)]
- 3.95.** *0,001 M AlCl₃, 0,001 M Fe₂(SO₄)₃ ve 0,002 M CaCl₂ içeren bir çözeltide Cl⁻ iyonunun aktiflik katsayısını ve aktifliğini bulunuz.*
 [Yanıt : $f = 0,8276$; $a = 0,0058$ mol/L (Debye-Hückel formülü)]
- 3.96.** *0,001 M FeCl₃, 0,002 M CaCl₂ ve 0,003 M Na₂SO₄ içeren bir çözeltinin iyonik kuvvetini bulunuz. Bu çözeltideki Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının aktiflik katsayılarını ve aktifliklerini hesaplayınız.*
 [Yanıt : $I = 0,0185$; Na⁺ için $f = 0,855$; $a = 5,13 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; Cl⁻ için $f = 0,855$; $a = 5,98 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Debye-Hückel formülü)]

- 3.97.** *0,003 M NaCl ; 0,002 M MgCl₂ ve 0,001 M AlCl₃ içeren bir çözeltide Cl⁻ ve Mg²⁺ iyonlarının aktiflik katsayılarını ve aktifliklerini hesaplayınız.*

[Yanıt : Cl⁻ için $f = 0,8685$; $a = 8,685 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; Mg²⁺ için $f = 0,5689$; $a = 1,138 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Debye - Hückel formülü)]

AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİ

4.1. AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA İŞLEMLERİ

İki veya daha fazla madde içeren bir karışımdan bu maddeleri ayrı ayrı ve saf olarak ayırma olanağı vardır. Buna karşılık, ayırma hiç bir zaman tam kantitatif olmaz fakat bazı yöntemler ile ayırma işlemi yarı kantitatif olarak yapılabilir. Ayırma ve saflaştırma ilke olarak aynı şeydir. Çünkü bir maddenin kendisine karışmış bulunan başka maddelerden ayrılması aynı zamanda o maddenin saflaştırılması anlamına gelir.

Ayırma işlemleri maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılarak yapılır. Fiziksel özelliklere dayanılarak yapılan ayırmalarda maddelerin kaynama noktalarının farklılığından veya çözünürlük farklarından yararlanılır. Bu tür ayırma işlemleri arasında, karışımdaki maddelerden birinin çözündüğü bir çözücüye bularak bu maddeyi çözüp alma, istenilen bir maddeyi uygun bir ortamdan çöktürerek ayırma, organik çözücülerde çözünen maddeleri sulu çözeltiden ekstraksiyon yoluyla ayırma, fraksiyonlu kristallendirme, süblimleştirme ve damıtma işlemleri sayılabilir.

ÇİZELGE - 16

Birbiri ile karışmayan iki faz arasında farklı dağılıma dayanan ayırma yöntemleri

| Faz çifti | Yöntem |
|--|---|
| İki sıvı arasında dağılım | Sıvı - sıvı ekstraksiyon; dağılım kromatografisi |
| Gazların sıvılarda çözünürlüğü | Absorpsiyon yöntemleri; gaz-sıvı kromatografisi |
| Katıların gazları absorpsiyon veya adsorpsiyonu | Adsorpsiyon ve absorpsiyon yöntemleri; gaz - katı kromatografisi |
| Çözünen maddelerin katılar üzerinde adsorpsiyonu | Adsorpsiyon kromatografisi; kağıt ve ince tabaka kromatografisi |
| İyon değişimi | İyon değişim kromatografisi; iyon- değişim ince tabaka kromatografisi |
| Çözünürlük | Çöktürme; ekstraksiyon; kristallendirme |
| Buharlaşma | Damıtma; süblimleştirme |
| Yoğunlaşma | Donarak ayrılma (freezing - out) |

ÇİZELGE - 17

Bir faz içinde farklı göç hızlarına dayanan ayırma yöntemleri

| Fazın ve göç ettiren kuvvetin türü | Yöntem |
|--|---|
| Gaz fazındaki yüklü taneciklerin bir elektriksel ve magnetik alanda göçü | Kütle spektrometrisi |
| Çözünmüş yüklü taneciklerin bir elektriksel alanda göçü | Elektroforez; elektrodiyaliz |
| Taneciklerin bir konsantrasyon farkı nedeniyle göçü | Difüzyon |
| Taneciklerin bir çekim alanı (yerçekimi) nedeniyle göçü | Çökme (sedimentasyon); yüzdürme (flotasyon) |

Kimyasal özelliklere dayanılarak yapılan ayırma işlemlerinde ayrılmak istenilen maddelerden birinin bir belirteçle bileşik vermesi (reaksiyona girmesi) ötekilerin ise bu bileşiği (reaksiyon) vermemesinden yararlanır. Bu tür ayırma işlemleri arasında amfoterlik yardımıyla ayırma ve organik belirteçler ile kelat oluşturmaya dayanan ayırmalar sayılabilir.

Günümüzde adsorpsiyona dayanan ve çok duyarlı bir ayırma yöntemi olan *kromatografi* geniş ölçüde kullanılmaktadır.

4.2. ÇÖKELTİLERİN ÇÖZELTİLERDEN AYRILMASI

Kimyasal analiz sırasında oluşan çökeltilerin üzerinde çalışma yapılabilmesi veya ortamdan uzaklaştırılması amacıyla genellikle çözeltiden ayrılmaları gereklidir. Bir çökeltinin çözeltiden ayrılması için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler genel olarak iki temel gruba ayrılırlar:

1. Çökeltinin yerçekimi kuvveti veya merkezkaç kuvvet yardımıyla dibe oturmasının sağlanması ve üstteki çözeltinin aktarılarak alınmasına dayanan aktarma ve santrifüjleme işlemleri.

2. Ortamda süspansiyon biçiminde bulunan çökeltiyi karışımı uygun bir süzgeçten geçirerek ayırmaya dayanan süzme işlemi.

Çözeltide süspansiyon biçiminde bulunan çökelti taneciklerinin büyüklüğüne bağlı olarak kullanılan ayırma yöntemleri (Çizelge - 18) de topluca gösterilmiştir.

Çökeltilerin çözeltilerden ayrılmasında kullanılan yöntemleri sırasıyla gözden geçirelim.

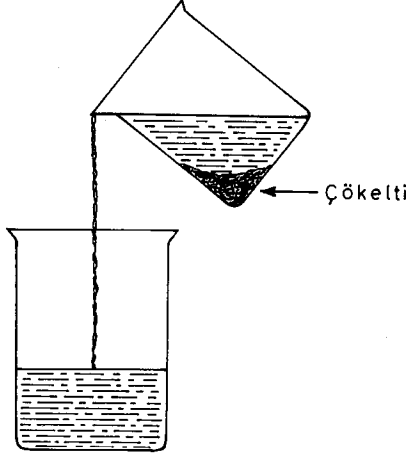
ÇİZELGE - 18

Çözeltide bulunan taneciklerin büyüklüğüne bağlı olarak kullanılan ayırma yöntemleri

| Tanecik büyüklüğü | Süspansiyon grubu | Mekanik ayırma |
|---|--|--|
| 10^{-7} cm (1 m μ) | Çözeltide iyonlar | Olanaksız |
| 10^{-7} - 10^{-5} cm (1 - 100 m μ) | Kolloidal tanecikler, makromoleküller | Çok güç, ultrasantrifüj veya ultrafiltre gereklidir. |
| 10^{-5} - 10^{-3} cm (100 m μ - 10 μ) | İnce tanecikler | Santrifüjleyerek veya çok ince süzgeçlerle ayrılır fakat uygun çökeltiler oluşmaz. |
| 10^{-3} cm den büyük (10 μ dan büyük) | İri tanecikler | Süzgeç kağıdı veya süzgeç krözellerinden süzülür. |

4.3. AKTARMA (Dekantasyon)

Oluşan çökeltinin yerçekimi kuvvetinin etkisi ile kabın dibine oturması (sedimantasyon) beklenir ve üstteki saydam çözelti dikkatle başka bir yere aktarılır (dekante edilir). Bir miktar çözelti çökeltiye karışmış olarak kalacağından tam bir ayırma sağlanamaz. Bundan dolayı çökelti üzerine yeniden saf çözücü (örneğin su) konularak iyice çalkalanır ve çökeltinin dibe oturması beklenerek çözelti aktarılır. Aynı işlemi birçok kez tekrarlayarak oldukça saf bir çökelti elde edilebilir. Bu işlem genellikle beherde yapılır. (Şekil - 25).

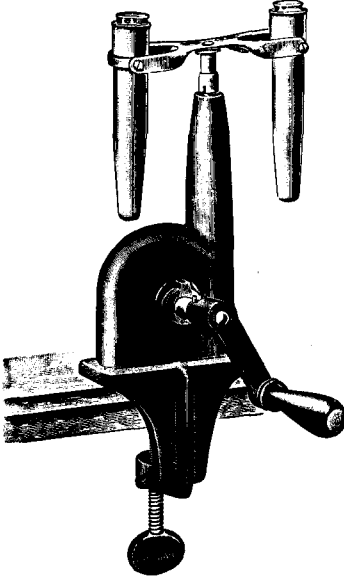


Şekil - 25 : Aktarma işleminin yapılışı.

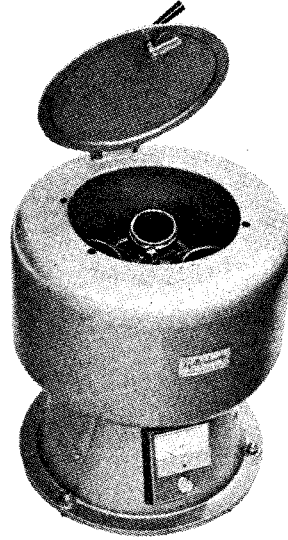
4.4. SANTRİFÜJLEME

Bu işlem, doğal çekim kuvvetine dayanan aktarmanın geliştirilmiş bir biçimidir. Böylece, sedimantasyon işlemi yani çökeltinin kabın dibine oturması çok çabuk ve aktarmaya oranla çok daha kesin olarak gerçekleştirilebilir. Süspansiyon durumundaki parçacıklar merkezkaç kuvvetin etkisiyle kolayca ayrılarak santrifüj tüpünün dibine yapışırlar ve üstteki saydam çözelti kolayca aktarılabilir. İşlem, aktarmada belirtildiği biçimde birkaç kez tekrarlanırsa çökelti oldukça saf olarak çözülden ayrılabilir. Genellikle, küçük laboratuvar santrifüjleri ile yer çekiminin yüz katı kadar bir etki elde edilebilir. Santrifüjlemede birbirine özdeş iki tüp ile çalışılır. Bunlardan birine ayrılacak karışım,

ötekine ise aynı düzeye kadar su doldurulur. Böylece aracın dengesi sağlanır. Adi laboratuvar santrifüjlerinin gücü kolloidal dağılmış maddelerin sedimentasyonu için yeterli değildir. Bu iş için çok daha güçlü ultrasantrifüjler kullanılır. (Şekil - 26 ve 27) de iki farklı tipte santrifüj aracı gösterilmiştir.



Şekil - 26 : Elle çalışan laboratuvar santrifüjü.



Şekil - 27 : Elektrikle çalışan laboratuvar santrifüjü.

Santrifüjleme yönteminin çeşitli üstünlükleri vardır. Bunlar, (a) işlemin hızlı olması; (b) çökeltinin küçük bir hacme toplanması; (c) çökeltinin hızla yıkanabilmesi ve (d) derişik asit ve bazlar gibi aşındırıcı maddeler ile kolaylıkla çalışılabilmesidir.

Çökme hızı

Küresel bir taneciğin herhangi bir ortam içinde çökmesi durumunda çökme hızı Stokes yasası ile belirlidir:

$$v = \frac{2 r^2 g (d_1 - d_2)}{9 \eta} \quad (4.1)$$

Burada, v = çökme hızı (cm/s); r = çöken taneciğin yarıçapı (cm); d_1 = çöken maddenin yoğunluğu (g/cm^3); d_2 = ortamın (çözeltinin) yoğunluğu (g/cm^3); η = ortamın vizkozitesi (poise) ve g = yerçekimi ivmesi (981 cm/s^2) dir. Görüldüğü gibi, çökme hızı çeşitli etkenlere bağlıdır. Çökme hızının artması için, (a) tanecik büyüklüğünün artması; (b) yoğunluklar arasındaki ($d_1 - d_2$) farkının artması; (c) g ivmesinin artması veya (d) vizkozitenin azalması gereklidir. Genellikle çökmenin meydana geldiği sistem için r , d_1 , d_2 , ve η değerlerinin değiştirilebilmesi çok güçtür veya olanaksızdır. Çoğu kez oluşan ince kristaller özellikle yüksek sıcaklıkta ve ara sıra çalkalayarak çözelti içinde bir süre tutularak büyütülebilir. Kolloidal veya jelatinimsi çökeltiler durumunda sıcaklığı yükseltip karıştırarak veya çözeltiye belirli elektrolitler katarak çökme hızlandırılabilir. Ayrıca, sıcaklığın attırılması vizkoziteyi azaltır ve ($d_1 - d_2$) farkını arttırır. Uygulamada içinde çöktürme yapılan deneme tüpleri sıcak su banyosuna batırılır ve çalkalanır. Bununla birlikte, bu etkenlerin çökme hızını arttırmadaki etkisi oldukça azdır. Buna karşılık, çöken tanecik üzerine etkiyen g ivmesinin attırılması durumunda çökme kolaylıkla hızlandırılabilir ve bu da santrifüjleme yardımıyla sağlanabilir.

Kütlesi m olan bir tanecik üzerine etkiyen merkezkaç kuvvet,

$$F = \frac{m v^2}{R} = \frac{m (2 \pi R n)^2}{R} = 4 m \pi^2 n^2 R \quad (4.2)$$

dir. Burada, m = taneciğin kütlesi (g); v = dönme hızı (cm/s); R = dönme yarıçapı (cm); n = dönme sayısı (devir/s) ve F = merkezkaç kuvvet (dyn) dir. Aynı tanecik üzerine etkiyen yerçekimi kuvveti de,

$$G = m g \quad (4.3)$$

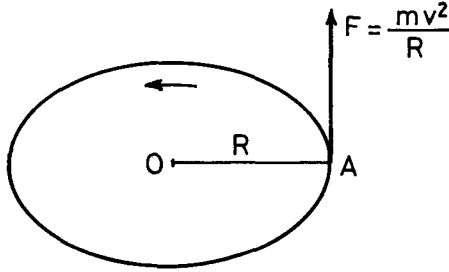
dir. Bu iki eşitlik taraf tarafa bölünürse

$$\frac{F}{G} = \frac{4 m \pi^2 n^2 R}{m g} = \frac{4 \pi^2 n^2 R}{g} \quad (4.4)$$

olur ve buradan,

$$F = \frac{4 \pi^2 n^2 R}{g} G \quad (4.5)$$

bulunur.



Şekil - 28 : Merkezkaç kuvvet.

ÖRNEK : Bir santrifüjün dakikadaki dönme sayısı 2500 ve tüpün dönme eksenine uzaklığı 10 cm olduğuna göre, çöken bir tanecik üzerine etkiyen çöktürme kuvveti ağırlığının (yerçekimi kuvvetinin) kaç katıdır?

Çözüm : Verilen değerleri formül (4.5) de yerine koyarsak,

$$F = \frac{4 \pi^2 \cdot (2500 / 60)^2 \cdot 10}{981} \cdot G = 699 G$$

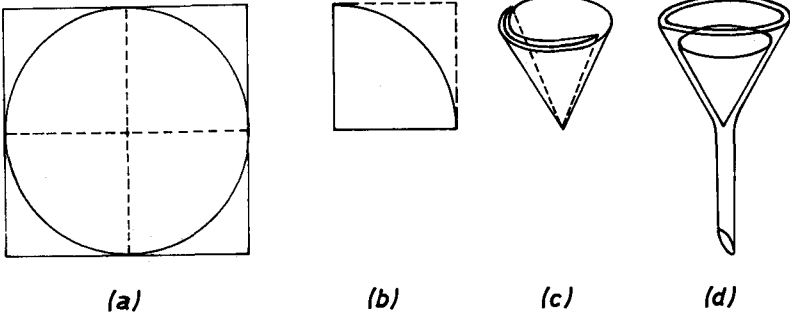
bulunur.

4.5. SÜZME

Bir süspansiyondaki tanecikler, çözeltiyi ince delikli bir süzgeçten geçirerek ayrılır. Bu amaçla süzgeç kağıdı, porselen süzgeç ve benzerleri kullanılabilir. Laboratuvarda kullanılan süzgeç kağıtlarının gözenekleri yaklaşık olarak 10^{-3} cm çapındadır. Eğer ana çözeltideki katı taneciklerin çapı bu değerden daha büyük ise süzgeç kağıdı üzerinde kalırlar, çözelti ise aşağıya geçer. Süzgeç üzerinde kalan kısma *kalıntı* ve süzgeç kağıdından alta geçen sıvıya da *süzüntü (filtrat)* adı verilir. Bir süzme işleminde seçilecek süzgecin büyüklüğü çözeltinin değil çökeltinin miktarına bağlıdır. Genel olarak süzgeç, çökelti tarafından 1/3 veya 1/4 ünün doldurulacağı büyüklükte seçilmelidir. Küçük süzgeçlerde çökelti güç yıkanır ve büyük süzgeçler ise çökelti kaybına neden olur.

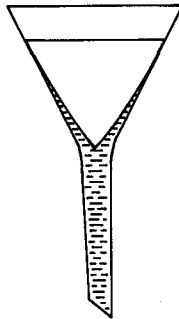
Süzgeç kağıdının hazırlanması

Süzgeç kağıdı önce küçük kare yapraklar biçiminde kesilir. Bu yapraklar, iki kez dikey olarak katlanır ve serbest uçları çeyrek daire biçiminde makasla kesilir. Bir yanda bir, öteki yanda ise üç kat kalacak biçimde açılınca koni biçimini alır ve bu durumdaki süzgeç kağıdı bir huniye yerleştirilir. (Şekil - 29).



Şekil - 29 : Süzgeç kağıdının hazırlanması ve huniye yerleştirilmesi.

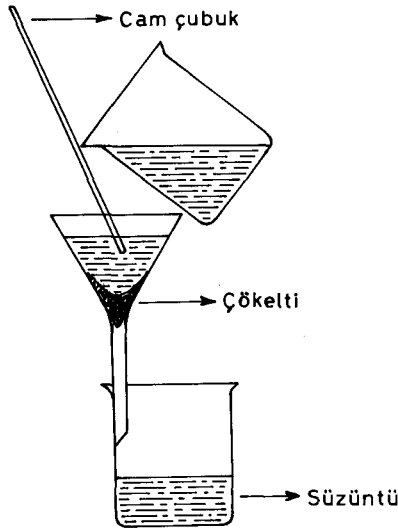
Bundan sonra süzgeç biraz suyla ıslatılır ve özellikle üst kenarı parmakla huni yüzeyine iyice bastırılır. Kullanılan huninin kenarı süzgeçten en az 1 cm yüksek olmalı ve hiç bir zaman süzgeç kağıdı huninin kenarından taşmamalıdır. Süzme sırasında huninin boğazında bir hava kabarcığının oluşması süzgecin huniye iyi yerleştirilmediğini gösterir. Bu durumda süzme hızı çok azalır. Çoğu kez hunilerin açısı tam 60° olmadığından süzgeç huni yüzeyi ile tam bir uyum içinde olamaz ve iyi bir süzme sağlanamaz. Hunilerin yapısından kaynaklanan bu durumu önlemek için süzgeç kağıdı hazırlanırken son katlamada iki kenar tam üst üste getirilmez, bir kenar ötekenden 1-4 mm kadar kaydırılır. (Şekil - 30).



Şekil - 30

Süzme tekniği

Süzme sırasında sıvılar daima bir cam çubuk boyunca süzgeç içine akıtılır. Süzme sırasında süzgeç üst sınırına kadar doldurulmamalıdır. Karşıt durumda sıvı süzgecin üst sınırına tırmanır ve taşmalara neden olur. Öte yandan süzgeç içinde süzme süresince sürekli olarak sıvı bulunacak biçimde yeni sıvı katılmalı ve huni boynundaki sıvı sütunu hiç ke-silmemelidir. Bu durum, süzgece katılan sıvı miktarını süzgeçten geçen sıvı miktarına göre ayarlayarak kolaylıkla sağlanabilir. Huni boynu, süzüntünün toplandığı cam kabın iç yüzeyine değdirilir. Böylece süzgeçten süzüntüye dek uzanan bir sıvı sütununun sağladığı kapilarite süzmeyi hızlandırır. (Şekil - 31). Ayrıca süzmenin sıcakta yapılması süzmeyi kolaylaştırır. Çünkü sıcakta viskoziteleri azalan sıvılar süzgeçten kolaylıkla geçerler.



Şekil - 31 : Süzme işlemi.

Kuşbaşı biçimindeki çökeltilerde sıvı yavaş süzüldüğünden ilk önce kendi haline bırakılarak dibe çökmesi sağlanır, sonra kabı sarsmadan üstteki sıvı süzgeçten süzülür ve sonunda çökelti biraz su ile süzgeç üzerine alınır. Ağır çökeltilerde kolaylıkla uygulanabilen bu biçimdeki ayırma işlemine *aktarma* adı verildiği yukarıda belirtilmişti. Eğer fazla

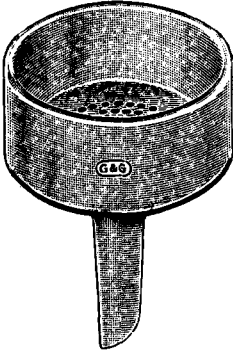
miktarda sıvı süzülecek ise ve çökelti ile çalışılması söz konusu değilse (örneğin safsızlıkların giderilmesi ve preparatif çalışmalarda olduğu gibi) *kırmalı süzgeçler* kullanılır. Böylece süzme işlemi çabuklaştırılır.

Vakumda süzme

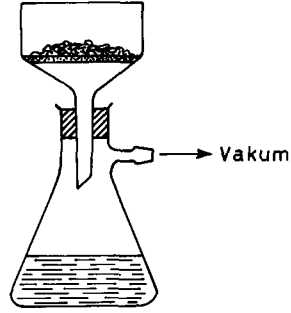
Süzme işlemini kolaylaştırmak ve çabuklaştırmak için iki yöntemden yararlanılabilir. Sıvı yüzeyine bir gaz aracılığı ile basınç yapılır. Bu işleme *basınç altında süzme* adı verilir ve kimya endüstrisinde geniş ölçüde kullanılır (filtre presler). Öteki yöntemde süzgeç altından vakum uygulanır. Bu işleme de *vakumda süzme* adı verilir ve laboratuvarında geniş ölçüde uygulanır. Genellikle, bu işlem için yatay konumda delikli bir porselen yüzey içeren *Büchner* hunilerinden yararlanılır. (Şekil - 32). Süzgeç kağıdı bu delikli porselen yüzey üzerine yerleştirilir ve ıslatılarak parmakla iyice bastırılır. Büchner hunisi boyun kısmına takılan lastik bir tıpa aracılığıyla emzikli bir erlenin (Nuçe erleni) üzerine yerleştirilir ve emzikten su trompu yardımı ile vakum uygulanır. (Şekil - 33). Bundan başka hem huni ve hem de süzgeci birleştirilmiş Büchner hunileri de kullanılır. (Şekil - 34). Bunların süzgeç bölümü sinterleştirilmiş camdan yapılmıştır. Buna benzer biçimde dibi sinterleştirilmiş camdan yapılmış süzgeç krözeleri de kullanılır. (Şekil - 35). Sinterleştirilmiş cam süzgeçlerin süzme çapları 5-40 mikron arasındadır.

Çökeltilerin yıkanması

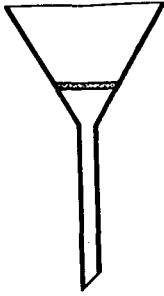
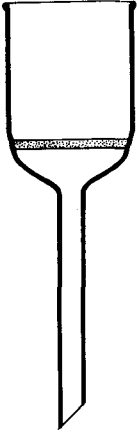
Üzerinde çalışma yapılacak bütün çökeltilerin iyice yıkanması gereklidir. *Kalitatif analizde yapılan birçok hatanın nedeni çökeltilerin iyi yıkanmamış olmasıdır.* Süzülerek çözüldüğüden ayrılmış bulunan çökelti üzerine yıkama çözeltisi (genellikle su) bir piset yardımıyla, çökelti örtülünceye kadar püskürtülür. Püskürtme işlemi, süzgeç yüzeyinden süzgeç ucu yönünde ve teğet olarak yapılır. Süzgecin üst kenarı gayet iyi yıkanmalı ve püskürtme sırasında çökeltinin süzgeçten kaldırılmamasına dikkat edilmelidir. *Yıkamada genel kural, az çözücü ile yıkamak ve yıkama suyunun tamamı aktıktan sonra işlemi tekrarlamaktır.* Yıkama işlemi, huniden akan süzüntü çökeltiden ayrılması istenen safsızlığın reaksiyonunu vermeyinceye kadar sürdürülür.



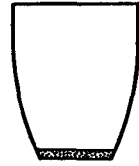
Şekil - 32 : Büchner hunisi.



Şekil - 33 : Vakumda süzme.



Şekil - 34



Şekil - 35

Çöktürme

Analitik kimyanın en önemli çalışma yöntemi olan çöktürme genellikle sıcakta yapılır ve oluşan çökelti soğukta süzülür. Böylece sıcakta çöken ve genellikle küçük olan kristaller büyük bir yüzey gösterirler ve doymuş çözeltideki dinamik denge nedeniyle çözünerek daha iri kristalleri oluştururlar. Bu ise süzme işlemini kolaylaştırır.

Eğer bir maddenin bir çözeltiden tam olarak çöktürülerek ayrılması isteniliyorsa bir beher veya tüp içindeki çözeltiye belirteç çözeltisi damla damla ve sürekli karıştırarak en son damla bir çözelti

oluşturmayınca kadar katılır. Bundan sonra bütün çökeltinin dibine oturması için bir süre beklenir, üstteki saydam çözeltiliye bir damla belirteç çözeltisi kabın iç yüzünden dikkatle ve yavaşça akıtılır. Eğer çökme tam ise belirteç çözeltisinin çevresinde bir bulanma olmaz. Emin olmak için belirteç çözeltisinin genellikle 1 mL kadar fazlası katılır. Belirtecini aşırısının katılması bazı durumlarda çökeltinin tekrar çözünmesine neden olur.

4.6. DAMITMA (Destilasyon)

Buharlaşma

Sıvı moleküllerinin sıvı fazdan gaz fazına geçmesi olayına *buharlaşma* adı verilir. Sıvı yüzeyine yakın olan ve yüzeye dik olarak hareket eden kinetik enerjisi yüksek moleküllerden bazıları çevrelerindeki çekim kuvvetlerini yenerek sıvı fazdan buhar fazına geçerler. Buharlaşma sırasında sıvıda bir sıcaklık düşmesi olur. Buharlaşan sıvı açık bir kapta bulunuyorsa dış ortamdan sıvıya sürekli olarak ısı geçişi olur ve sıvının sıcaklığı değişmez.

Belirli bir sıcaklıkta bir mol sıvının buharlaşabilmesi için gerekli ısıya *molar buharlaşma ısısı* veya *entalpisi* adı verilir ve ΔH_b ile gösterilir. Bu enerji sıvı molekülleri arasındaki çekme kuvvetlerini yenmek için harcadığından buhar fazının enerjisi sıvı fazın enerjisinden daha büyüktür. Buharlaşma sırasında oluşan buhar üzerindeki atmosferi iterek kendine yer açmak veya başka bir deyimle atmosfere karşı bir iş yapmak zorundadır ve bu da bir enerji gerektirir. Örneğin, 100 °C de 1 cm³ suyun buharlaşması sonucunda 1700 cm³ buhar oluşur. Buharlaşma ısısı moleküller arasındaki çekme kuvvetlerini yenmek için gerekli enerji ile buharın genişmesi için gerekli enerjinin toplamına eşittir. Buharlaşma ısısı sıcaklık yükseldikçe azalır ve kritik sıcaklıkta sıfır olur. Genellikle, molekülleri arasındaki çekme kuvvetleri büyük olan sıvıların buharlaşma ısıları da büyüktür.

ÇİZELGE - 19

Bazı sıvıların normal kaynama noktalarındaki molar buharlaşma entalpileri

| Sıvı | t_b (°C) | ΔH_b | |
|--------------------|---------------|------------------------|----------------------|
| | | kcal mol ⁻¹ | kJ mol ⁻¹ |
| Su | 100,0 | 9,72 | 40,7 |
| Benzen | 80,1 | 7,35 | 30,8 |
| Etil alkol | 78,5 | 9,22 | 38,6 |
| Karbon tetraklorür | 76,7 | 7,17 | 30,0 |
| Kloroform | 61,3 | 7,02 | 29,4 |
| Karbon sülfür | 46,3 | 6,40 | 26,8 |
| Dietil eter | 34,6 | 6,21 | 26,0 |

Buhar basıncı

Buharlaşmanın kapalı bir kapta olması durumunda buharlaşan moleküller sıvıdan fazla uzaklaşamadıklarından bunların bir bölümü gelişigüzel yaptıkları Brown hareketleri sırasında sıvı faza geri dönerler. Bu olaya *yoğunlaşma* adı verilir. Buna göre, buharlaşma ile yoğunlaşma arasında.



biçiminde dinamik bir denge kurulur. Burada, buharlaşma ve yoğunlaşma hızları birbirine eşittir. Denge konumunda buharlaşan molekül sayısı yoğunlaşan molekül sayısına eşit olduğundan buhar fazın konsantrasyonu ve sıvı fazın miktarı değişmez.

Belirli bir sıcaklıkta sıvısı ile dengede olan buharın basıncına o sıvının *buhar basıncı* adı verilir. Sıvı - buhar sisteminin sıcaklığı sabit kaldığı sürece buhar basıncı da sabittir. Belirli bir sıcaklıkta bir sıvının buhar basıncı içinde bulunduğu kabın hacminden bağımsızdır. Buhar miktarının sistemin büyüklüğüne bağlı olarak değişmesine karşın buhar basıncı sabittir ve yalnız sıcaklığa bağlı olarak değişir. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte buhar basıncı da artar ve kritik noktaya ulaşıldığında kritik basınca eşit olur.

Aralarındaki çekim kuvvetleri zayıf olan moleküllerin oluşturduğu sıvıların buhar basınçları oldukça yüksektir. Örneğin, molekülleri

arasındaki çekim kuvvetleri büyük olan suyun 20°C deki buhar basıncının 17,5 mm Hg olmasına karşılık dietil eterin aynı sıcaklıktaki buhar basıncı 422 mm Hg dır.

Buhar basıncının sıcaklıkla değişimi Clausius - Clapeyron denklemi ile verilir:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_b}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.7)$$

Burada, $p_1 = T_1$ K deki buhar basıncı,

$p_2 = T_2$ K deki buhar basıncı,

ΔH_b = molar buharlaşma ısısı,

R = genel gaz sabiti,

dir. Bu bağıntı, molar buharlaşma ısısı olan ΔH_b nin $T_1 - T_2 = \Delta T$ sıcaklık aralığında değişmemesi veya değişme varsayılması durumunda geçerlidir.

ÖRNEK : Kloroformun normal kaynama sıcaklığı 334 K dir. Buhar basıncı 328 K de 0,823 atm olduğuna göre verilen sıcaklıklar arasında değişmediğini varsayarak buharlaşma ısını bulunuz.

Çözüm : Clausius - Clapeyron denkleminde verilen değerler yerine konularak,

$$\log \frac{1,000 \text{ atm}}{0,823 \text{ atm}} = \frac{\Delta H_b}{2,303(8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left[\frac{334 \text{ K} - 328 \text{ K}}{(328 \text{ K})(334 \text{ K})} \right]$$

$$\Delta H_b = 29553 \text{ J mol}^{-1} = 29,553 \text{ kJ mol}^{-1} = 7,07 \text{ kcal mol}^{-1}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Karbon sülfürün 301 K deki buhar basıncı 0,526 atm olduğuna göre 273 K deki buhar basıncını bulunuz. Bu sıcaklıklar arasında değişmediği varsayılan buharlaşma ısısı $\Delta H_b = 27,588 \text{ kJ mol}^{-1}$ dir.

Çözüm: Verilen değerler Clausius - Clapeyron denkleminde yerine konularak,

$$\log \frac{0,526 \text{ atm}}{p_1} = \frac{27,588 \text{ J mol}^{-1}}{2,303 (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left[\frac{301 \text{ K} - 273 \text{ K}}{(273 \text{ K}) (301 \text{ K})} \right]$$

$$p_1 = 0,170 \text{ atm}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Suyun buharlaşma ısı $\Delta H_b = 40629,6 \text{ J mol}^{-1}$ olduğuna göre basıncın 529 mm Hg olduğu bir yerdeki kaynama sıcaklığını bulunuz.

Çözüm : Suyun 760 mm Hg basınçta 373 K de kaynadığı bilinmektedir. Verilen değerler Clausius-Clapeyron denkleminde yerine konularak,

$$\log \frac{760 \text{ mm Hg}}{529 \text{ mm Hg}} = \frac{40629,6 \text{ J mol}^{-1}}{2,303 (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left[\frac{373 \text{ K} - T_1}{(373 \text{ K}) T_1} \right]$$

$$T_1 = 363 \text{ K}$$

$$t = 363 - 273 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$$

olarak bulunur.

ÇİZELGE - 20
Çeşitli sıcaklıklarda suyun buhar basıncı

| t (°C) | p (mm Hg) | t (°C) | p (mm Hg) | t (°C) | p (mm Hg) |
|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 0 | 4,58 | 26 | 25,21 | 55 | 118,04 |
| 1 | 4,93 | 27 | 26,74 | 60 | 149,38 |
| 2 | 5,29 | 28 | 28,35 | 65 | 187,54 |
| 3 | 5,68 | 29 | 30,04 | 70 | 233,7 |
| 4 | 6,10 | 30 | 31,82 | 75 | 289,1 |
| 5 | 6,54 | 31 | 33,69 | 80 | 355,1 |
| 6 | 7,01 | 32 | 35,66 | 85 | 433,6 |
| 7 | 7,51 | 33 | 37,73 | 90 | 525,76 |
| 8 | 8,04 | 34 | 39,90 | 91 | 546,05 |
| 9 | 8,61 | 35 | 42,17 | 92 | 566,99 |
| 10 | 9,21 | 36 | 44,56 | 93 | 588,60 |
| 11 | 9,84 | 37 | 47,07 | 94 | 610,90 |
| 12 | 10,52 | 38 | 49,69 | 95 | 633,90 |
| 13 | 11,23 | 39 | 52,44 | 96 | 657,62 |
| 14 | 11,99 | 40 | 55,32 | 97 | 682,07 |
| 15 | 12,79 | 41 | 58,34 | 98 | 707,27 |
| 16 | 13,63 | 42 | 61,50 | 99 | 733,24 |
| 17 | 14,53 | 43 | 64,80 | 100 | 760,00 |
| 18 | 15,48 | 44 | 68,26 | 105 | 906,07 |
| 19 | 16,48 | 45 | 71,88 | 110 | 1074,56 |
| 20 | 17,53 | 46 | 75,65 | 115 | 1267,98 |
| 21 | 18,65 | 47 | 79,60 | 120 | 1489,14 |
| 22 | 19,83 | 48 | 83,71 | 125 | 1740,93 |
| 23 | 21,07 | 49 | 88,02 | 130 | 2026,16 |
| 24 | 22,38 | 50 | 92,51 | 135 | 2347,26 |
| 25 | 23,76 | | | 140 | 2710,92 |

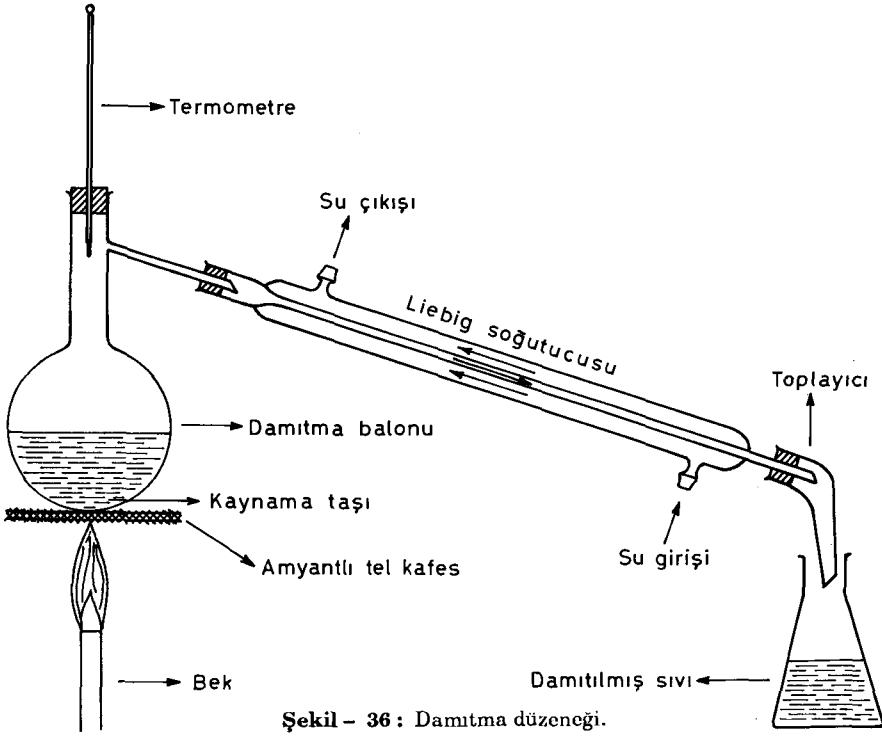
Damıtma

Bir sıvı ısıtılırsa, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte buhar basıncı da artar ve buhar basıncı dış basınca eşit olduğu anda sıvı kaynamaya başlar. Kaynama süresince sıcaklık sabit kalır. Her sıvı için kendine özgü olan bu sıcaklığa *kaynama noktası* adı verilir. Sıvı kaynama noktasında buhar durumuna geçer. Kaynama sırasında sıvı içinde buhar kabarcıkları oluşur ve sıvı kargaşalı biçimde karışarak kaynar. Sabit basınç altında kaynayan bir sıvının sıcaklığı tüm sıvı buharlaşana dek değişmez. Kaynama noktası dış basınca bağlı olduğundan dış basıncın artması ile birlikte yükselir. Sıvıların 1,000 atm basınç altındaki kaynama noktalarına *normal kaynama noktası* adı verilir.

Buharlaştırma işleminin karşıtı yapılır, yani buharlar soğutulursa madde sıvı duruma geçer. Bu olaya *yoğunlaşma* veya *sıvılaşma* adı verilir. Bir sıvının kaynatılarak buharlaştırılması ve oluşan buharların soğutularak yoğunlaştırılması işlemine *damıtma* adı verilir. Damıtma önemli bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Homojen bir sıvı, örneğin bir çözelti kaynatılarak buharlaştırılır ve çıkan buharlar yoğunlaştırılırsa çözücü karışımdan ayrılmış olur. Sıvı karışımlarını damıtma yoluyla ayırmak ve bileşenleri ayrı ayrı yerlerde toplamak çoğu kez güçtür. Ayırmayı sağlamak için damıtma işlemi ardarda bir kaç kez uygulamak gerekir. Bu tür damıtma işlemine *fraksiyonlu damıtma* adı verilir. Fraksiyonlu damıtma işlemi bir fraksiyonlama başlığı kullanılarak bir kerede de yapılabilir.

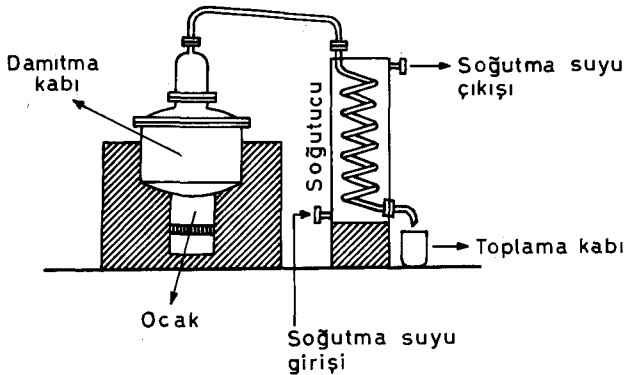
Damıtma işlemi için laboratuvarında damıtma aygıtından yararlanılır. Bunun için damıtılacak karışım uzun boyunlu ve boynunun yanında eğik bir çıkış borusu bulunan damıtma balonuna konulur. Balonun ağzı delikli bir lastik tıpa ile kapatılır ve deliğe bir termometre yerleştirilir. Termometrenin cıva haznesi yan çıkış borusunun hizasında olmalıdır. Damıtma balonunun yan çıkış borusuna buharların yoğunlaşmasını sağlamak için bir *Liebig soğutucusu* takılır. (Şekil – 36).

Liebig soğutucusu içiçe geçmiş iki cam borudan yapılmıştır ve iki boru arasından buharın gidiş yönüne karşıt yönde su geçilir. Su gitgide ısınırken buhar da soğuyarak yoğunlaşır. Buna *ters akım ilkesi* adı

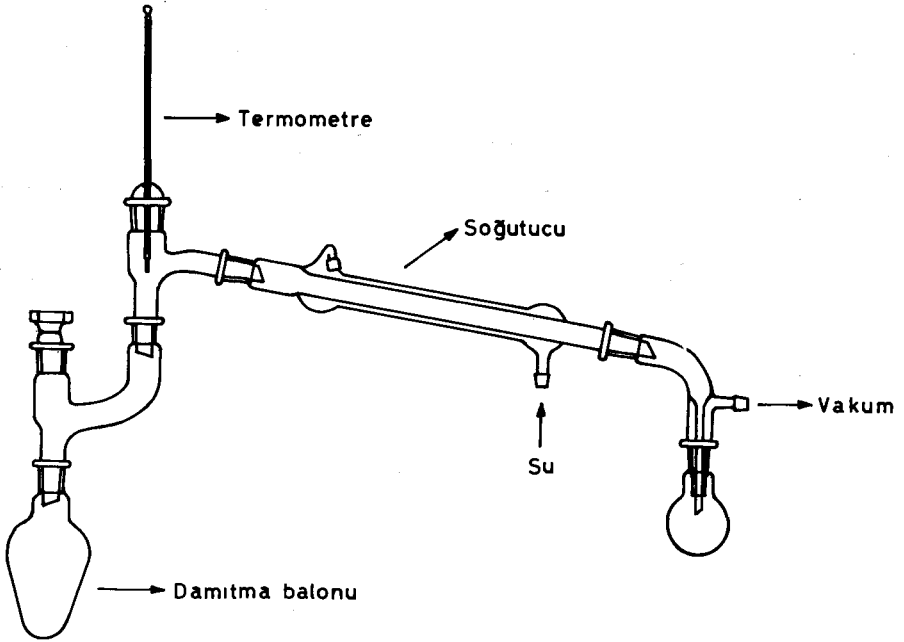


verilir. Soğutucunun alt ucundan giren soğuk su, soğuk ve yoğunlaşmış madde ile karşılaşır. Yukarıya doğru çıkan su gitgide daha sıcak buhar ile karşılaşır ve buharın ısınıp alarak onu soğuturken kendisi ısınır. Sonuç olarak, soğuk su soğumuş buhar ile, ısınmış su da sıcak buhar ile karşı karşıyadır.

Sanayide büyük ölçüde damıtma işlemleri için *imbik* adı verilen damıtma düzenekleri kullanılır. (Şekil - 37).



Yüksek sıcaklıkta kaynayan veya kaynama sıcaklığına gelmeden ısıl olarak parçalanan maddeler düşük basınç altında damıtılır. Basıncın düşürülmesi sonucunda maddenin kaynama noktası da düşer. Bu yolla yapılan damıtma işlemine *vakumda damıtma* adı verilir. Özellikle gıda teknolojisinde çok sayıda besin maddesindeki su vakum uygulamalarıyla uzaklaştırılır. Vakumda damıtma kapalı bir sistemde yapılır ve damıtma sırasındaki vakum su trompu veya mekanik vakum pompası ile sağlanır. (Şekil - 38).



Şekil - 38 : Vakumda damıtma düzeneği.

4.7. SÜBLİMLEŞTİRME (Süblimasyon)

Bir katının sıvı durumu atlayarak doğrudan buhar durumuna geçmesi olayına *süblimleşme* adı verilir. Süblimleşen katıların buharları soğutulduğunda sıvı duruma geçmeden katı duruma geçerler. Naftalin ve iyot gibi katı maddelerin kokması bunların buharlaştığını gösterir. İyodun saflaştırılması süblimleştirmenin en çok bilinen uygulama alanlarından biridir. Süblimleşen maddeler bu yolla saflaştırılabilirler.

Belirli bir T_s süblimleşme sıcaklığında bir mol katının doğrudan buhar durumuna geçmesi için gerekli ısıya *molar süblimleşme ısı* veya

entalpisi adı verilir ve ΔH_s ile gösterilir. Molar süblimleşme ısısı (ΔH_s), molar erime ısısı (ΔH_e) ile molar buharlaşma ısısının (ΔH_b) toplamına eşittir:

$$\Delta H_s = \Delta H_e + \Delta H_b \quad (4.8)$$

Normal basınçta süblimleştirme

Laboratuvarda en basit süblimleştirme işlemi maddeyi bir saat camına koyup üzerine başka bir saat camı kapadıktan sonra hafifçe ısıtılarak yapılabilir.

Daha geniş ölçüde süblimleştirme işlemleri için, süblimleştirilecek madde bir porselen kapsüle konularak amyantlı tel kafes veya kum banyosu üzerinde ufak bir alevde ısıtılır. Kapsülün üzerine delikli bir süzgeç kağıdı konulup bir saat camı veya bir huni ters çevrilerek kapatılır. Saat camı veya huni dıştan ıslak süzgeç kağıdı ile soğutulabilir. Çok sayıda delikli süzgeç kağıdı, saat camı veya huni hazırlanarak ve bunlar sık sık değiştirilerek küçük çapta saflaştırma işlemleri yapılabilir.

Vakumda süblimleştirme

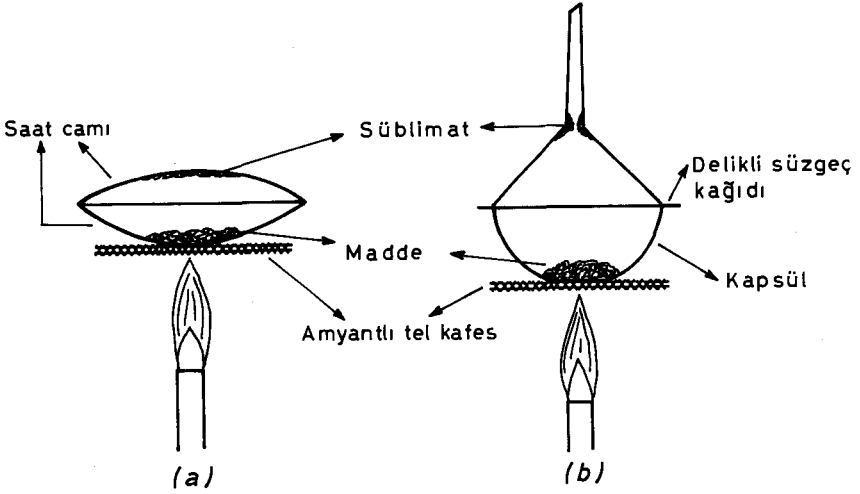
Yüksek sıcaklıkta süblimleşen maddeler düşük basınç altında yani vakumda süblimleştirilir. Katının buhar basıncı sıcaklıkla birlikte artar ve süblimleşme sıcaklığında dış basınca eşit olur.

Ard arda birçok kez süblimleştirme işlemi uygulanarak *fraksiyonlu süblimleştirme* yapılabilir ve bu yolla iyi bir ayırma sağlanabilir.

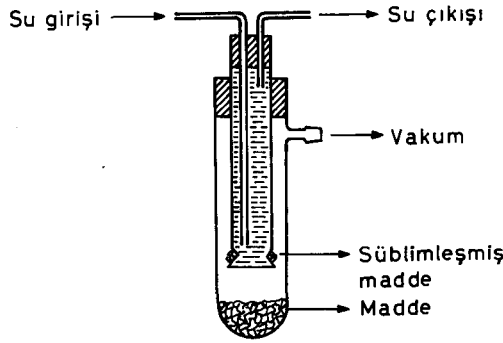
4.8. SU BUHARI İLE DAMITMA

Karışmayan sıvılar

Birbirleriyle hiç karışmayan iki sıvıdan oluşan bir sistemin üzerindeki buhar basıncı bu sıvıların aynı sıcaklıkta tek başlarına buldukları durumdaki buhar basınçlarının toplamına eşittir. Sıvı durumdayken hiç karışmayan sıvıların buharları homojen bir karışım



Şekil - 39 : Laboratuvarında küçük çapta süblimleştirme işlemleri.



Şekil - 40 : Küçük madde miktarlarının vakumda süblimleştirilmesi. İşlem sırasında tüp bir su veya yağ banyosuna batırılarak ısıtılır.

oluştururlar. Buhar fazına Dalton kısmi basınç yasası uygulanabilir.*

Buna göre, sistemin toplam buhar basıncı,

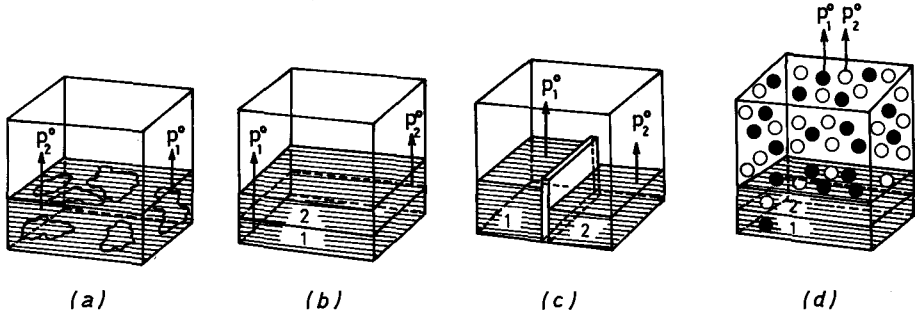
$$p = p_1^{\circ} + p_2^{\circ} \quad (4.9)$$

dir. Sistemin toplam buhar basıncı dış basınca eşit olduğunda heterojen sıvı karışımı kaynamaya başlar. Kaynama sıcaklığı, her iki sıvının kay-

* Dalton kısmi basınçlar yasası: Birbirleriyle kimyasal bir reaksiyon vermeyen gaz ve buharlar karıştırıldığında toplam basınç her bir gazın aynı hacmi aynı sıcaklıkta doldurduğunda yapacağı basınçların toplamına eşittir:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (4.10)$$

nama sıcaklığından daha düşüktür. Bu özelliğten yararlanılarak kaynama noktasında bozunan sıvılar daha düşük sıcaklıklarda damıtılarak saflaştırılabilirler.



Şekil - 41 : Birbirleriyle hiç karışmayan sıvıların çeşitli görünüşleri: (a) emülsiyon ; (b) fazların ayrılmış durumu ; (c) ayrı bölümlerde birbirleri ile teması olmayan fazlar ; (d) buhar fazındaki homojen karışma.

Su buharı ile damıtma

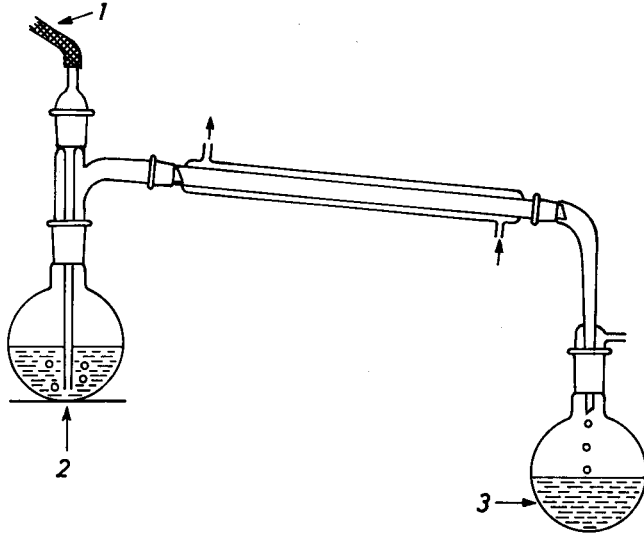
Su buharı ile damıtma bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu yöntem birbirleriyle karışmayan veya çok sınırlı olarak karışan sıvı çiftlerine uygulanabilir ve genellikle su ile karışmayan sıvıların kendi kaynama noktalarından daha düşük sıcaklıkta damıtılmaları için kullanılır. Damıtılacak sıvının su ile karışmaması veya su ile sıvının birbirlerindeki çözünürlüklerinin ihmal edilecek kadar az olması gereklidir. Bu tür karışımlarda bileşenler birbirlerinden bağımsız olarak kendi buhar basınçlarına sahiptirler ve Dalton'un kısmi basınçlar yasasına göre, karışımın buhar basıncı karışımı oluşturan bileşenlerin buhar basınçlarının toplamına eşittir.

Karışmayan iki sıvının damıtılmasında kaynama noktası bu sıvıların buhar basınçlarının toplamının dış basınca (atmosfere basıncı) eşit olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklık uçuculuğu fazla olan bileşenin kaynama noktasından daha düşüktür. Sıvılardan birinin su olması durumunda atmosfer basıncında yapılan damıtmada yüksek kaynama noktasına sahip bileşenin 100 °C nin altındaki bir sıcaklıkta ayrılması söz konusudur. Damıtılan bileşenin kendi kaynama noktası yakınında bozunması durumunda su buharı ile damıtma yöntemine başvurulur. Yöntem,

uçucu olmayan veya katranımsı maddelerden yapılan ayırmalar için de uygundur.

Birbiri ile karışmayan sıvıların damıtılması durumunda karışımın kaynama noktası bileşenlerden biri bütünüyle buharlaşınca kadar sabit kalır. Bunun nedeni toplam buhar basıncının iki sıvının bağıl miktarlarından bağımsız olmasıdır. Daha sonra kaynama noktası balonda kalan sıvının kine yükselir. Oluşan buhar karışımdaki bileşenleri kısmi buhar basınçları ile orantılı hacimlerde içerir.

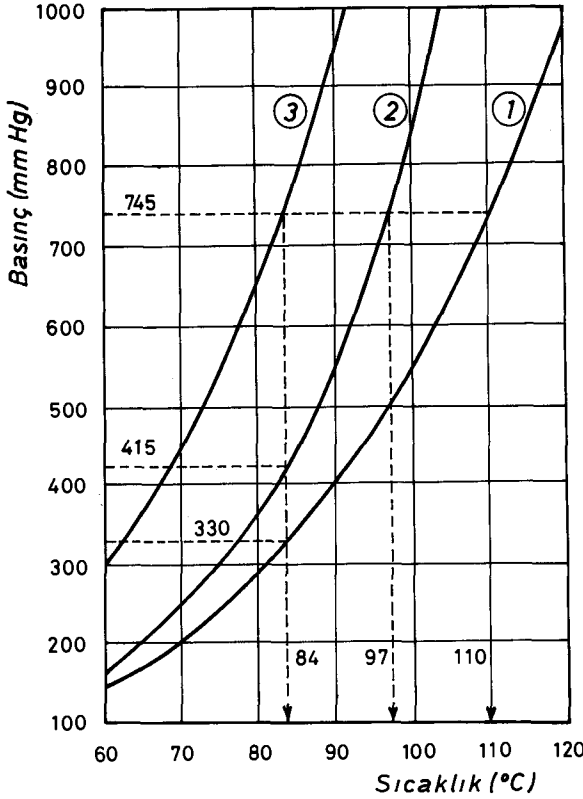
Su buharı ile damıtmada (Şekil - 42) deki damıtma düzeneği kullanılır. Damıtılacak sıvı ile suyun karışımı damıtma balonuna konular ve balon ısıtılırken içine başka bir kaynaktan, örneğin kaynamakta olan sudan, elde edilen su buharı gönderilir. Bu buhar ve alttan ısıtma yoluyla kaynatılan karışımdan çıkan buharlar bir soğutucudan geçirilerek yoğunlaştırılır. Yoğunlaştırma kabında iki katman olarak toplanan sıvılar bir ayırma hunisi yardımıyla birbirinden ayrılır. Birbiri ile karışmayan sıvıların damıtılmasında genellikle bunlardan biri su olarak alındığında bu damıtma yöntemine *su buharı ile damıtma* adı verilir.



Şekil - 42 : Su buharı ile damıtma düzeneği: (1) buhar üreticiden gelen su buharı ; (2) damıtma balonuna verilen ısı ; (3) su ile birlikte damıtılan sıvı.

Atmosfer basıncının 745 mm Hg olduğu bir yerde su - toluen karışımı 84°C de kaynatılarak damıtılır. Bu sıcaklıkta suyun buhar

basıncı 415 mm Hg ve toluenin buhar basıncı da 330 mm Hg dır. Bu sıvıların 84°C deki buhar basınçları ayrı ayrı atmosfer basıncından düşük olduğundan bunlar bu sıcaklıkta yalnız başlarına damıtılamazlar. Basınç - sıcaklık grafiğinden atmosfer basıncının 745 mm Hg olduğu durumda suyun 97 °C de ve saf toluenin de 110 °C de kaynayacağı görülür. Buna göre, toluen su buharı ile normal kaynama sıcaklığı olan 110 °C den 26 °C daha düşük bir sıcaklıkta damıtılabilir.



Şekil - 43 : Su - toluen sisteminin buhar basıncı - sıcaklık grafiği:
(1) toluen; (2) su; (3) su + toluen.

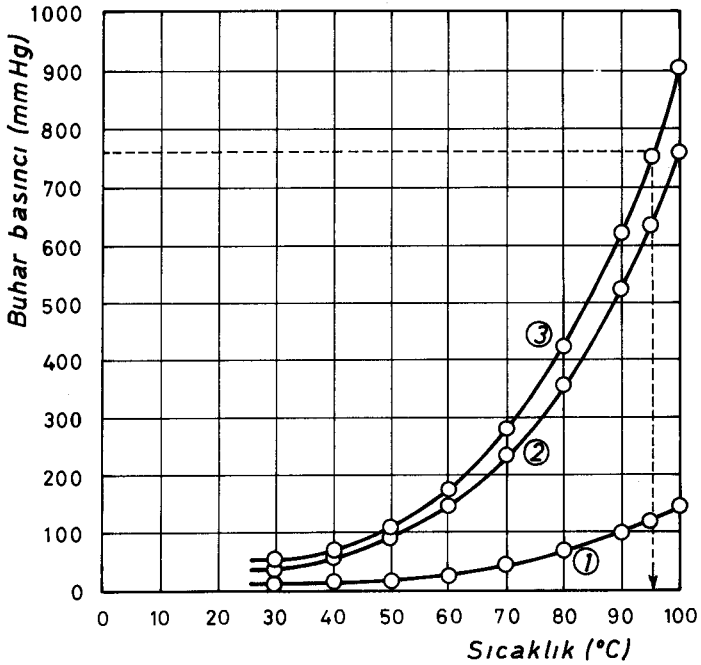
Su buharı ile damıtmaya örnek olarak normal kaynama noktası 155 °C olan brombenzeni alalım. Su ve brombenzenin çeşitli sıcaklıklardaki buhar basınçları (Çizelge - 21) de verilmiştir. Buhar basıncı - sıcaklık grafikleri çizildiğinde (Şekil - 44) karışımın buhar basıncının 95,3 °C de 760 mm Hg olduğu görülür. Bu karışımın kaynama noktasıdır ve bu sıcaklıkta suyun buhar basıncı $p_1 = 641$ mm Hg ve brombenzenin buhar basıncı da $p_2 = 119$ mm Hg dır.

ÇİZEGLE - 21
Su ve brombenzenin buhar basınçları

| Sıcaklık (°C) | Buhar basıncı (mm Hg) | | |
|---------------|-----------------------|----------------------|-------------|
| | Su (p_a) | Brombenzen (p_b) | Karışım (P) |
| 30 | 32 | 6 | 38 |
| 40 | 55 | 10 | 65 |
| 50 | 92 | 17 | 109 |
| 60 | 149 | 28 | 177 |
| 70 | 233 | 44 | 277 |
| 80 | 355 | 66 | 421 |
| 90 | 525 | 98 | 623 |
| 95 | 634 | 118 | 752 |
| 100 | 760 | 141 | 901 |

$$P = p_a + p_b$$

(95,3 °C de $P = 760$ mm Hg)



Şekil - 44 : Su, brombenzen ve su + brombenzen karışımının buhar basınçlarının sıcaklıkla değişimi: (1) brombenzen (kn : 155 °C) ; (2) su (kn : 100 °C) ; (3) su + brombenzen (kn : 95,3 °C).

Buhar fazının bileşimi

Buhar fazının bileşimini hesaplamak için buharın ideal gaz yasalarına uyduğunu varsayalım. Buhar fazında homojen olarak karışan bileşenler için Dalton'un kısmi basınçlar yasası uygulanabilir. Karışımın kaynama noktasında birinci bileşenin kısmi basıncı p_1 ve mol kesri y_1 , ikinci bileşenin kısmi basıncı p_2 ve mol kesri y_2 ve toplam basınç da p ise,

$$p = p_1 + p_2 \quad (4.11)$$

$$p_1 = p \cdot y_1 \quad (4.12)$$

$$p_2 = p \cdot y_2 \quad (4.13)$$

yazılabilir. Buharın yoğunlaşması durumunda bileşenler iki faz olarak yeniden ayrılırlar ve fazların kütleleri tartım yoluyla bulunabilir. Ayrılmış fazların kütleleri buhar karışımındaki bileşenlerin kütleleri ile aynıdır. Buna göre, birinci bileşenin mol ağırlığı M_1 ve miktarı g_1 , ikinci bileşenin mol ağırlığı M_2 ve miktarı da g_2 ise buhar fazındaki mol kesirleri,

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (4.14)$$

$$y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (4.15)$$

olur. (4.14) ve (4.15) de hesaplanan mol kesirleri (4.12) ve (4.13) de yerine konulup kısmi basınçlar birbirine oranlanırsa,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_2}{M_2}} \quad (4.16)$$

bağıntısı elde edilir. İki bileşenin buhar fazındaki ağırlıklarının oranı damıtma sonucu elde edilen sıvı fazdaki ağırlıklarının oranına eşittir. Başka bir deyimle, toplama kabında toplanan iki sıvının ağırlıkları bunların buhar basınçları ve molekül ağırlıkları ile doğru orantılıdır:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2} \quad (4.17)$$

Bu denklem buharla damıtmanın önemini vurgular. $p_1 M_1$ çarpımı küçüldükçe g_2 nin değeri artar. Su küçük bir molekül ağırlığına ve orta derecede bir buhar basıncına sahip olduğundan su için $p_1 \cdot M_1$ çarpımının değeri küçüktür. Bu durum, yüksek molekül ağırlığı ve düşük buhar basıncına sahip maddelerin endüstriyel düzeyde ekonomik olarak ayrılmasına olanak sağlar.

Suyun buhar basıncı olan p_1 karışımın kaynama sıcaklığında belirlidir ve kaynamakta olan karışımın toplam buhar basıncı atmosfer basıncına eşit olduğundan ikinci bileşenin buhar basıncı olan p_2 , atmosfer basıncından (toplam buhar basıncı) suyun kaynama sıcaklığına karşılık olan buhar basıncı çıkartılarak bulunur:

$$p_2 = p - p_1 \quad (4.18)$$

Suyun ve ikinci bileşenin g_1 ve g_2 kütleleri tartılarak bulunur. Suyun mol ağırlığı M_1 bilindiğinden ikinci bileşenin mol ağırlığı olan M_2 (4.17) bağıntısından kolaylıkla hesaplanır. Böylece, su buharı ile damıtma yoluyla bir maddenin mol ağırlığı da bulunabilir.

Su buharı ile damıtmada damıtılan heterojen sistemdeki fazların oranı, damıtma sonucu ele geçen destilattaki fazların oranını etkilemez.

Suyun ve brombenzenin molekül ağırlıkları sırasıyla $M_1 = 18$ ve $M_2 = 157$ olduğuna göre, bu değerler (4.17) formülünde yerine konularak,

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2} = \frac{641 \cdot 18}{119 \cdot 157} = 0,6176 \Rightarrow \frac{61,76}{100}$$

bulunur.

ÇİZELGE - 22

Bazı organik maddelerin su buharı ile damıtılması

$$p = p_1 + p_2 = 760 \text{ mm Hg}$$

| Madde | Karışımın kaynama noktası (°C) | p_1 (mm Hg) (H_2O) | p_2 (mm Hg) (madde) | M_2 (g/mol) | Üründeki madde yüzdesi (%) |
|------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| Toluen | 83 | 410 | 350 | 93,1 | 85,4 |
| Klorbenzen | 90,3 | 530 | 230 | 112,5 | 71 |
| İyotbenzen | 98,2 | 712 | 48 | 204 | 43 |
| Anilin | 98,5 | 717 | 43 | 93 | 23 * |
| Brombenzen | 95,3 | 641 | 119 | 157 | 62 |

* Anilinin suda hafifçe çözünmesi ve bu nedenle buhar basıncının hafifçe azalması sonucunda üründeki oran deneysel olarak biraz daha düşük bulunur.

ÖRNEK : Atmosfer basıncının 745 mm Hg olduğu bir yerde 1 kg tolueni damıtmak için gerekli su buharının kütesini bulunuz. Suyun mol ağırlığı 18 g/mol ve toluenin mol ağırlığı 92,13 g/mol dür.

Çözüm : (Şekil - 43) deki grafikten suyun kısmi basıncı 415 mm Hg ve toluenin kısmi basıncı da 330 mm Hg olarak bulunur. Bu değerler (4.17) formülünde yerine konularak gerekli buharın kütesi,

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2}$$

$$\frac{g_1}{1000 \text{ g}} = \frac{(415 \text{ mm Hg}) (18 \text{ g/mol})}{(330 \text{ mm Hg}) (92,13 \text{ g/mol})}$$

$$g_1 = 245,7 \text{ g} \cong 0,25 \text{ kg}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Bir anilin örneği 98 °C de su buharı ile damıtılıyor. Damıtma sonucu elde edilen ürünün 42,1 g su ve 16,3 g anilin içerdiği saptanıyor. 98 °C de anilinin buhar basıncı 7,065 kPa ve suyun buhar basıncı da 94,260 kPa olduğuna göre anilinin mol ağırlığını bulunuz.

Çözüm : Verilen değerler (4.17) formülünde yerine konularak anilin molekül ağırlığı,

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2}$$

$$\frac{42,1 \text{ g}}{16,3 \text{ g}} = \frac{(94,260 \text{ kPa}) (18 \text{ g/mol})}{(7,065 \text{ kPa}) (M_2 \text{ g/mol})}$$

$$M_2 = 92,98 \text{ g/mol}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Su ile hiç karışmayan bir organik sıvı 751 mm Hg basınçta 80 °C de su buharı ile damıtılıyor. Elde edilen üründe % 71 oranında organik sıvı bulunduğuna göre bu organik maddenin mol ağırlığını bulunuz. Suyun 80 °C deki buhar basıncı 355 mm Hg dir.

Çözüm : Ürün % 71 oranında organik madde içerdiğinden 100 gramında 71 g organik madde ve 100 – 71 = 29 g su vardır. Verilen değerler (4.17) formülünde yerine konularak organik maddenin mol ağırlığı,

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2}$$

$$\frac{29 \text{ g}}{71 \text{ g}} = \frac{(355 \text{ mm Hg}) (18 \text{ g/mol})}{(751 - 355 \text{ mm Hg}) (M_2 \text{ g/mol})}$$

$$M_2 = 39,5 \text{ g/mol}$$

olarak bulunur.

100 °C de düşük bir buhar basıncına (< 5 – 1 mm Hg) sahip maddeler durumunda aşırı ısıtılmış buhar kullanılarak verim arttırılabilir. (4.17) denklemi göz önüne alındığında kaynama noktası yüksek olan bileşenin üründeki oranı suyunkine oranla buhar basıncı arttırılarak yükseltilebilir. Bunun için aşırı ısıtılmış veya yüksek basınçlı buhar kullanılır.

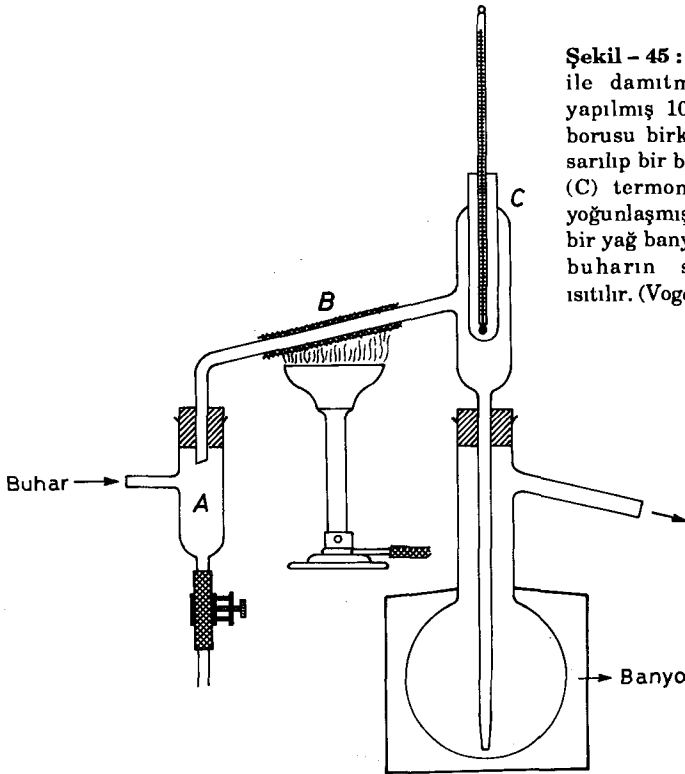
Benzaldehit 760 mm Hg basıncında 178 °C de kaynar. Su buharı ile damıtmada su - benzaldehit karışımı 97,9 °C de kaynar ($p_1 = 703,5$ mm Hg ve $p_2 = 56,5$ mm Hg) ve ürün % 32,1 oranında benzaldehit içerir. Buna karşılık damıtma 133 °C deki aşırı ısıtılmış su buharı ile yapılırsa bu sıcaklıkta $p_1 = 540$ mm Hg ve $p_2 = 220$ mm Hg olur ve (4.17) denkleminde,

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{540 \cdot 18}{220 \cdot 106} = 0,4168 \Rightarrow \frac{41,68}{100}$$

bulunur. Buna göre, $41,68 + 100 = 141,68$ g üründe 100 g benzaldehit bulunduğundan ürün,

$$\frac{100 \text{ g}}{141,68 \text{ g}} \cdot 100 = \% 70,58$$

oranında benzaldehit içerir.



ÇİZELGE - 23

Kaynama noktaları yüksek olan bazı maddelerin su buharı ile damıtılması

| Madde | Molekül ağırlığı (M_2) | K.N. (°C) | 100 °C de p_2 (mm Hg) | Üründeki oran (%) |
|---------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------|
| Karvon | 150 | 230 | 9 | 9,7 |
| Geraniol | 154 | 230 | 5 | 5,6 |
| Anethol | 148 | 235 | 8 | 7,1 |
| Eugenol | 164 | 250 | 2 | 1,7 |
| α - Santalol | 228 | 301 | < 1 | 0,5 |

4.9. EKSTRAKSİYON

Orantılı dağılım yasası

Birbirleri ile hiç karışmayan iki fazlı sıvı - sıvı sistemine bu sıvıların her ikisinde de çözünen üçüncü bir madde katılırsa bu madde birbiri ile karışmayan her iki fazda da çözünür. Çözünen maddenin bu sıvılardaki çözünürlüğüne ve çözünen miktarına bağımlı olmaksızın fazlar arasında dinamik bir denge kurulur. Birbirleriyle karışmayan iki sıvıdan oluşan bir sistemde üçüncü bir maddenin çözünmesine bu maddenin iki faz arasında dağılması adı verilir. Fazlar arasında dinamik denge kurulduğunda çözünen maddenin birinci sıvı fazdaki konsantrasyonu C_1 ve ikinci sıvı fazdaki konsantrasyonu da C_2 ise bunlar arasında,

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (4.19)$$

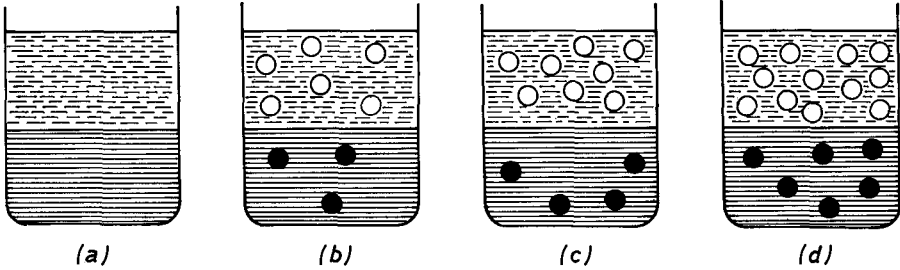
biçiminde sabit bir oran vardır. Burada, K = dağılım katsayısıdır. Konsantrasyonlar mol kesri, molarite, molalite veya başka bir birimden alınabilir. Bu oran mutlak konsantrasyonlara bağlı değildir ve çözeltiler ister derişik ister seyreltik olsunlar her iki fazdaki konsantrasyonlar arasında aynı oran bulunur. Buna karşılık bu oran sıcaklığa bağlı olarak değişir ve ancak belirli bir sıcaklık için belirlidir.

İlk kez Alman kimyacı Walther Nernst (1864 - 1941) tarafından ortaya konulan bu yasa *Nernst dağılım yasası* olarak adlandırılır. Buna göre, bir madde bir sistemdeki çeşitli fazlar içinde dağılmış olarak bulunuyorsa, bu sistemin dengede olabilmesi için maddenin bu fazlardaki konsantrasyonları arasında belirli sıcaklıkta belirli olan bir oran bulunmalıdır.

Nernst dağılım yasası aşağıda (Şekil – 46) da şematik olarak gösterilmiştir. Çözünen molekül sayıları konsantrasyonla orantılı olduğundan birinci ve ikinci fazlardaki konsantrasyonların oranı (b), (c) ve (d) durumları için,

$$K = \frac{6}{3} = \frac{8}{4} = \frac{12}{6} = 2 \quad (4.20)$$

dir. Buna göre, çözünen madde miktarı arttıkça K dağılım katsayısı yani fazlardaki konsantrasyonların oranı sabit kalmaktadır. Bu örnekte çözünen madde miktarı ne olursa olsun, ikinci fazdaki konsantrasyon daima birinci fazdaki konsantrasyonun iki katı olmaktadır.



Şekil - 46 : Nernst dağılım yasasının şematik olarak gösterilişi: (a) birbirleriyle karışmayan sıvı - sıvı sistemi; (b) üçüncü maddenin iki faz arasında seyreltik çözelti vererek çözünmesi; (c) ve (d) üçüncü maddenin fazlarda daha derişik çözeltiler vererek çözünmesi.

Çoğu durumda üçüncü madde fazlardan birinde daha fazla çözünür ve bundan yararlanılarak bir madde bir sıvı fazdan bir başka sıvı faza çekilebilir. Organik kimyada elde edilen maddeler buldukları sulu ortamdan eter fazına çekilerek ayrılır ve daha sonra eter uçurularak organik madde saf olarak elde edilir.

ÖRNEK : 25°C de iyodun sudaki çözünürlüğü 0,339 g/L ve karbon

tetraklorürdeki çözünürlüğü de 30,3 g/L dir. İyodun bu iki çözücü arasındaki dağılım katsayısını bulunuz.

Çözüm : İyodun birinci fazdaki konsantrasyonu $C_1 = 30,3$ g/L ve ikinci fazdaki konsantrasyonu da $C_2 = 0,339$ g/L olduğundan iki katmana ayrılmış $H_2O - CCl_4$ sistemine iyot katarak çalkalanırsa dağılım katsayısı,

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{İyodun } CCl_4 \text{ deki konsantrasyonu}}{\text{İyodun } H_2O \text{ daki konsantrasyonu}} =$$

$$= \frac{30,3}{0,339} = 89,38 \approx 89,4$$

olarak bulunur. Buna göre, iyot bu oranı sağlayacak biçimde iki çözücü arasında paylaşılır.

Ekstraksiyon

Bir maddenin farklı fazlardaki çözünürlük farklarına dayanılarak yapılan ayırma işlemine *ekstraksiyon* adı verilir. Maddelerin iki sıvı içindeki dağılım oranlarının farklı oluşundan yararlanılarak bir karışımın çözeltisinden istenilen madde ayrılabilir.

Homojen bir katı veya sıvı karışımda bulunan bileşenlerden birinin bu karışımdan uygun bir çözücü aracılığı ile çıkarılmasına *ekstraksiyon* adı verilir. Ekstraksiyon ile, istenilen madde bulunduğu fazdan daha çok çözünebileceği bir faza çekilir ve çözücü uçurularak saf olarak elde edilir. Genellikle, ekstraksiyon yöntemi çözeltide bulunan çözünmüş maddenin çözelti ile karışmayan fakat maddeyi çözen başka bir çözücü (örneğin eter, kloroform gibi organik maddeler) ile çalkalanarak çekilip alınmasına dayanır. Bir madde uygun bir sıvı çözücü ile bir sıvı fazdan veya bir katı fazdan ekstrakte edilebilir. Birincisine *sıvı - sıvı ekstraksiyonu* ve ikincisine de *sıvı - katı ekstraksiyonu* adı verilir.

Ekstraksiyon kesikli veya sürekli olarak yapılabilir. Ekstraksiyonun laboratuvarında ve endüstride geniş bir uygulama alanı vardır. Örneğin, bitkisel tohumlardan yağ elde edilmesi organik çözücülerle sürekli veya kesikli ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak yapılır.

Ekstraksiyon yönteminin üstünlükleri

1) Çözünenin dağılma katsayısı büyük olmasa bile, ardışık ekstraksiyonlar yapılarak çözültideki madde miktarı ihmal edilebilecek bir düzeye indirilebilir.

2) Ekstraksiyon işlemi iki türlü uygulanabilir. Birincisinde girişim yapan maddeler veya safsızlıklar ekstrakte edilir ve esas madde çözültide kalır. İkincisinde ise esas madde ekstrakte edilir ve safsızlıklar çözültide kalır. Hangi yolun izleneceği maddelerin cins ve özellikleri ile seçilecek çözücüye bağlıdır.

3) Ekstraksiyon yöntemleri bazı durumlarda birlikte çökme ve/veya sonradan çökme olaylarından kaçınmak için kullanılır.

4) Dağılma katsayısının büyük olduğu durumlarda çözünmüş maddenin konsantrasyonu çok küçük olsa da bu madde küçük hacimde ikinci bir çözücü içine ekstrakte edilebilir. Bu yöntem, özellikle organik ve biyokimyasal ayırmalarda eser madde analizleri için yaygın olarak kullanılır.

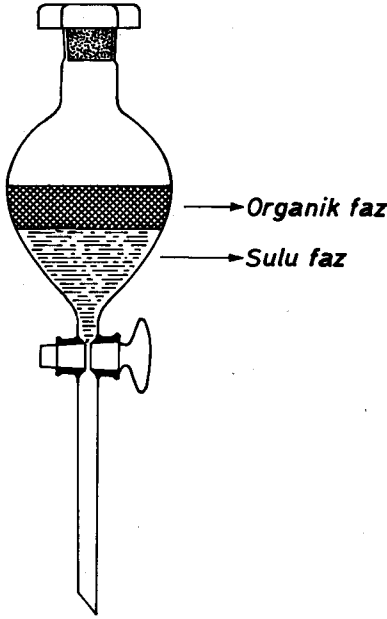
5) Ekstraksiyon yöntemleri, başka ayırma yöntemleri ile ayıramayan maddelerin ayrılmasına başarıyla uygulanır. Kupferron, 8 - oksikinolin, salisilaldoksim ve ditizon gibi kelat yapıcılarının metaller ile oluşturdukları kelatlar polar olmayan çözücüler ile ekstrakte edilerek metaller ayrılabilir.

6) Ekstraksiyon yöntemleri sürekli biçime getirilebilir. Sudan ağır veya hafif çözücüler ile sürekli ekstraksiyon yapabilen çeşitli araçlar geliştirilmiştir. Sürekli ekstraksiyon genellikle, çözücünün buharlaştırılıp yoğunlaştırılması sonucunda ekstrakte edilecek maddenin sürekli olarak taze çözücü ile karşılaşması üzerine temellenir. Karşı akımlı ekstraksiyon endüstride yaygın olarak kullanılır.

Ekstraksiyon düzenekleri

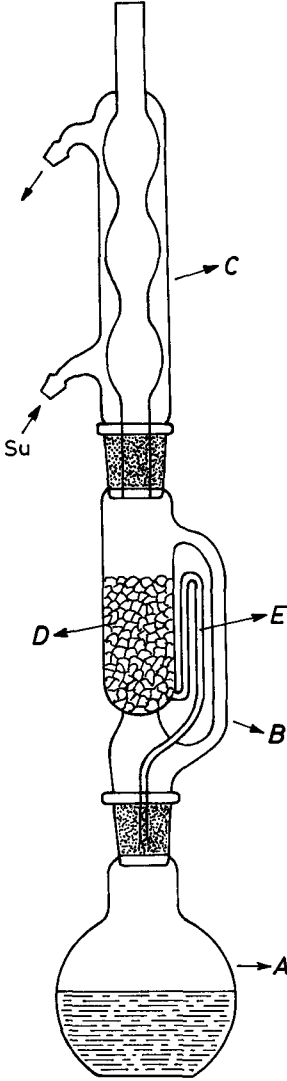
Laboratuvarda basit ekstraksiyon işlemleri bir ayırma hunisi yardımıyla ve elle çalkalayarak yapılır. (Şekil - 47). Çalkalama

sırasında oluşan emülsiyon fazlar arasındaki madde geçişini kolaylaştırır. Çalkalamadan sonra durulmaya bırakılan sistem ayırma hunisi içinde iki faza ayrılır. Huninin musluğu açılarak alttaki faz dikkatle başka bir kaba akıtılarak fazlar ayrılır. Ekstraksiyon orantılı dağılım yasasının bir uygulaması olduğundan iyi bir ayırma için bu işlemin bir çok kereler saf çözücü ile tekrarlanması gereklidir.



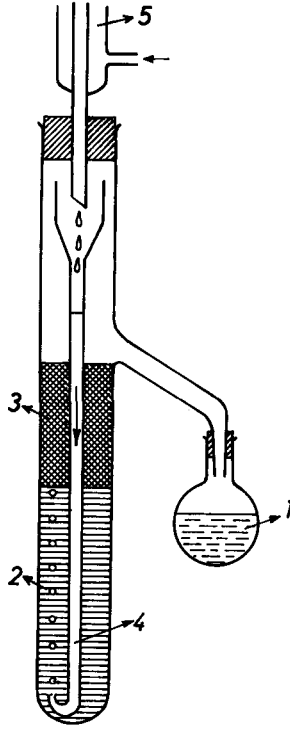
Şekil - 47 : Ayırma hunisi, çözeltilerde çözülmüş olarak bulunan maddelerin ekstraksiyonunda kullanılır. Çözelti üzerine bununla karışmayan çözücü katılır ve kapak kapatılarak iyice çalkalanır. İşlem sırasında meydana gelen basıncı gidermek için kapak sıkıca tutularak huni ters çevrilir ve musluk açılıp kapatılır. Daha sonra fazların ayrılması için bir süre kendi haline bırakılır. Alttaki faz musluk açılarak dikkatle başka bir kaba akıtılır.

Katı karışımlardan sıvılar ile ekstraksiyon için *Soxhlet aygıtı* kullanılır. (Şekil - 48). Soxhlet aygıtında katı faz sürekli olarak aynı çözücü ile ekstrakte edilir. Bunun için çözücü buharlaştırılır ve bir geri soğutucuda yoğunlaştırılarak katı fazın üzerine damlatılır. Katı faz üzerinde belirli bir düzeye kadar biriken çözücü buradan bir sifon yardımı ile ekstrakte olan madde ile birlikte kaynama balonuna geri döner. Balon sürekli ısıtıldığından katı üzerinden sürekli olarak saf çözücü geçirilerek ekstraksiyon sürdürülür.



Şekil - 48 : Soxhlet aygıtı sürekli çalışan ve katı maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan bir aygıttır. Ekstrakte edilecek katı karışım (D) ye ve saf çözücü de (A) balonuna konulur. Balon ısıtılır, (B) den geçen çözücü buharları (C) geri soğutucusunda yoğunlaşarak karışım üzerine akar. Çözücü (D) de belirli bir düzeye kadar birikince (E) sifonu yardımıyla tekrar balona döner. Balonda çözelti bulunmasına karşılık, daima saf çözücü buharlaşır ve (D) deki karışım sürekli olarak saf çözücü ile karşılaşır. (A) daki çözelti de sürekli olarak ekstrakte edilen madde yönünden zenginleşir.

Sürekli olarak sıvı - sıvı ekstraksiyonu için çeşitli aygıtlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri (Şekil - 49) da gösterilmiştir.



Şekil - 49 : Sürekli sıvı - sıvı ekstraksiyonu. Burada (2) sıvısı ekstrakte edilen ve (3) sıvısı da ekstrakte eden sıvıdır. (1) balonunda bulunan ekstrakte eden sıvı balonun ısıtılması sonucunda buharlaşır ve oluşan buharlar (5) geri soğutucusunda yoğunlaşarak (4) borusu ile ekstrakte edilen sıvının tabanına gider. Buradan damlacıklar biçiminde (2) katmanından geçerek (3) katmanına giderken ekstraksiyon işlemi yapar. Ekstrakte edici (3) sıvısı belirli bir düzeye ulaştınca (1) balonuna akar ve burada yeniden buharlaşır. Böylece, sürekli bir sıvı - sıvı ekstraksiyonu yapılabilir ve sonunda (1) balonunda ekstrakte edilen maddenin ekstrakte edici sıvıdaki çözeltisi kalır.

ÖRNEK : 100 mL suda 5 g potasyum iyodür ve 0,01 g iyot çözülmüş olarak bulunuyor. Potasyum iyodürün karbon sülfürde çözülmemediğini göz önüne alarak bu çözeltinin 25 mL karbon sülfürle çalkalanması durumunda iyodun ne kadarı sulu fazda kalır? (İyodun $H_2O - CS_2$ arasındaki dağılım katsayısı $K = 679$ dur).

Çözüm : Karbon sülfür fazına geçen iyot miktarı X g ise, ekstraksiyon sonucunda sulu fazda kalan miktar $(0,01 - X)$ g olur. Ekstraksiyondan sonra sudaki iyot konsantrasyonu $(0,01 - X)/100$ g/mL ve karbon sülfürdeki iyot konsantrasyonu da $X/25$ g/mL olur. Bu değerler orantılı dağılım yasasında yerine konulursa,

$$K = \frac{CS_2 \text{ deki iyot konsantrasyonu}}{H_2O \text{ daki iyot konsantrasyonu}} = \frac{\frac{X}{25}}{\frac{0,01 - X}{100}} = 679$$

olur ve buradan $X = 0,00994$ g bulunur. Buna göre, ekstraksiyon işlemi sonunda sulu fazda $0,01000 - 0,00994 = 0,00006$ g iyot kalır.

ÖRNEK : Bir organik maddenin g/L cinsinden sudaki çözünürlüğünün g/L cinsinden dietil eterdeki çözünürlüğüne oranı 0,61 dir. 0,55 L su ile 0,35 L dietil eter içeren iki fazlı bir sistemde 22,5 g madde karıştırılarak çalkalanmaktadır. Fazlar ayrıldıktan sonra her bir fazdaki madde miktarını gram cinsinden bulunuz.

Çözüm : Su fazında g_1 g madde varsa, dietil eter fazındaki madde miktarı $(22,5 - g_1)$ g dır. Su fazındaki madde konsantrasyonu $C_1 = g_1/0,55$ g/L ve dietil eter fazındaki madde konsantrasyonu da $C_2 = g_2/0,35 = (22,5 - g_1)/0,35$ g/L dir. Bu değerler orantılı dağılım yasasında yerine konularak,

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\frac{g_1}{0,55}}{\frac{22,5 - g_1}{0,35}} = 0,61$$

yazılır ve buradan $g_1 = 11,01$ g olarak bulunur. Buna göre, dietil eter fazındaki madde miktarı da,

$$g_2 = 22,5 - g_1 = 22,50 - 11,01 = 11,49 \text{ g}$$

olarak bulunur.

Ardışık ekstraksiyon

Aynı miktardaki çözücünün birden kullanılarak yapılan ekstraksiyona göre, çözücünün azar azar kullanılmasıyla ardarda tekrarlanan ekstraksiyonların daha verimli olduğu bilinmektedir. Örneğin, 1000 mL çözücü ile her seferinde 200 mL kullanılarak yapılan 5 ayrı ekstraksiyonun verimi, her keresinde 500 mL kullanılarak yapılan 2 ayrı ekstraksiyonun veriminden daha fazladır.

v_1 mL sulu çözeltide w_0 g çözülmüş madde bulunsun. Bu çözeltiliyi su ile karışmayan organik bir çözücünün v_2 mL lik taze porsiyonları ile ekstrakte edelim. Birinci ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan madde miktarı w_1 g ise, sulu fazdaki konsantrasyon w_1 / v_1 g/mL ve organik fazdaki konsantrasyon da $(w_0 - w_1) / v_2$ g/mL olur. Dağılım katsayısı,

$$K = \frac{w_1 / v_1}{(w_0 - w_1) / v_2} \quad (4.21)$$

yazılır ve buradan,

$$w_1 = w_0 \frac{K v_1}{K v_1 + K v_2} \quad (4.22)$$

bulunur. İkincisi ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan madde miktarı w_2 g ise dağılım katsayısı,

$$K = \frac{w_2 / v_1}{(w_1 - w_2) / v_2} \quad (4.23)$$

yazılır ve buradan,

$$w_2 = w_1 \frac{K v_1}{K v_1 + v_2} = w_0 \left(\frac{K v_1}{K v_1 + v_2} \right)^2 \quad (4.24)$$

bulunur. Benzer biçimde, n ekstraksiyondan sonra sulu çözeltilde kalan madde miktarı,

$$w_n = w_0 \left(\frac{K v_1}{K v_1 + v_2} \right)^n \quad (4.25)$$

olur. w_n değerinin, yani sulu çözeltilde kalan madde miktarının olanak oranında küçük olması için n büyük ve v_2 küçük olmalıdır. Buna göre, iyi bir ekstraksiyon için çözücü olanak oranında küçük bölümlere ayrılarak ardarda çok sayıda ekstraksiyon yapılmalıdır.

ÖRNEK : Bromun su ile karbon tetraklorür arasındaki dağılım oranı 25 °C de 1/29 dur. 0,200 g brom içeren 100 mL sulu çözelti birbiri ardına üç kez 20 şer mL karbon tetraklorür ile çalkalanırsa sulu fazda ne kadar brom kalır?

| | |
|--|-------------------|
| Çözüm : Sulu çözeltilerin hacmi | = $v_1 = 100$ mL |
| CCl_4 ün hacmi | = $v_2 = 20$ mL |
| Sulu çözeltildeki brom miktarı | = $w_0 = 0,200$ g |
| Ekstraksiyon sayısı | = $n = 3$ |
| ve Dağılım katsayısı | = $K = 1/29$ |

dur. Bu değerler (4.25) de yerine konularak üçüncü ekstraksiyon sonunda sulu çözeltide kalan brom miktarı,

$$w_3 = w_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^3 = 0,200 \text{ g} \left(\frac{1/29.100}{1/29.100 + 20} \right)^3 \\ = 0,0006195 \text{ g}$$

bulunur.

ÖRNEK : 15 °C de 100 mL suda çözünmüş olarak bulunan 4,0 g n-bütirik asit 100 mL benzen ile ekstrakte ediliyor. Ekstraksiyonun bir kerede ve benzenin üç eşit bölüme ayrılarak üç kerede yapılması durumunda benzene geçen bütirik asit miktarını bulunuz. (Benzen - su için $K = 3$ veya su - benzen için $K = 1/3$).

Çözüm : 100 mL benzenin tümünün kullanılmasıyla ekstraksiyonun bir kerede yapılması durumunda sulu çözeltide kalan madde miktarı,

$$w_n = 4 \left(\frac{1/3 \cdot 100}{1/3 \cdot 100 + 100} \right) = 1,0 \text{ g}$$

dır. Buna göre, $4,0 - 1,0 = 3,0$ g madde ekstrakte edilmiştir ve ekstraksiyon oranı % 75 dir.

Ekstraksiyonun 100 mL benzenin üç eşit bölüme ayrılarak üç kerede yapılması durumunda sulu çözeltide kalan madde miktarı,

$$w_n = 4 \left(\frac{1/3 \cdot 100}{1/3 \cdot 100 + 33,3} \right)^3 = 0,5 \text{ g}$$

dır. Buna göre, $4,0 - 0,5 = 3,5$ g madde ekstrakte edilmiştir ve ekstraksiyon oranı % 87,5 dur.

Her iki işlemde de toplam çözücü miktarı aynı olmakla birlikte ikinci durumda çok daha fazla miktarda madde ekstrakte edilmiştir.

Katı durumdan ekstraksiyon

Çözünürlükleri farklı olan katılardan oluşmuş karışımlar bunlardan bir veya birkaçını çözen uygun bir çözücü kullanılarak ekstraksiyon yoluyla ayrılabilirler. Kimyasal reaksiyon yoluyla fraksiyonlu çözünme

çeşitli analizlerde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal bir reaksiyonun bulunmadığı durumu göz önüne alalım. Analitik kimyada alkali metallerin veya toprak alkali metallerin birbirlerinden ayrılması ekstraksiyon yoluyla yapılır. Çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılması sonucu ele geçen katı bileşik karışımı bir organik çözücü ile ekstrakte edilir. Bir veya birkaç bileşik çözünür ve ötekiler çözünmeden kalır. Aşağıdaki ayırmalar bu yolla yapılır.

1) Alkali perkloratlar : Sodyum perklorat (NaClO_4), n - butanol de veya n - butanol ile etil asetat karışımında çözünür, buna karşılık potasyum perklorat (KClO_4) çözünmez. Ortamda lityum ve magnezyum perkloratlar varsa bunlar sodyum perklorat ile birlikte çözünür, rubidyum, sezyum ve amonyum perkloratlar ise potasyum perklorat ile birlikte çözünmeden kalırlar.

2) Alkali heksakloroplatinatlar : Lityum ve sodyum heksakloroplatinat (IV) ($\text{Li}_2 \text{PtCl}_6$ ve $\text{Na}_2 \text{PtCl}_6$) % 80 lik etanolde çözünürler. Buna karşılık, potasyum, rubidyum, sezyum ve amonyum heksakloroplatinatlar çözünmeden kalırlar.

3) Alkali klorürler : Lityum klorür (LiCl) dioksan veya piridinde çözünür, öteki alkali klorürler bu çözücülerde çözünmezler.

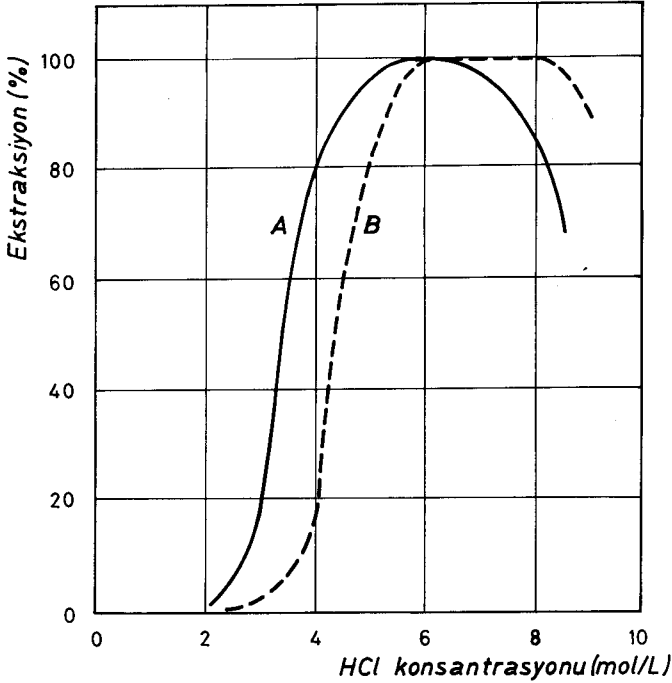
4) Toprak alkali klorürleri : Kalsiyum klorür (CaCl_2) eşit hacimde etanol ile dietil eter karışımında çözünür, buna karşılık stronsiyum ve baryum klorürler çözünmezler.

Eter ile ekstraksiyon (Metal klorürleri)

Klorür asitli çözeltide demir(III) ve öteki metallerin klorürleri biçiminde dietil eter ile ekstraksiyonu 1892 yılında bulunmuştur. Oluşan kovalent nitelikteki klorürler klorür asidi ile kompleks oluştururlar ve bu kompleksler dietil eterde çözünürler. Demir(III) klorür kovalent yapıdır ve HFeCl_4 biçiminde ekstrakte edilir. Ekstrakte edilebilirlik klorür asidi konsantrasyonuna bağlıdır ve demir(III) için optimum konsantrasyon 6 M dolayındadır. Bu koşullarda, eşit hacimde eter ile yapılan tek bir ekstraksiyonda sulu çözeltideki demirin % 99 u alınabilir.

İzopropil eter metal klorürlerinin ekstraksiyonunda dietil eterden daha iyidir. Demir(III) ün ekstraksiyonu için daha yüksek asit konsantrasyonu gerekmesine karşın daha geniş bir asitlik aralığında ekstraksiyon yapılabilir. İzopropil eter daha az uçucu olduğundan tutuşma tehlikesi daha azdır. Ayrıca, su ile izopropil eter birbirlerinde daha az çözündüklerinden ekstraksiyon yoluyla ayırmalar daha keskindir.

Nitrat asitli ortamda uranyum nitrat eterle ekstrakte edilerek kurşun ve toryumdan ayrılabilir. Altın klorür amil asetat ile ekstrakte edilir.



Şekil - 50 : Demir(III) klorürün ekstraksiyonu. (A) eğrisi dietil eter ile yapılan ekstraksiyonu göstermektedir. 3 M den küçük ve 9 M dan büyük HCl konsantrasyonları için ekstrakte edilebilen miktar çok düşüktür. (B) eğrisi izopropil eter ile yapılan ekstraksiyonu göstermektedir. (Ayres, 180).

ÇİZELGE - 24

Klorürlerin 6 M HCl çözeltisinde dietil eter ile ekstrakte edilebilirlikleri

| Ekstraksiyon (%) | Elementler |
|------------------|--|
| 90 - 100 | Fe(III) : % 99 ; Sb(V) : % 99 ; Ga(III) : % 97; Tl(III) : % 95 ; Au(III) : % 95 |
| 10 - 90 | Mo(VI) : % 80 - 90 ; As(III) : % 80 ; Ge(IV): 40 - 60 ; Te(IV) : % 35 ; Sn(II) : % 15 - 30 ; Sn(IV) : % 17 |
| 1 - 10 | Ir(IV) : % 5 ; Sb(III) : % 3 |
| < 1 > 0 | As(V), Cu(II), In(III), Hg(II), Pt(IV), V(IV), V(V), Zn(II) |
| 0 | Öteki klorürler |

4.10. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Santrifüjleme

- 4.1. Bir santrifüjün dakikadaki dönme sayısı 2850 ve santrifüj tüpünün dönme eksenine uzaklığı 9,6 cm olduğuna göre çözeltideki bir parçacık üzerine etkiyen çöktürme kuvveti yerçekimi kuvvetinin kaç katıdır? ($g = 981 \text{ cm/s}^2$).
(Yanıt: $F = 871,66 \text{ G}$)

Damıtma

- 4.2. Normal basınçta toluen - su karışımı $83 \text{ }^\circ\text{C}$ de kaynar. Bu sıcaklıkta toluenin buhar basıncı 350 mm Hg olduğuna göre elde edilen damıtma ürünündeki toluen yüzdesini bulunuz. (Toluen = 93,1 ; $\text{H}_2\text{O} = 18$).
(Yanıt: % 81,53 toluen)
- 4.3. İyotbenzen ile su karışımının kaynama noktası $98,2 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. Bu sıcaklıkta iyotbenzenin kısmi basıncı 48 mm Hg olduğuna göre damıtma sonucu elde edilen sıvı ürünündeki iyotbenzen yüzdesini bulunuz. (İyotbenzenin mol ağırlığı = 204).
(Yanıt: % 43,31 iyotbenzen)

Ekstraksiyon

- 4.4. *Belirli bir sıcaklıkta 250 mL sinde 0,013 g iyot bulunan sulu çözelti ile 100 mL sinde 0,440 g iyot bulunan karbon tetraklorürlü çözelti dengededir. Bu sıcaklıkta iyodun karbon tetraklorürdeki çözünürlüğü 29,0 g/L olduğuna göre sudaki çözünürlüğü ne kadardır?*
(Yanıt: 0,3428 g/L)
- 4.5. *Bir organik maddenin su ve eter arasındaki dağılma oranı K (su / eter) = 0,200 dür. 100 mL sinde 1,000 g madde içeren çözelti ardarda 5 kez su ile doyurulmuş 30 mL eter ile çalkalanıyor.*
(a) *Sulu fazdan alınan madde miktarı ne kadardır?*
(b) *Bir kerede 100 mL eter kullanılırsa bu miktar ne kadar olur?*
(Yanıt: (a) 0,9898 g ; (b) 0,8333 g)
- 4.6. *Potasyum iyodür içeren 250 mL sulu çözeltide 1,825 g elementel iyot çözünmüş olarak bulunmaktadır. Bu çözelti ardışık olarak 4 kez 50 şer mL karbon sülfür ile ekstrakte ediliyor. İşlem sonunda sulu fazda kalan iyot miktarı ne kadardır? [$K = (Su / CS_2) = 1 / 679$].*
(Yanıt: $5,2 \cdot 10^{-9}$ g).
- 4.7. *100 mL sinde 2 g iyot bulunan bir çözelti iki kez 20 mL karbontetraklorür ile ekstrakte ediliyor. Sulu fazda ne kadar madde kalır, organik faza ne kadar madde geçer? Bu işlem sonunda iyodun yüzde kaç organik faz tarafından ekstrakte edilir? [$K (su / CCl_4) = 1 / 89$].*
(Yanıt: $5,6 \cdot 10^{-3}$ g kalır ; 1,9943 g geçer ; % 99,7)
- 4.8. *5 g bütirik asidin 50 mL sudaki çözeltisi, 3 defa 40 ar mL benzen ile ekstrakte ediliyor. Bu ekstraksiyon işlemi sonunda organik faza geçen madde miktarı ne kadardır? [$K (benzen / su) = 3$].*
(Yanıt: 4,8728 g)
- 4.9. *100 mL sinde 20 mg iyot bulunan bir sulu çözelti 2 kez 50 şer mL kloroform ile ekstre ediliyor. İşlem sonunda kloroforma geçen iyot miktarını hesaplayınız. [$K (kloroform / su) = 89$].*
(Yanıt: 19,99 mg)

4.10. *Bir organik asidin 1,4 gramın 100 mL sudaki çözeltisi 50 mL kloroform ile 2 kez ekstrakte ediliyor. Kloroform fazına geçen madde miktarı ne kadardır? [K (kloroform / su) = 10].*

(Yanıt : 1,3611 g)

4.11. *4 g bütirik asidin 100 mL sudaki çözeltisi 100 mL benzen ile ekstrakte edildiğinde sulu fazda ne kadar madde kalır? [K(su / benzen) = 1/3].*

(Yanıt : 1,0000 g)

KÜTLELERİN ETKİMESİ YASASI

5.1. KÜTLELERİN ETKİMESİ YASASI

Kimyasal dengelerin konumu *kütlelerin etkimesi yasası* ile belirlidir. Bu yasa ilk kez 1867 yılında Norveçli P. Waage ve C.M. Guldberg tarafından ifade edilmiştir. Yasayı açıklamak için,



reaksiyonunu göz önüne alalım. Burada, A ile B reaksiyona giren ve C ile D de reaksiyon sonucu oluşan maddelerdir. Reaksiyonun soldan sağa doğru olan hızını R_1 ve sağdan sola doğru olan hızını da R_2 ile gösterelim.* R_1 hızı A ve B bileşenlerinin molar konsantrasyonları ile doğru orantılıdır.**

$$R_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (5.2)$$

* Reaksiyon hızı bir zaman birimi içinde reaksiyona giren madde miktarı olarak tanımlanır.

** Köşeli parantezler maddelerin molar konsantrasyonlarını gösterir.

Benzer biçimde, R_2 hızı da C ve D bileşenlerinin molar konsantrasyonları ile doğru orantılıdır:

$$R_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (5.3)$$

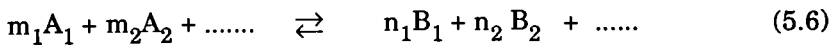
Burada, k_1 ve k_2 orantı katsayılarıdır. Reaksiyonun başlangıcında ortamda yalnız A ile B bileşenleri vardır ve C ile D bileşenlerinin konsantrasyonları sıfırdır. Zamanla reaksiyonun yürümesi sonucunda A ve B bileşenleri birbirleri ile reaksiyona girerek C ve D ürünlerini oluştururlar. Bunun sonucunda A ve B bileşenlerinin molar konsantrasyonları gitgide azalırken C ve D ürünlerinin konsantrasyonları da gitgide artar. Böylece R_1 hızı zamanla azalırken R_2 hızı artar. Belirli bir andan sonra bir zaman biriminde A ve B den değişen miktar kadar C ve D den yeniden A ve B oluşmaya başlar. Bu duruma *denge durumu* adı verilir. Denge durumuna ulaşmış bir kimyasal reaksiyonda ortamda bulunan bileşenlerin konsantrasyonları değişmemekle birlikte, reaksiyon sürekli olarak eşit hızla her iki yöne doğru sürmektedir. Bu tür dengelere *dinamik denge* adı verilir. Buna göre, denge durumunda $R_1 = R_2$ olduğundan yukardaki değerleri burada yerine koyarsak,

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (5.4)$$

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (5.5)$$

olur. Burada K ya *denge sabiti* adı verilir. K sabiti yalnız sıcaklığa bağlı olup belirli bir sıcaklıkta belirlidir. Buna göre, bir kimyasal reaksiyonun dengeye ulaşması durumunda, reaksiyon sonucu oluşan maddelerin konsantrasyonlarının çarpımının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarının çarpımına oranı belirli bir sıcaklıkta sabittir.

Çok sayıda bileşenin katıldığı ve aynı türden birden fazla molekülün reaksiyona girdiği,



biçimindeki bir kimyasal denge için kütlelerin etkimesi yasası,

$$K = \frac{[B_1]^{n_1} \cdot [B_2]^{n_2} \dots}{[A_1]^{m_1} \cdot [A_2]^{m_2} \dots} \quad (5.7)$$

biçiminde yazılır. Buna göre, reaksiyona giren aynı türden moleküllerin sayısı bunların konsantrasyonlarına üs olarak verilir.

Gazların molar konsantrasyonları küçük olduğundan gazlarla ilişkili dengelerde kütlelerin etkimesi yasası uygulanırken konsantrasyonlar yerine kısmi basınçlar alınır. Kısmi basınçlara göre ifade edilen denge sabiti K_p biçiminde gösterilir. Yukardaki dengedeki bileşenlerin tümünün gaz olması durumunda denge sabiti ifadesi kısmi basınçlara göre,

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{n_1} \cdot P_{B_2}^{n_2} \dots}{P_{A_1}^{m_1} \cdot P_{A_2}^{m_2} \dots} \quad (5.8)$$

biçiminde yazılır. Burada, K_p kısmi basınçlara göre ifade edilen denge sabitidir ve konsantrasyon birimlerine göre ifade edilen denge sabiti K_c ile atmosfer birimine göre ifade edilen K_p denge sabiti arasında,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (5.9)$$

bağıntısı vardır. Burada, R = genel gaz sabiti ($0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T = mutlak sıcaklık (K) ve Δn = denge durumunda reaksiyon ürünlerinin mol sayıları toplamı ile reaksiyona giren bileşenlerin mol sayıları toplamı arasındaki farktır:

$$\Delta n = (n_1 + n_2 + \dots) - (m_1 + m_2 + \dots) \quad (5.10)$$

Reaksiyon sırasında mol sayısının artması durumunda $\Delta n > 0$ azalması durumunda da $\Delta n < 0$ olur. Mol sayısının değişmemesi durumunda $\Delta n = 0$ dır ve bu durumda $K_p = K_c$ olur.

Dengenin konumu

Kimyasal dengenin konumu, sıcaklık, basınç ve bileşenlerin konsantrasyonlarına bağlıdır. Dengedeki bir sistemde bu üç etkenden birini değiştirmekle dengeye istenilen yönde yer değiştirebilir. Bu durumda

dengedeki reaksiyon istenilen yöne doğru yürür ve yeni bir denge oluşur. Kimyasal dengenin yer değiştirmesinde genel kural Le Chatelier ilkesidir.

Le Chatelier ilkesi (1884) : Dengede bulunan bir sisteme bir dış etki yapılırsa, sistem bu dış etkiyi azaltacak veya yok edecek biçimde davranır.

Konsantrasyon, basınç ve sıcaklığın dengenin konumu üzerine olan etkilerini Le Chatelier ilkesinin ışığında kısaca gözden geçirelim.

1. Konsantrasyon etkisi : Dengede bulunan bir sistemde bileşenlerden birinin konsantrasyonu (veya kısmi basıncı) arttırılırsa denge bu etkiyi azaltacak yönde yer değiştirir. Reaksiyon ürünlerinden birinin konsantrasyonu arttırılacak olursa denge sabiti ifadesindeki kesrin payı büyür. Bu durum K denge sabitinin büyümesine neden olur. Oysa denge sabitinin değeri sabit kalmak zorundadır. Bu ancak kesrin payının değerinin küçülüp paydasının değerinin büyümesi sonucunda sağlanabilir. Bunun için reaksiyon ürünleri birbirleri ile reaksiyona girerek reaksiyon bileşenlerini oluştururlar yani reaksiyon sağdan sola doğru yürür. Aynı durum reaksiyona giren bileşenlerin bir veya bir kaçının konsantrasyonunun arttırılması durumunda da geçerlidir. Bu kez dengenin korunabilmesi için reaksiyon soldan sağa doğru yürür yani reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonları artar.

2. Basınç etkisi : Basıncın arttırılması dengeyi molekül sayısının azalması yönünde değiştirir. Başka bir deyimle, dengedeki bir sistemin basıncı arttırılırsa reaksiyon hacim azalması olan yönde yürür. (Le Chatelier, 1886). Basıncın denge üzerine etkisi reaksiyon bileşenlerinden bir veya bir kaçının gaz olması durumunda ortaya çıkar. Analitik kimyanın kapsamına giren reaksiyonların çok büyük bir çoğunluğu çözeltilerde yürüyen reaksiyonlar olduklarından bunların üzerine basıncın etkisi söz konusu değildir.

3. Sıcaklık etkisi : Sıcaklığın arttırılması dengeyi ısı alınan yönde değiştirir. (Van't Hoff, 1884). Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.11)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Burada, ΔH° = standart entalpi değişmesi yani reaksiyonun ısıl sonucudur. Bu diferansiyel denklem düzenlenip integre edilirse,

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (5.12)$$

olur ve buradan,

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5.13)$$

ve 10 tabanına göre logaritmaya geçilerek,

$$\log K = \frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5.14)$$

bulunur. Bu bir doğru denklemdir ve ordinata $Y = \log K$ ve apsise $X = 1/T$ konularak çizilen doğrunun eğimi $m = \Delta H^\circ / 2,303 R$ dir. Buradan reaksiyon ısısı bulunabilir. Bir reaksiyonun T_1 sıcaklığındaki denge sabiti K_1 ve T_2 sıcaklığındaki denge sabiti de K_2 ise, yukardaki diferansiyel denklemin sınırlı integrali alınarak,

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (5.15)$$

ve buradan,

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad (5.16)$$

bulunur. Bu formül yardımıyla belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti bilindiğinde başka bir sıcaklıktaki denge sabiti hesaplanabilir.

4. Katalizörlerin etkisi : Bir reaksiyonun dengeye varma hızını arttıran fakat dengenin konumu üzerine etkili olmayan maddelere *katalizör* ve bu olaya da *kataliz* adı verilir. Buna göre, dengenin konumuna ilişkin hesaplamalarda katalizörler göz önüne alınmaz.

ÖRNEK : *Amonyak sentezine ilişkin, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + Q$ dengesini göz önüne alarak, dengedeki amonyak oranını arttırmak için denge etkenlerini ne yönde değiştirmek gerektiğini tartışınız.*

Çözüm : (a) Oluşan amonyağın ortamdaki alınması amonyak konsantrasyonunu azaltacağından dengenin konumu bunu arttıracak yönde değişir yani reaksiyon sağa doğru ilerler.

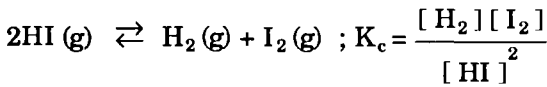
(b) Reaksiyonda sağa doğru hacim azalması olduğundan (1 + 3 = 4 hacim gazdan 2 hacim amonyak oluşmaktadır) basıncın artırılması sonucunda dengedeki amonyak oranı da artar.

(c) Sağa doğru olan reaksiyon eksotermik (ısı verici) ve sola doğru olan reaksiyon da endotermik (ısı alıcı) olduğundan sıcaklığın artırılması reaksiyonu sol yana çevirir Buna göre, amonyak oranını arttırmak için sıcaklığın düşürülmesi gerekir.

(d) Uygulamada bu kurallara uyulur. Amonyak sentezi yüksek basınç altında yapılır ve oluşan amonyak suda bol çözünmesinden yararlanılarak ortamdaki alınır. Amonyak oranını arttırmak için düşük sıcaklıkta çalışmak gereklidir, fakat düşük sıcaklıklarda azot ve hidrojen gazları birbirleri ile reaksiyona girmediklerinden orta sıcaklıklarda çalışılır ve dengeye ulaşma hızını arttırmak için katalizör kullanılır.

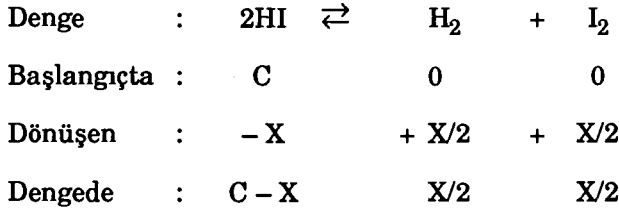
ÖRNEK : *2,00 mol HI içeren 1,00 litrelik bir kapalı balon 628 °C ye ısıtılıyor. Denge reaksiyonu, $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ ve denge sabiti de $3,80 \cdot 10^{-2}$ olduğuna göre bu koşullar altında denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz.*

Çözüm : Reaksiyon dengesi,



dir. Başlangıçtaki HI konsantrasyonu $C = 2,00/1,00 = 2,00$ mol/L dir. Dengeye ulaşıldığında disosiyasyon olan (ayrışan) HI konsantrasyonu = X mol/L olarak alınırsa, iki mol HI nin disosiyasyonu sonucunda bir mol

H_2 ve bir mol I_2 oluştuğundan denge karışımında $[H_2] = [I_2] = X/2$ mol/L olur. Bu durumu aşağıdaki biçimde şematik olarak gösterebiliriz:



Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$\frac{(X/2)(X/2)}{(2,00 - X)^2} = 3,80 \cdot 10^{-2}$$

olur. Burada her iki yanın kare kökü alınarak,

$$\frac{(X/2)}{(2,00 - X)} = \sqrt{3,80 \cdot 10^{-2}} = 0,195$$

ve buradan $X = 0,56$ mol/L bulunur. Buna göre, denge durumunda ortamdaki konsantrasyonlar,

$$[HI] = 2,00 - 0,56 = 1,44 \text{ mol/L}$$

ve $[H_2] = [I_2] = 0,28 \text{ mol/L}$

bulunur.

Disosiyasyon derecesi, disosiyeye olmuş molekül sayısının toplam molekül sayısına oranı olduğundan,

$$\text{Disosiyasyon yüzdesi} = (X/C) \cdot 100 = (0,56/2,00) \cdot 100 = \% 28,00$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 1483 °C de 1,0 mol Br_2 gazı içeren 1,0 litrelik bir balonda bromun % 1 oranında disosiyeye olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıktaki denge sabitini hesaplayınız.

Çözüm : Reaksiyon dengesi, $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$ ve $K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$ dir.

Başlangıçta $[Br_2] = 1,0$ mol/L ve $[Br] = 0$ dır. Disosiyeye olan Br_2 miktarı $(1,0) \cdot (0,01) = 0,01$ mol/L olduğuna göre denge durumunda $[Br_2] =$

1,00 – 0,01 = 0,99 mol/L olur. Bir Br₂ molekülünden disosiyasyon sonucu 2 Br atomu oluştuğuna göre, [Br] = 2(0,01) = 0,02 mol/L dir. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_c = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{0,99} = 4 \cdot 10^{-4}$$

bulunur.

ÖRNEK : 2,5 mol COBr₂ , 2,00 litrelik bir balona konularak 73 °C ye ısıtılıyor. Oluşan dengenin, COBr₂ (g) \rightleftharpoons CO (g) + Br₂ (g) ve bu koşullardaki denge sabitinin de K_c = 0,190 olduğunu göz önüne alarak denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz. Denge bulunan bu sisteme 2,00 mol CO katılıyor. Yeni oluşan denge karışımında her bir türün konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : Başlangıç konsantrasyonları:

$$[\text{COBr}_2] = \frac{2,50 \text{ mol}}{2,00 \text{ litre}} = 1,25 \text{ mol/L}$$

ve [CO] = [Br₂] = 0 mol/L

dir. COBr₂ nin mol/L cinsinden disosiyeye olan miktarı X ise, denge durumuna:

$$[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = X \text{ mol/L}$$

ve [COBr₂] = (1,25 – X) mol/L

dir. Buna göre,

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{(X)(X)}{1,25 - X} = 0,190$$

yazılır ve buradan X = 0,40 mol/L bulunur. Denge konsantrasyonları ise,

$$[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,40 \text{ mol/L}$$

ve [COBr₂] = 1,25 – 0,40 = 0,85 mol/L

olur. Disosiyasyon yüzdesi de,

$$\frac{\text{Toplam } [\text{COBr}_2] - \text{Dengedeki } [\text{COBr}_2]}{\text{Toplam } [\text{COBr}_2]} \cdot 100 =$$

$$= \frac{1,25 - 0,85}{1,25} \cdot 100 = \% 32,00$$

olarak bulunur.

Ortama karbon monoksit katıldığı zaman Le Chatelier ilkesine göre daha fazla $[\text{COBr}_2]$ oluşacak ve bunun sonucu olarak Br_2 konsantrasyonu azalacaktır.

Karbon monoksit ile reaksiyon sonucu azalan Br_2 konsantrasyonunu X ile gösterirsek, yeni kurulan dengede,

$$[\text{Br}_2] = (0,40 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}] = (0,40 - X) \text{ mol/L} + \text{Katılanın konsantrasyonu}$$

$$= (0,40 - X) \text{ mol/L} + \frac{2,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ litre}} =$$

$$= (0,40 + 1,00 - X) \text{ mol/L} \cong (1,40 - X) \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{COBr}_2] = \text{Denge konsantrasyonu} + \text{Artan konsantrasyon}$$

$$= (0,85 + X) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K_c = 0,190 = \frac{(0,40 - X)(1,40 - X)}{0,85 + X}$$

olur ve buradan $X = 0,23 \text{ mol/L}$ bulunur. Buna göre:

$$[\text{Br}_2] = 0,40 - 0,23 = 0,17 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}] = 1,40 - 0,23 = 0,17 \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{COBr}_2] = 0,85 + 0,23 = 1,08 \text{ mol/L}$$

bulunur.

ÖRNEK: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ dengesinin kurulduğu bir sistemde 1000 K de $[\text{NO}] = 1,00 \text{ mol/L}$ ve $[\text{O}_2] = 0,50 \text{ mol/L}$ olarak

bulunmuştur. Bu sıcaklıktaki denge sabiti $K_c = 1,20$ olduğuna göre, (a) dengedeki NO_2 konsantrasyonunu ve (b) NO_2 ye dönüşen NO yüzdesini bulunuz.

Çözüm : (a) Verilen dengeye ilişkin denge sabiti ifadesi yazılıp burada $[NO] = 1,00$ mol/L ve $[O_2] = 0,50$ mol/L değerleri yerine konulursa,

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 [O_2]} = \frac{[NO_2]^2}{(1,00)^2 (0,50)} = 1,20$$

olur ve buradan $[NO_2] = 0,77$ mol/L bulunur.

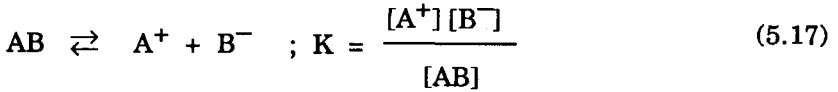
(b) Dengede bulunan 0,77 mol/L NO_2 , 0,77 mol/L NO dan oluşmuştur. Buna göre, NO nun başlangıç konsantrasyonu $1,00 + 0,77 = 1,77$ mol/L dir. Buradan NO_2 ye dönüşen NO yüzdesi,

$$\frac{0,77}{1,77} \cdot 100 = \% 43,50$$

bulunur.

5.2. ZAYIF ELEKTROLİTLERİN İYONLAŞMASI

Zayıf elektrolitler suda çözündüklerinde zayıflıkları oranında az veya çok iyonlarına ayrılırlar, yani *disosiyasyon* olurlar. Kuvvetli elektrolitler ise hemen hemen tümüyle iyonlarına ayrılırlar. Başka bir deyimle, kuvvetli elektrolitler durumunda disosiyasyon tamdır ve disosiyasyon dengesi bütünüyle sağ yanın lehinedir. Zayıf bir AB elektroliti için sulu çözeltide,



dengesi vardır. Burada, AB disosiyasyon olmamış molekülü, A^+ ve B^- de disosiyasyon sonucu oluşan iyonları gösterir. Disosiyasyon dengesine ilişkin K denge sabitine elektrolitin *disosiyasyon sabiti* veya *iyonlaşma sabiti* adı verilir. Zayıf elektrolitin zayıf asit veya baz olması durumunda denge sabiti *asit sabiti* veya *baz sabiti* adını alır.

Disosiyasyon derecesi

Disosiyasyon olmuş molekül sayısının toplam molekül sayısına oranına *disosiyasyon derecesi* adı verilir ve α ile gösterilir. 100. α ya *disosiyasyon yüzdesi* adı verilir. Disosiyasyon konsantrasyonunun azalması ile birlikte artar. Aynı maddenin farklı iki konsantrasyondaki disosiyasyon dereceleri arasındaki oran, konsantrasyonların kare kökü ile ters oranlıdır. C_1 konsantrasyonundaki disosiyasyon derecesi α_1 ve C_2 konsantrasyonundaki disosiyasyon derecesi de α_2 ise,

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad (5.18)$$

ÖRNEK : *İyonlaşma derecesinin iki katına çıkması için 25 mL 0,2 M metilamin çözeltisi kaç mL ye seyreltilmelidir?*

Çözüm : 0,2 M çözeltideki iyonlaşma derecesi α_1 ve seyreltilmiş çözeltideki de α_2 ise, $\alpha_2 = 2 \alpha_1$ olmalıdır. Bu değerler (5.18)de yerine konulursa,

$$\frac{\alpha_1}{2 \alpha_1} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$$

olur ve buradan,

$$C_2 = C_1/4 = 0,2/4 = 0,05 \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, disosiyasyon derecesinin iki katına çıkması için çözeltinin konsantrasyonu 0,05 mol/L olmalıdır. Seyreltilmesi gereken hacim $C_1V_1 = C_2V_2$ formülünden,

$$V_2 = C_1V_1/C_2 = (0,2 \text{ mol/L}) (25 \text{ mL}) / (0,05 \text{ mol/L}) = 100 \text{ mL}$$

bulunur. Buna göre, çözelti 100 mL ye seyreltilmelidir.

Ostwald'ın seyreltiklik yasası

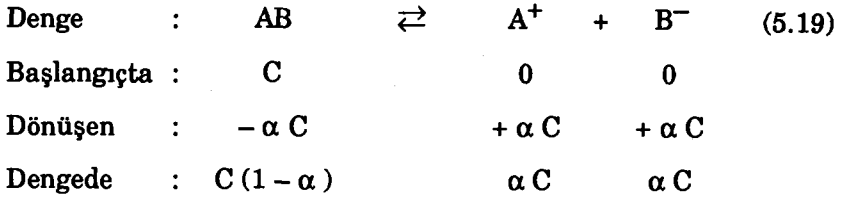
Zayıf bir elektrolitin iyonlaşmasına ilişkin dengeyi göz önüne alalım. AB elektrolitinin başlangıç konsantrasyonu C mol/L ve disosiyasyon derecesi de α ise, denge durumunda ortamda bulunan türlerin konsantrasyonları,

$$[A^+] = C \cdot \alpha \text{ mol/L}$$

$$[B^-] = C \cdot \alpha \text{ mol/L}$$

ve $[AB] = C - C \cdot \alpha = C (1 - \alpha) \text{ mol/L}$

olur. Bu durum aşağıdaki biçimde şematik olarak da gösterilebilir:



Ortamdaki türlerin konsantrasyonlarına ilişkin bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (5.20)$$

bulunur. $K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ bağıntısına *Ostwald'ın seyreltiklik yasası* adı verilir. Ostwald denklemi zayıf elektrolitlerin seyreltik çözeltilerine uygulanabilir. Eğer disosiyasyon derecesi α çok küçükse, $1 - \alpha \cong 1$ olarak alınabilir. Bu durumda,

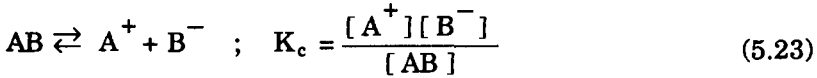
$$K = \alpha^2 C \quad (5.21)$$

ve $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ (5.22)

olur.

5.3. DENGESABİTİ VE AKTİFLİK

Kütlelerin etkimesi yasasının önemsenecek oranda serbest iyon içeren çözeltilere uygulanmasında iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler yani çözeltilerin iyonik kuvveti göz önüne alınmalıdır. Bir AB elektrolitinin iyonlaşma degesine ilişkin denge sabiti ifadesi konsantrasyonlara göre,



biçiminde yazılır. Buradaki K_c denge sabiti gerçek bir sabit değildir ve bunun değeri sıcaklığın yanında çözeltilde bulunan iyonların tür ve konsantrasyonlarına yani başka bir deyimle çözeltinin iyonik kuvvetine bağlı olarak değişir. Molar konsantrasyonlar yerine aktiflikler alınacak olursa, denge sabiti ifadesi,

$$K^\circ = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (5.24)$$

biçiminde yazılabilir *. Burada, $a_{A^+} = A^+$ iyonunun aktifliği, $a_{B^-} = B^-$ iyonunun aktifliği ve $a_{AB} = AB$ molekülünün aktifliğidir. Aktifliklere göre ifade edilen K° denge sabiti, konsantrasyonlara göre ifade edilen K_c denge sabitinden farklı olarak gerçek bir sabittir ve sayısal değeri çözeltinin içeriğine bağlı olmayıp yalnız sıcaklık ile değişir. K° sabitine *termodinamik denge sabiti, gerçek denge sabiti veya aktiflik sabiti* adı verilir. K_c sabiti de *konsantrasyon denge sabiti, görünür denge sabiti veya stokiyoimetrik denge sabiti* olarak adlandırılır.

ÖRNEK : Zayıf bir AB elektrolitinin 0,001 ; 0,01 ve 0,1 M NaCl içeren çözeltilerindeki K_c / K° oranlarını hesaplayınız. (AB elektrolitinin oldukça düşük konsantrasyonda bulunduğu ve bunun sonucu olarak iyonlaşmayla oluşan A^+ ve B^- iyonlarının iyonik kuvvete önemsenecek bir katkısının olmadığı varsayılacak ve aktiflik katsayıları, $\log f_i = - (0,5z_i^2) \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ denklemi kullanılarak hesaplanacaktır).

Çözüm : AB elektrolitinin iyonlaşma dengesinin,

$$K^\circ = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^+} [A^+] \cdot f_{B^-} [B^-]}{f_{AB} [AB]} = \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} \cdot K_c \quad (a)$$

yazılabilir. Tek değerlikli iyonlar söz konusu olduğundan, $f_{A^+} = f_{B^-} = f$ ve AB de yüksüz molekül olduğundan $f_{AB} = 1$ olarak alınabilir. Buna göre,

* Eğer elektrolit iyonlaşması sırasında m tane A^- iyonu veriyorsa konsantrasyonlarda olduğu gibi aktifliğin m inci kuvveti alınır.

$$\frac{K_c}{K^o} = \frac{1}{f^2} ; \frac{K_o}{K_c} = f^2 \quad (b)$$

olur. AB nin hem zayıf bir elektrolit ve hemde konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle iyonik kuvvetin hesaplanmasında AB den gelen iyonlar ihmal edilebilir. İyonik kuvvetin ve ardından f değerlerinin hesaplanması ve bu değerlerin (b) de yerine konulmasıyla elde edilen K_c / K^o değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

| NaCl (mol/L) | I | f | $K_c / K^o = 1 / f^2$ |
|--------------|-------|------|-----------------------|
| 0,001 | 0,001 | 0,97 | 1,06 |
| 0,01 | 0,01 | 0,90 | 1,23 |
| 0,1 | 0,1 | 0,76 | 1,73 |

Bu örnek, elektrolit çözeltilerinde K_c nin K^o dan ne oranda sapabileceğini ve bu sapmanın iyonik kuvvetin artışıyla birlikte büyük boyutlara ulaşabileceğini göstermektedir.

ÖRNEK : 0,01 M asetik asit çözeltisinde iyonlar arası etkileri göz önüne alarak $[H^+]$ konsantrasyonunu hesaplayınız. ($K^o = 1,7 \cdot 10^{-5}$)

Çözüm : Asetik asidin iyonlaşma dengesi ile K^o ve K_c denge sabiti ifadelerini yazalım:



$$K^o = \frac{[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [CH_3 COO^-] \cdot f_{CH_3 COO^-}}{[CH_3 COOH] \cdot f_{CH_3 COOH}} \quad (a)$$

$$K_c = \frac{[H^+]^2}{0,01 - [H^+]} \quad (b)$$

Bu iki bağıntı taraf tarafa bölünerek,

$$\frac{K^o}{K_c} = F = f_{H^+} \cdot f_{CH_3 COO^-} \quad (c)$$

elde edilir. Burada, F , iyonlar arası kuvvet faktörü (iyonların aktiflik katsayıları çarpımı) dır. Burada,

$$\log F = -\frac{2Az^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

alınır. İyonik kuvvet,

$$I = \frac{1}{2} ([H^+] + [CH_3COO^-] + [OH^-])$$

dir. Burada, CH_3COOH yüksüz olduğundan hesaba katılmaz, $[H^+]$ yanında $[OH^-]$ ihmal edilebilir ve $[H^+] = [CH_3COO^-]$ dir. Buna göre,

$$I = \frac{1}{2} ([H^+] + [H^+]) = [H^+]$$

olur ve $K_c = K^\circ$ varsayılarak,

$$\frac{[H^+]^2}{0,01 - [H^+]} = K^\circ = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

alınır ve buradan $[H^+] = I = 4,1 \cdot 10^{-4}$ M bulunur. Buna göre,

$$\log F = \frac{-2(0,509) \cdot 1^2 \sqrt{4,1 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{4,1 \cdot 10^{-4}}} = -0,0202$$

ve $F = 0,9545$ olur ve bu değer (c) de yerine konularak,

$$K_c = \frac{K^\circ}{0,9545} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

bulunur. Bu değer (b) de yerine konularak,

$$[H^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

bulunur. İki $[H^+]$ değerinin arasındaki farkın büyük olması durumunda bulunan değer iyonik kuvvet olarak alınarak F ve buna bağlı olarak $[H^+]$ hesaplanır.

Termodinamik denge sabitlerinin bulunması

Zayıf bir AB elektrolitinin iyonlaşma dengesi göz önüne alındığında,

$$K^{\circ} = \frac{a_{A^{+}} \cdot a_{B^{-}}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^{+}}[A^{+}] \cdot f_{B^{-}}[B^{-}]}{f_{AB}[AB]} = \frac{f_{A^{+}} \cdot f_{B^{-}}}{f_{AB}} \cdot K_c \quad (5.25)$$

yazılır. AB yüksüz molekül olduğundan seyreltik çözeltilerde ideal tanecek gibi davranır ve $f_{AB} = 1$ olarak alınabilir. Çözelti seyreltik ve iyonik kuvvet düşük olduğundan aktiflik katsayıları Debye-Hückel limit formülü ile hesaplanabilir. Oluşan iyonlar bir değerlikli olduklarından $f_{A^{+}} = f_{B^{-}} = f$ alınabilir. Bu durumda yukardaki bağıntı,

$$K^{\circ} = K_c \cdot f^2 \quad (5.26)$$

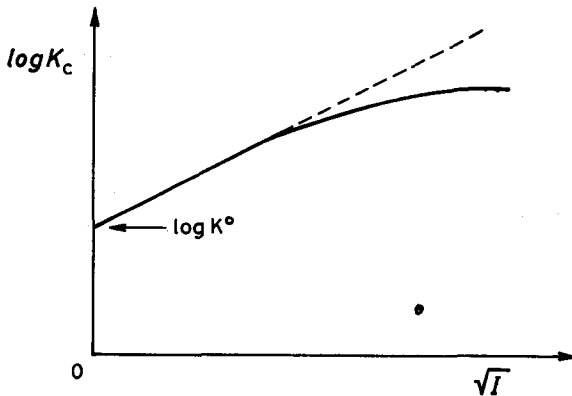
biçimini alır. Bu eşitliğin her iki yanının logaritması alınırsa,

$$\log K^{\circ} = \log K_c + 2 \log f \quad (5.27)$$

olur. Bu eşitliğin yeniden düzenlenmesi ve $\log f$ yerine değerinin konulmasıyla,

$$\log K_c = \log K^{\circ} - 2 \log f = \log K^{\circ} + 2.0,5 \sqrt{I} = \log K^{\circ} + \sqrt{I} \quad (5.28)$$

bağıntısı elde edilir. Buna göre, $\log K_c$ nin \sqrt{I} ye karşı değişiminin grafiği bir doğrudur ve bu doğrunun Y eksenini kestiği nokta $\log K^{\circ}$ değerini verir. (Şekil - 51). Bunun için, iyonik kuvveti değişik olan çeşitli ortamlarda bir zayıf elektrolitin iyonlaşması sonucu oluşan iyonların konsantrasyonları bulunup bunlar kütlelerin etkimesi yasasında yerine konularak K_c değerleri hesaplanır. Bulunan K_c değerleri ile iyonik kuvvetin karekökü arasında çizilen grafiğin Y eksenini kestiği noktadan $\log K^{\circ}$ bulunup buradan K° hesaplanır.



Şekil - 51 : Termodinamik denge sabitlerinin grafik yoldan bulunması.

5.4. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

5.1. *Belirli bir sıcaklıkta, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ reaksiyonunun denge sabiti $K_c = 0,50$ dir. Bu sıcaklıkta 1,0 litrelik bir kapta amonyakla 1,0 mol N_2 ile 3,0 mol H_2 dengede olduğuna göre amonyakın denge konsantrasyonunu bulunuz.*

(Yanıt: $[NH_3] = 3,67 \text{ mol/L}$)

5.2. *Tam 2,0 mol HBr , 1,0 litrelik bir balona konularak 1297 K ne ısıtıldığında, $2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$ dengesi hızla kurulmaktadır. Denge sabiti $K_c = 7,32 \cdot 10^{-6}$ olduğuna göre denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz.*

(Yanıt: $[H_2] = [Br_2] = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[HBr] = 1,996 \text{ mol/L}$; % 0,383)

5.3. *$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ reaksiyonunun 900 K deki denge sabiti $K_c = 0,038$ dir. 20,0 litrelik bir balona 1,00 mol HI konularak bu sıcaklığa kadar ısıtılıyor. Disosiyasyon yüzdesini ve dengedeki H_2 ve I_2 konsantrasyonlarını bulunuz.*

(Yanıt: % 39,50 ; $[H_2] = [I_2] = 0,0198 \text{ mol/L}$)

5.4. *2,00 litrelik bir balona 2,00 mol N_2O_4 konularak belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılıyor. Bu sıcaklıkta $[NO_2] = 0,58 \text{ mol/L}$ olarak bulunduğuna göre bu sıcaklıktaki K_c denge sabitini ve disosiyasyon N_2O_4 yüzdesini bulunuz.*

(Yanıt: $K_c = 0,4738$ ve % 29,00)

5.5. (a) *2 mol HBr 1 litrelik bir balona konulduktan sonra belli bir sıcaklığa ısıtıldığında $2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ dengesi kurulmaktadır. Bu sıcaklıktaki denge sabiti $K = 7,32 \cdot 10^{-6}$ olduğuna göre denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon derecesini bulunuz.*

(b) *HBr konsantrasyonunun iki kat artırılması durumunda disosiyasyon derecesi ne olur?*

(Yanıt: (a) $[HBr] = 1,992 \text{ mol/L}$; $[H_2] = [Br_2] = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $\alpha = 3,83 \cdot 10^{-3}$; (b) $\alpha = 2,70 \cdot 10^{-3}$]

5.6. $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ dengesi 650 K de kurulmaktadır. 3,83 mol N_2 ve 11,49 mol H_2 karışımı 1 litrelik bir balona konularak 650 K ne kadar ısıtılırsa reaksiyon % 74 oranında tamamlanmaktadır.

- (a) Ortamda bulunan çeşitli türlerin denge konsantrasyonlarını hesaplayınız.
- (b) Denge sabitini bulunuz.
- (c) Hidrojenin denge konsantrasyonunun 3,50 mol/L değerine kadar artması için ortama kaç mol NH_3 katılmalıdır?

[Yanıt: (a) $[N_2] = 0,996$ mol/L ; $[H_2] = 2,998$ mol/L ; $[NH_3] = 5,668$ mol/L ; (b) $K_c = 1,209$; (c) 2,433 mol NH_3]

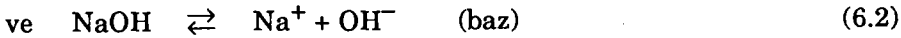
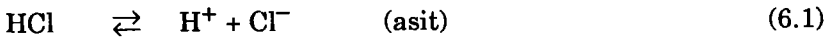
ASİTLER VE BAZLAR

6.1. ASİT VE BAZ TANIMLARI

Asit ve bazlar konusunda çeşitli kuramlar ileri sürülmüştür. Bunların başlıcaları, (a) İyonlaşma kuramı (Arrhenius, 1890) ; (b) Çözücü sistemi kuramı (Franklin ve Gaoman, 1905) ; (c) Proton kuramı (Brönsted ve Lowry, 1923) ; (d) Pozitif - negatif kuramı (Usanovich, 1939) ve (e) Elektron çifti kuramı (Lewis, 1916) dir. Aşağıda bu kuramlardan özellikle analitik kimya açısından önemli olan bazıları açıklanacaktır.

Arrhenius'un klasik tanımı (1884)

Bu tanıma göre, sulu çözeltilerine H^+ iyonu veren maddelere *asit* ve OH^- iyonu veren maddelere da *baz* adı verilir. Örneğin,



gibi. Görüldüğü gibi, bu kuram maddelerin sulu çözeltilerdeki disosiyasyonuna yani iyonlarına ayrılmasına dayanmaktadır. Bu kuram yardımıyla yapılarında H^+ ve OH^- iyonu bulunmayan Al^{3+} veya NH_3 gibi maddelerin asitliğini veya bazlığını açıklamak olanaksızdır.

Brönsted - Lowry kuramı (1923)

Bu kurama göre, proton (H^+ iyonu) verebilen maddelere *asit* ve proton alabilen maddelere de *baz* adı verilir. Başka bir deyimle, asitler sulu çözeltide baz ve proton oluşturan maddelerdir. Buna göre, sulu çözeltide,



dengesi vardır. Burada, A^- ya HA asidinin *karşılık* veya *konjuge bazı* ve benzer biçimde düşünerek HA ya da A^- bazının *karşılık* veya *konjuge asidi* adı verilir. Buna göre, her asidin karşılık bir bazı ve her bazın da karşılık bir asidi vardır. Bir asit ile buna karşılık olan baza *asit-baz çifti* adı verilir. Çok kuvvetli bir bazın karşılığı çok zayıf bir asit ve çok kuvvetli bir asidin karşılığı da çok zayıf bir bazdır.

Hidrojen atomunun yapısı göz önüne alındığında H^+ iyonu çıplak bir protondur ve sulu çözeltide tek başına bulunamaz. Proton ortamdaki su moleküllerinden biri tarafından hidratize edilerek H_3O^+ iyonunu oluşturur. Bu iyon *hidronyum*, *oksonyum* veya *hidroksonyum iyonu* adı verilir. Spektroskopik yöntemler yardımıyla H_3O^+ iyonunun 10^{-3} saniye süreyle yaşadığı kanıtlanmıştır. Yapılan son araştırmalar H_3O^+ iyonunun üç tane su molekülü ile hidrojen köprüleriyle bağlanarak $H_9O_4^+$ iyonunu oluşturduğunu göstermiştir. Gerçek durum bu olmakla birlikte, basitlik nedeniyle hidrojen iyonları genellikle H^+ veya gerektiğinde H_3O^+ biçiminde gösterilir.

Proton serbest olarak bulunmadığından herhangi bir maddenin asit veya baz özelliği gösterebilmesi için proton alıcısı veya vericisi olan bir ortama gerek vardır. Yani ortamın kendisinin asit veya baz özelliği göstermesi gereklidir. Buna göre, bir asit veya bazla bir çözücü arasındaki reaksiyon iki basamaklı bir asit-baz reaksiyonu biçiminde gösterilir:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.11)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Burada, ΔH° = standart entalpi değişmesi yani reaksiyonun ısıl sonucudur. Bu diferansiyel denklem düzenlenip integre edilirse,

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (5.12)$$

olur ve buradan,

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5.13)$$

ve 10 tabanına göre logaritmaya geçilerek,

$$\log K = \frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5.14)$$

bulunur. Bu bir doğru denklemdir ve ordinata $Y = \log K$ ve apsise $X = 1/T$ konularak çizilen doğrunun eğimi $m = \Delta H^\circ / 2,303 R$ dir. Buradan reaksiyon ısısı bulunabilir. Bir reaksiyonun T_1 sıcaklığındaki denge sabiti K_1 ve T_2 sıcaklığındaki denge sabiti de K_2 ise, yukardaki diferansiyel denklemin sınırlı integrali alınarak,

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (5.15)$$

ve buradan,

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad (5.16)$$

bulunur. Bu formül yardımıyla belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti bilinildiğinde başka bir sıcaklıktaki denge sabiti hesaplanabilir.

4. Katalizörlerin etkisi : Bir reaksiyonun dengeye varma hızını arttıran fakat dengenin konumu üzerine etkili olmayan maddelere *katalizör* ve bu olaya da *kataliz* adı verilir. Buna göre, dengenin konumuna ilişkin hesaplamalarda katalizörler göz önüne alınmaz.

ÖRNEK : *Amonyak sentezine ilişkin, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + Q$ dengesini göz önüne alarak, dengedeki amonyak oranını arttırmak için denge etkenlerini ne yönde değiştirmek gerektiğini tartışınız.*

Çözüm : (a) Oluşan amonyağın ortamdan alınması amonyak konsantrasyonunu azaltacağından dengenin konumu bunu arttıracak yönde değişir yani reaksiyon sağa doğru ilerler.

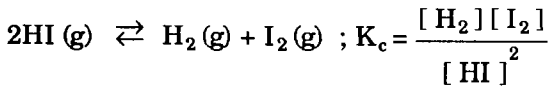
(b) Reaksiyonda sağa doğru hacim azalması olduğundan (1 + 3 = 4 hacim gazdan 2 hacim amonyak oluşmaktadır) basıncın artırılması sonucunda dengedeki amonyak oranı da artar.

(c) Sağa doğru olan reaksiyon eksotermik (ısı verici) ve sola doğru olan reaksiyon da endotermik (ısı alıcı) olduğundan sıcaklığın artırılması reaksiyonu sol yana çevirir Buna göre, amonyak oranını arttırmak için sıcaklığın düşürülmesi gerekir.

(d) Uygulamada bu kurallara uyulur. Amonyak sentezi yüksek basınç altında yapılır ve oluşan amonyak suda bol çözünmesinden yararlanılarak ortamdan alınır. Amonyak oranını arttırmak için düşük sıcaklıkta çalışmak gereklidir, fakat düşük sıcaklıklarda azot ve hidrojen gazları birbirleri ile reaksiyona girmediklerinden orta sıcaklıklarda çalışılır ve dengeye ulaşma hızını arttırmak için katalizör kullanılır.

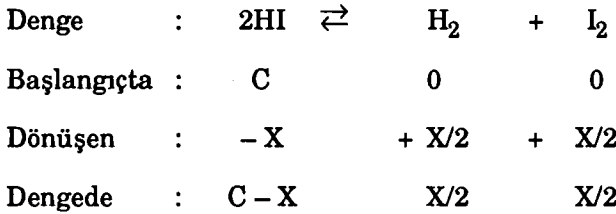
ÖRNEK : *2,00 mol HI içeren 1,00 litrelik bir kapalı balon 628 °C ye ısıtılıyor. Denge reaksiyonu, $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ ve denge sabiti de $3,80 \cdot 10^{-2}$ olduğuna göre bu koşullar altında denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz.*

Çözüm : Reaksiyon dengesi,



dir. Başlangıçtaki HI konsantrasyonu $C = 2,00/1,00 = 2,00$ mol/L dir. Dengeye ulaşıldığında disosiyasyon oranı (ayrışan) HI konsantrasyonu = X mol/L olarak alınır, iki mol HI nin disosiyasyonu sonucunda bir mol

H_2 ve bir mol I_2 olduğundan denge karışımında $[H_2] = [I_2] = X/2$ mol/L olur. Bu durumu aşağıdaki biçimde şematik olarak gösterebiliriz:



Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$\frac{(X/2)(X/2)}{(2,00 - X)^2} = 3,80 \cdot 10^{-2}$$

olur. Burada her iki yanın kare kökü alınarak,

$$\frac{(X/2)}{(2,00 - X)} = \sqrt{3,80 \cdot 10^{-2}} = 0,195$$

ve buradan $X = 0,56$ mol/L bulunur. Buna göre, denge durumunda ortamdaki konsantrasyonlar,

$$[HI] = 2,00 - 0,56 = 1,44 \text{ mol/L}$$

ve $[H_2] = [I_2] = 0,28 \text{ mol/L}$

bulunur.

Disosiyasyon derecesi, disosiyeye olmuş molekül sayısının toplam molekül sayısına oranı olduğundan,

Disosiyasyon yüzdesi $= (X/C) \cdot 100 = (0,56/2,00) \cdot 100 = \% 28,00$ olarak bulunur.

ÖRNEK : 1483 °C de 1,0 mol Br_2 gazı içeren 1,0 litrelik bir balonda bromun % 1 oranında disosiyeye olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıktaki denge sabitini hesaplayınız.

Çözüm : Reaksiyon dengesi, $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$ ve $K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$ dir.

Başlangıçta $[Br_2] = 1,0 \text{ mol/L}$ ve $[Br] = 0$ dir. Disosiyeye olan Br_2 miktarı $(1,0) \cdot (0,01) = 0,01 \text{ mol/L}$ olduğuna göre denge durumunda $[Br_2] =$

1,00 - 0,01 = 0,99 mol/L olur. Bir Br₂ molekülünden disosiyasyon sonucu 2 Br atomu oluştuğuna göre, [Br] = 2(0,01) = 0,02 mol/L dir. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_c = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{0,99} = 4 \cdot 10^{-4}$$

bulunur.

ÖRNEK : 2,5 mol COBr₂ , 2,00 litrelik bir balona konularak 73 °C ye ısıtılıyor. Oluşan dengenin, COBr₂ (g) \rightleftharpoons CO (g) + Br₂ (g) ve bu koşullardaki denge sabitinin de K_c = 0,190 olduğunu göz önüne alarak denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz. Denge de bulunan bu sisteme 2,00 mol CO katılıyor. Yeni oluşan denge karışımında her bir türün konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : Başlangıç konsantrasyonları:

$$[\text{COBr}_2] = \frac{2,50 \text{ mol}}{2,00 \text{ litre}} = 1,25 \text{ mol/L}$$

ve [CO] = [Br₂] = 0 mol/L

dir. COBr₂ nin mol/L cinsinden disosiyeye olan miktarı X ise, denge durumuna:

$$[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = X \text{ mol/L}$$

ve [COBr₂] = (1,25 - X) mol/L

dir. Buna göre,

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{(X) (X)}{1,25 - X} = 0,190$$

yazılır ve buradan X = 0,40 mol/L bulunur. Denge konsantrasyonları ise,

$$[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,40 \text{ mol/L}$$

ve [COBr₂] = 1,25 - 0,40 = 0,85 mol/L

olur. Disosiyasyon yüzdesi de,

$$\frac{\text{Toplam [COBr}_2\text{]} - \text{Dengedeki [COBr}_2\text{]}}{\text{Toplam [COBr}_2\text{]}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{1,25 - 0,85}{1,25} \cdot 100 = \% 32,00$$

olarak bulunur.

Ortama karbon monoksit katıldığı zaman Le Chatelier ilkesine göre daha fazla [COBr₂] oluşacak ve bunun sonucu olarak Br₂ konsantrasyonu azalacaktır.

Karbon monoksit ile reaksiyon sonucu azalan Br₂ konsantrasyonunu X ile gösterirsek, yeni kurulan dengede,

$$[\text{Br}_2] = (0,40 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}] = (0,40 - X) \text{ mol/L} + \text{Katılanın konsantrasyonu}$$

$$= (0,40 - X) \text{ mol/L} + \frac{2,00 \text{ mol}}{2,00 \text{ litre}} =$$

$$= (0,40 + 1,00 - X) \text{ mol/L} \cong (1,40 - X) \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{COBr}_2] = \text{Denge konsantrasyonu} + \text{Artan konsantrasyon}$$

$$= (0,85 + X) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K_c = 0,190 = \frac{(0,40 - X)(1,40 - X)}{0,85 + X}$$

olur ve buradan X = 0,23 mol/L bulunur. Buna göre:

$$[\text{Br}_2] = 0,40 - 0,23 = 0,17 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}] = 1,40 - 0,23 = 0,17 \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{COBr}_2] = 0,85 + 0,23 = 1,08 \text{ mol/L}$$

bulunur.

ÖRNEK: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ dengesinin kurulduğu bir sistemde 1000 K de $[\text{NO}] = 1,00 \text{ mol/L}$ ve $[\text{O}_2] = 0,50 \text{ mol/L}$ olarak

bulunmuştur. Bu sıcaklıktaki denge sabiti $K_c = 1,20$ olduğuna göre, (a) dengedeki NO_2 konsantrasyonunu ve (b) NO_2 ye dönüşen NO yüzdesini bulunuz.

Çözüm : (a) Verilen dengeye ilişkin denge sabiti ifadesi yazılıp burada $[NO] = 1,00$ mol/L ve $[O_2] = 0,50$ mol/L değerleri yerine konulursa,

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 [O_2]} = \frac{[NO_2]^2}{(1,00)^2 (0,50)} = 1,20$$

olur ve buradan $[NO_2] = 0,77$ mol/L bulunur.

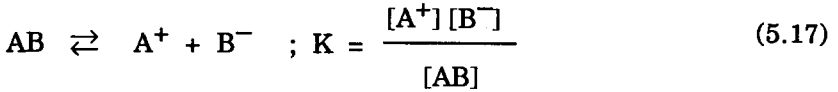
(b) Dengede bulunan 0,77 mol/L NO_2 , 0,77 mol/L NO dan oluşmuştur. Buna göre, NO nun başlangıç konsantrasyonu $1,00 + 0,77 = 1,77$ mol/L dir. Buradan NO_2 ye dönüşen NO yüzdesi,

$$\frac{0,77}{1,77} \cdot 100 = \% 43,50$$

bulunur.

5.2. ZAYIF ELEKTROLİTLERİN İYONLAŞMASI

Zayıf elektrolitler suda çözüldüklerinde zayıflıkları oranında az veya çok iyonlarına ayrılırlar, yani *disosiyasyon* olurlar. Kuvvetli elektrolitler ise hemen hemen tümüyle iyonlarına ayrılırlar. Başka bir deyimle, kuvvetli elektrolitler durumunda disosiyasyon tamdır ve disosiyasyon dengesi bütünüyle sağ yanın lehinedir. Zayıf bir AB elektroliti için sulu çözeltide,



dengesi vardır. Burada, AB disosiyasyon olmamış molekülü, A^+ ve B^- de disosiyasyon sonucu oluşan iyonları gösterir. Disosiyasyon dengesine ilişkin K denge sabitine elektrolitin *disosiyasyon sabiti* veya *iyonlaşma sabiti* adı verilir. Zayıf elektrolitin zayıf asit veya baz olması durumunda denge sabiti *asit sabiti* veya *baz sabiti* adını alır.

Disosiyasyon derecesi

Disosiyasyon olmuş molekül sayısının toplam molekül sayısına oranına *disosiyasyon derecesi* adı verilir ve α ile gösterilir. 100. α ya *disosiyasyon yüzdesi* adı verilir. Disosiyasyon konsantrasyonunun azalması ile birlikte artar. Aynı maddenin farklı iki konsantrasyondaki disosiyasyon dereceleri arasındaki oran, konsantrasyonların kare kökü ile ters oranlıdır. C_1 konsantrasyonundaki disosiyasyon derecesi α_1 ve C_2 konsantrasyonundaki disosiyasyon derecesi de α_2 ise,

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}} \quad (5.18)$$

ÖRNEK : İyonlaşma derecesinin iki katına çıkması için 25 mL 0,2 M metilamin çözeltisi kaç mL'ye seyreltilmelidir?

Çözüm : 0,2 M çözeltideki iyonlaşma derecesi α_1 ve seyreltilmiş çözeltideki de α_2 ise, $\alpha_2 = 2 \alpha_1$ olmalıdır. Bu değerler (5.18)de yerine konulursa,

$$\frac{\alpha_1}{2 \alpha_1} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$$

olur ve buradan,

$$C_2 = C_1/4 = 0,2/4 = 0,05 \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, disosiyasyon derecesinin iki katına çıkması için çözeltinin konsantrasyonu 0,05 mol/L'olmalıdır. Seyreltilmesi gereken hacim $C_1V_1 = C_2V_2$ formülünden,

$$V_2 = C_1V_1/C_2 = (0,2 \text{ mol/L}) (25 \text{ mL}) / (0,05 \text{ mol/L}) = 100 \text{ mL}$$

bulunur. Buna göre, çözelti 100 mL'ye seyreltilmelidir.

Ostwald'ın seyreltiliklik yasası

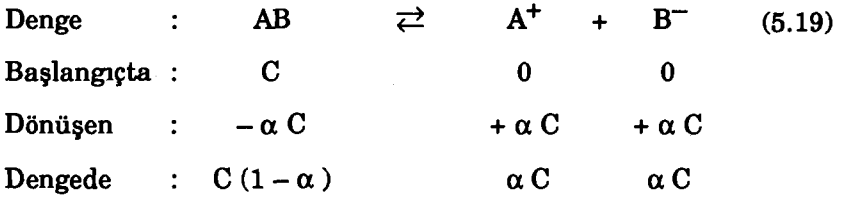
Zayıf bir elektrolitin iyonlaşmasına ilişkin dengeyi göz önüne alalım. AB elektrolitinin başlangıç konsantrasyonu C mol/L ve disosiyasyon derecesi de α ise, denge durumunda ortamda bulunan türlerin konsantrasyonları,

$$[A^+] = C \cdot \alpha \text{ mol/L}$$

$$[B^-] = C \cdot \alpha \text{ mol/L}$$

ve $[AB] = C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha) \text{ mol/L}$

olur. Bu durum aşağıdaki biçimde şematik olarak da gösterilebilir:



Ortamdaki türlerin konsantrasyonlarına ilişkin bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (5.20)$$

bulunur. $K = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ bağıntısına *Ostwald'ın seyreltiklik yasası* adı verilir. Ostwald denklemi zayıf elektrolitlerin seyreltik çözeltilerine uygulanabilir. Eğer disosiyasyon derecesi α çok küçükse, $1 - \alpha \cong 1$ olarak alınabilir. Bu durumda,

$$K = \alpha^2 C \quad (5.21)$$

ve $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ (5.22)

olur.

5.3. DENGE SABİTİ VE AKTİFLİK

Kütlelerin etkimesi yasasının önemsenecek oranda serbest iyon içeren çözeltilere uygulanmasında iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler yani çözeltilerin iyonik kuvveti göz önüne alınmalıdır. Bir AB elektrolitinin iyonlaşma degesine ilişkin denge sabiti ifadesi konsantrasyonlara göre,



biçiminde yazılır. Buradaki K_c denge sabiti gerçek bir sabit değildir ve bunun değeri sıcaklığın yanında çözeltilde bulunan iyonların tür ve konsantrasyonlarına yani başka bir deyimle çözeltinin iyonik kuvvetine bağlı olarak değişir. Molar konsantrasyonlar yerine aktiflikler alınacak olursa, denge sabiti ifadesi,

$$K^\circ = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (5.24)$$

biçiminde yazılabilir *. Burada, $a_{A^+} = A^+$ iyonunun aktifliği, $a_{B^-} = B^-$ iyonunun aktifliği ve $a_{AB} = AB$ molekülünün aktifliğidir. Aktifliklere göre ifade edilen K° denge sabiti, konsantrasyonlara göre ifade edilen K_c denge sabitinden farklı olarak gerçek bir sabittir ve sayısal değeri çözeltinin içeriğine bağlı olmayıp yalnız sıcaklık ile değişir. K° sabitine *termodinamik denge sabiti*, *gerçek denge sabiti* veya *aktiflik sabiti* adı verilir. K_c sabiti de *konsantrasyon denge sabiti*, *görünür denge sabiti* veya *stokiyometrik denge sabiti* olarak adlandırılır.

ÖRNEK : Zayıf bir AB elektrolitinin 0,001 ; 0,01 ve 0,1 M NaCl içeren çözeltilerindeki K_c / K° oranlarını hesaplayınız. (AB elektrolitinin oldukça düşük konsantrasyonda bulunduğu ve bunun sonucu olarak iyonlaşmayla oluşan A^+ ve B^- iyonlarının iyonik kuvvete önemsenecek bir katkısının olmadığı varsayılacak ve aktiflik katsayıları, $\log f_i = - (0,5z_i^2) \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ denklemi kullanılarak hesaplanacaktır).

Çözüm : AB elektrolitinin iyonlaşma dengesinin,

$$K^\circ = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^+}[A^+] \cdot f_{B^-}[B^-]}{f_{AB}[AB]} = \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} \cdot K_c \quad (a)$$

yazılabilir. Tek değerlikli iyonlar söz konusu olduğundan, $f_{A^+} = f_{B^-} = f$ ve AB de yüksüz molekül olduğundan $f_{AB} = 1$ olarak alınabilir. Buna göre,

* Eğer elektrolit iyonlaşması sırasında m tane A^- iyonu veriyorsa konsantrasyonlarda olduğu gibi aktifliğin m inci kuvveti alınır.

$$\frac{K_c}{K^o} = \frac{1}{f^2} ; \frac{K_o}{K_c} = f^2 \quad (b)$$

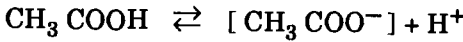
olur. AB nin hem zayıf bir elektrolit ve hemde konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle iyonik kuvvetin hesaplanmasında AB den gelen iyonlar ihmal edilebilir. İyonik kuvvetin ve ardından f değerlerinin hesaplanması ve bu değerlerin (b) de yerine konulmasıyla elde edilen K_c / K^o değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

| NaCl (mol/L) | I | f | $K_c / K^o = 1 / f^2$ |
|--------------|-------|------|-----------------------|
| 0,001 | 0,001 | 0,97 | 1,06 |
| 0,01 | 0,01 | 0,90 | 1,23 |
| 0,1 | 0,1 | 0,76 | 1,73 |

Bu örnek, elektrolit çözeltilerinde K_c nin K^o dan ne oranda sapabileceğini ve bu sapmanın iyonik kuvvetin artışıyla birlikte büyük boyutlara ulaşabileceğini göstermektedir.

ÖRNEK : 0,01 M asetik asit çözeltilisinde iyonlar arası etkileri göz önüne alarak $[H^+]$ konsantrasyonunu hesaplayınız. ($K^o = 1,7 \cdot 10^{-5}$)

Çözüm : Asetik asidin iyonlaşma dengesi ile K^o ve K_c denge sabiti ifadelerini yazalım:



$$K^o = \frac{[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [CH_3COO^-] \cdot f_{CH_3COO^-}}{[CH_3COOH] \cdot f_{CH_3COOH}} \quad (a)$$

$$K_c = \frac{[H^+]^2}{0,01 - [H^+]} \quad (b)$$

Bu iki bağıntı taraf tarafa bölünerek,

$$\frac{K^o}{K_c} = F = f_{H^+} \cdot f_{CH_3COO^-} \quad (c)$$

elde edilir. Burada, F , iyonlar arası kuvvet faktörü (iyonların aktiflik katsayıları çarpımı) dır. Burada,

$$\log F = -\frac{2Az^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

alınır. İyonik kuvvet,

$$I = \frac{1}{2} ([H^+] + [CH_3COO^-] + [OH^-])$$

dir. Burada, CH_3COOH yüksüz olduğundan hesaba katılmaz, $[H^+]$ yanında $[OH^-]$ ihmal edilebilir ve $[H^+] = [CH_3COO^-]$ dir. Buna göre,

$$I = \frac{1}{2} ([H^+] + [H^+]) = [H^+]$$

olur ve $K_c = K^o$ varsayılarak,

$$\frac{[H^+]^2}{0,01 - [H^+]} = K^o = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

alınır ve buradan $[H^+] = I = 4,1 \cdot 10^{-4}$ M bulunur. Buna göre,

$$\log F = \frac{-2(0,509) \cdot 1^2 \sqrt{4,1 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{4,1 \cdot 10^{-4}}} = -0,0202$$

ve $F = 0,9545$ olur ve bu değer (c) de yerine konularak,

$$K_c = \frac{K^o}{0,9545} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

bulunur. Bu değer (b) de yerine konularak,

$$[H^+] = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

bulunur. İki $[H^+]$ değerinin arasındaki farkın büyük olması durumunda bulunan değer iyonik kuvvet olarak alınarak F ve buna bağlı olarak $[H^+]$ hesaplanır.

Termodinamik denge sabitlerinin bulunması

Zayıf bir AB elektrolitinin iyonlaşma dengesi göz önüne alındığında,

$$K^{\circ} = \frac{a_{A^{+}} \cdot a_{B^{-}}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^{+}} [A^{+}] \cdot f_{B^{-}} [B^{-}]}{f_{AB} [AB]} = \frac{f_{A^{+}} \cdot f_{B^{-}}}{f_{AB}} \cdot K_c \quad (5.25)$$

yazılır. AB yüksüz molekül olduğundan seyreltik çözeltilerde ideal tane-
cik gibi davranır ve $f_{AB} = 1$ olarak alınabilir. Çözelti seyreltik ve iyonik
kuvvet düşük olduğundan aktiflik katsayıları Debye-Hückel limit
formülü ile hesaplanabilir. Oluşan iyonlar bir değerlikli olduklarından
 $f_{A^{+}} = f_{B^{-}} = f$ alınabilir. Bu durumda yukardaki bağıntı,

$$K^{\circ} = K_c \cdot f^2 \quad (5.26)$$

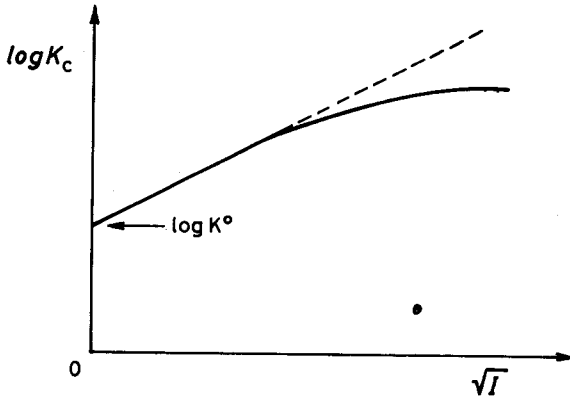
biçimini alır. Bu eşitliğin her iki yanının logaritması alınırsa,

$$\log K^{\circ} = \log K_c + 2 \log f \quad (5.27)$$

olur. Bu eşitliğin yeniden düzenlenmesi ve $\log f$ yerine değerinin konul-
masıyla,

$$\log K_c = \log K^{\circ} - 2 \log f = \log K^{\circ} + 2.0,5 \sqrt{I} = \log K^{\circ} + \sqrt{I} \quad (5.28)$$

bağıntısı elde edilir. Buna göre, $\log K_c$ nin \sqrt{I} ye karşı değişiminin gra-
fiği bir doğrudur ve bu doğrunun Y eksenini kestiği nokta $\log K^{\circ}$ değerini
verir. (Şekil - 51). Bunun için, iyonik kuvveti değişik olan çeşitli ortamlar-
da bir zayıf elektrolitin iyonlaşması sonucu oluşan iyonların konsan-
trasyonları bulunup bunlar kütlelerin etkimesi yasasında yerine konularak
 K_c değerleri hesaplanır. Bulunan K_c değerleri ile iyonik kuvvetin
karekökü arasında çizilen grafiğin Y eksenini kestiği noktadan $\log K^{\circ}$
bulunup buradan K° hesaplanır.



Şekil - 51 : Termodinamik denge sabitlerinin grafik yoldan bulunması.

5.4. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

5.1. Belirli bir sıcaklıkta, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ reaksiyonunun denge sabiti $K_c = 0,50$ dir. Bu sıcaklıkta 1,0 litrelik bir kapta amonyakla 1,0 mol N_2 ile 3,0 mol H_2 dengede olduğuna göre amonyakın denge konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt: $[NH_3] = 3,67 \text{ mol/L}$)

5.2. Tam 2,0 mol HBr , 1,0 litrelik bir balona konularak 1297 K ne ısıtıldığında, $2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$ dengesi hızla kurulmaktadır. Denge sabiti $K_c = 7,32 \cdot 10^{-6}$ olduğuna göre denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz.

(Yanıt: $[H_2] = [Br_2] = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[HBr] = 1,996 \text{ mol/L}$; % 0,383)

5.3. $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ reaksiyonunun 900 K deki denge sabiti $K_c = 0,038$ dir. 20,0 litrelik bir balona 1,00 mol HI konularak bu sıcaklığa kadar ısıtılıyor. Disosiyasyon yüzdesini ve dengedeki H_2 ve I_2 konsantrasyonlarını bulunuz.

(Yanıt: % 39,50 ; $[H_2] = [I_2] = 0,0198 \text{ mol/L}$)

5.4. 2,00 litrelik bir balona 2,00 mol N_2O_4 konularak belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılıyor. Bu sıcaklıkta $[NO_2] = 0,58 \text{ mol/L}$ olarak bulunduğuna göre bu sıcaklıktaki K_c denge sabitini ve disosiyasyon N_2O_4 yüzdesini bulunuz.

(Yanıt: $K_c = 0,4738$ ve % 29,00)

5.5. (a) 2 mol HBr 1 litrelik bir balona konulduktan sonra belli bir sıcaklığa ısıtıldığında $2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ dengesi kurulmaktadır. Bu sıcaklıktaki denge sabiti $K = 7,32 \cdot 10^{-6}$ olduğuna göre denge karışımındaki türlerin konsantrasyonlarını ve disosiyasyon derecesini bulunuz.

(b) HBr konsantrasyonunun iki kat artırılması durumunda disosiyasyon derecesi ne olur?

[Yanıt: (a) $[HBr] = 1,992 \text{ mol/L}$; $[H_2] = [Br_2] = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $\alpha = 3,83 \cdot 10^{-3}$; (b) $\alpha = 2,70 \cdot 10^{-3}$]

5.6. $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g)$ dengesi 650 K de kurulmaktadır. 3,83 mol N_2 ve 11,49 mol H_2 karışımı 1 litrelik bir balona konularak 650 K ne kadar ısıtılırsa reaksiyon % 74 oranında tamamlanmaktadır.

(a) Ortamda bulunan çeşitli türlerin denge konsantrasyonlarını hesaplayınız.

(b) Denge sabitini bulunuz.

(c) Hidrojenin denge konsantrasyonunun 3,50 mol/L değerine kadar artması için ortama kaç mol NH_3 katılmalıdır?

[Yanıt: (a) $[N_2] = 0,996$ mol/L ; $[H_2] = 2,998$ mol/L ; $[NH_3] = 5,668$ mol/L ; (b) $K_c = 1,209$; (c) 2,433 mol NH_3]

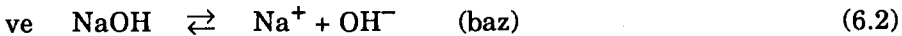
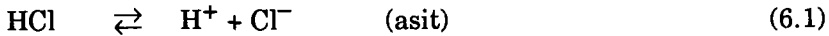
ASİTLER VE BAZLAR

6.1. ASİT VE BAZ TANIMLARI

Asit ve bazlar konusunda çeşitli kuramlar ileri sürülmüştür. Bunların başlıcaları, (a) İyonlaşma kuramı (Arrhenius, 1890) ; (b) Çözücü sistemi kuramı (Franklin ve Gaoman, 1905) ; (c) Proton kuramı (Brönsted ve Lowry, 1923) ; (d) Pozitif - negatif kuramı (Usanovich, 1939) ve (e) Elektron çifti kuramı (Lewis, 1916) dır. Aşağıda bu kuramlardan özellikle analitik kimya açısından önemli olan bazıları açıklanacaktır.

Arrhenius'un klasik tanımı (1884)

Bu tanıma göre, sulu çözeltilerine H^+ iyonu veren maddelere *asit* ve OH^- iyonu veren maddelere da *baz* adı verilir. Örneğin,



gibi. Görüldüğü gibi, bu kuram maddelerin sulu çözeltilerdeki disosiyasyonuna yani iyonlarına ayrılmasına dayanmaktadır. Bu kuram yardımıyla yapılarında H^+ ve OH^- iyonu bulunmayan Al^{3+} veya NH_3 gibi maddelerin asitliğini veya bazlığını açıklamak olanaksızdır.

Brönsted - Lowry kuramı (1923)

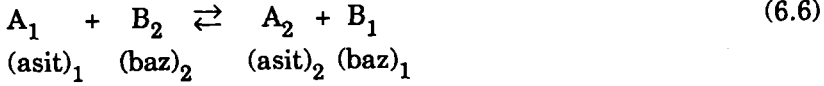
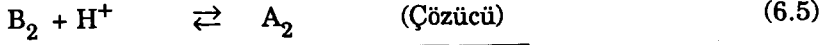
Bu kurama göre, proton (H^+ iyonu) verebilen maddelere *asit* ve proton alabilen maddelere de *baz* adı verilir. Başka bir deyimle, asitler sulu çözeltide baz ve proton oluşturan maddelerdir. Buna göre, sulu çözeltide,



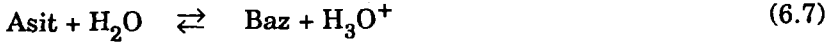
dengesi vardır. Burada, A^- ya HA asidinin *karşılık* veya *konjuge bazı* ve benzer biçimde düşünerek HA ya da A^- bazının *karşılık* veya *konjuge asidi* adı verilir. Buna göre, her asidin karşılık bir bazı ve her bazın da karşılık bir asidi vardır. Bir asit ile buna karşılık olan baza *asit-baz çifti* adı verilir. Çok kuvvetli bir bazın karşılığı çok zayıf bir asit ve çok kuvvetli bir asidin karşılığı da çok zayıf bir bazdır.

Hidrojen atomunun yapısı göz önüne alındığında H^+ iyonu çıplak bir protondur ve sulu çözeltide tek başına bulunamaz. Proton ortamdaki su moleküllerinden biri tarafından hidratize edilerek H_3O^+ iyonunu oluşturur. Bu iyon *hidronyum*, *oksonyum* veya *hidroksonyum iyonu* adı verilir. Spektroskopik yöntemler yardımıyla H_3O^+ iyonunun 10^{-3} saniye süreyle yaşadığı kanıtlanmıştır. Yapılan son araştırmalar H_3O^+ iyonunun üç tane su molekülü ile hidrojen köprüleriyle bağlanarak $H_9O_4^+$ iyonunu oluşturduğunu göstermiştir. Gerçek durum bu olmakla birlikte, basitlik nedeniyle hidrojen iyonları genellikle H^+ veya gerektiğinde H_3O^+ biçiminde gösterilir.

Proton serbest olarak bulunmadığından herhangi bir maddenin asit veya baz özelliği gösterebilmesi için proton alıcısı veya vericisi olan bir ortama gerek vardır. Yani ortamın kendisinin asit veya baz özelliği göstermesi gereklidir. Buna göre, bir asit veya bazla bir çözücü arasındaki reaksiyon iki basamaklı bir asit-baz reaksiyonu biçiminde gösterilir:



Burada, A_1 ve B_1 birinci sistemin karşılık asit ve bazı; A_2 ve B_2 de ikinci sistemin (örneğin çözücünün) karşılık asit ve bazıdır. Bu reaksiyona *protoliz* adı verilir. Çözücünün su olması durumunda protoliz dengesi,



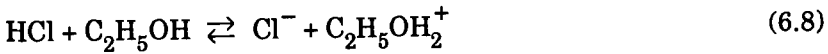
biçimindedir. Burada su karşılık asidi H_3O^+ olan bir baz gibi davranır. Asit-baz çiftlerinin protolizine ilişkin bazı örnekler (Çizelge - 25) de verilmiştir,

ÇİZELGE - 25

Protoliz reaksiyonları

| Asit | | Baz |
|--------------------|----------------------|--------------------------|
| $HCl + H_2O$ | \rightleftharpoons | $Cl^- + H_3O^+$ |
| $NH_4^+ + H_2O$ | \rightleftharpoons | $NH_3 + H_3O^+$ |
| $HSO_4^- + H_2O$ | \rightleftharpoons | $SO_4^{2-} + H_3O^+$ |
| $H_2CO_3 + H_2O$ | \rightleftharpoons | $HCO_3^- + H_3O^+$ |
| $H_2PO_4^- + H_2O$ | \rightleftharpoons | $HPO_4^{2-} + H_3O^+$ |
| $Al^{3+} + 2H_2O$ | \rightleftharpoons | $[Al(OH)]^{2+} + H_3O^+$ |

Buna göre, HCl , NH_4^+ , HSO_4^- , H_2CO_3 , $H_2PO_4^-$ ve Al^{3+} birer asit ve Cl^- , NH_3 , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} ve $[Al(OH)]^{2+}$ da birer bazdır. Çözücünün sudan başka bir madde olması durumunda protoliz dengesi,



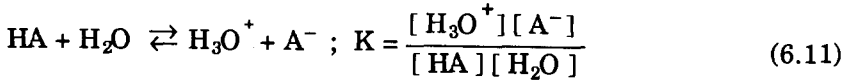
olur. Burada etil alkol bir baz görevini görmüştür.

Brönsted asit-baz kuramı klasik kurama oranla daha geniş bir alana uygulanabilir ve analitik kimyada genellikle bu kuram kullanılır.

Bazı maddeler asit özelliği gösterdikleri gibi aynı oranda baz özelliği de gösterirler. Bu tür maddelere *amfolit*, *amfoter* veya *amfiprotik maddeler* adı verilir. Örneğin, HS^- iyonları ve H_2O hem asit ve hem de baz özelliği gösterirler:



Asit sabiti : Bir asidin protolizine ilişkin dengeye kütlelerin etkimesi yaşasını uygularsak,



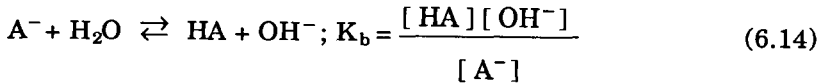
olur. Sulu çözeltilerde suyun molar konsantrasyonu sabit ve $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,555 \text{ mol/L}$ olduğundan $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_a$ alınarak,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (6.12)$$

yazılabilir. Burada K_a ya *asit sabiti* adı verilir. K_a nın logaritmasının eksi işaretlisine $\text{p}K_a$ adı verilir. Buna göre,

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (6.13)$$

olarak yazılır.* Bazlar için de benzer biçimde K_b *baz sabiti* tanımlanır:



Asitlerin kuvveti : Asitlerin kuvveti protoliz dengesinin konumu ile ölçülür. Bu dengenin sağa yatkınlığı oranında asidin kuvveti de artar. Protonlarını kantitatif olarak suya verebilen asitlere *kuvvetli asitler* adı verilir. Bu gibi asitler durumunda protoliz dengesi bütünüyle sağ yanın lehinedir. Kuvvetli asitlerin başlıcaları HCl , NH_4^+ ve HClO_4 dür. Benzer biçimde, suyun etkisiyle kantitatif olarak OH^- iyonu oluşturan bazlara da *kuvvetli bazlar* adı verilir.

* Genel olarak bir terimin logaritmasının eksi işaretlisini göstermek için *p - notasyonu* kullanılır. Örneğin, $\text{p}M = -\log [M]$ gibi.

ÇİZELGE - 27
Bazı asit ve bazların iyonlaşmaları

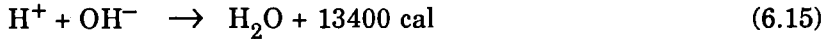
| Madde | Denge | K |
|---|---|--|
| Klorür asidi (HCl) | $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ | $K_a \gg 1$ |
| Asetik asit (CH_3COOH) | $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ | $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $= 1,74 \cdot 10^{-5}$ |
| Karbonat asidi (H_2CO_3) | $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ | $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $= 4,5 \cdot 10^{-7}$ |
| | $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ | $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$ $= 4,8 \cdot 10^{-11}$ |
| Amonyak (NH_3) | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ $= 1,76 \cdot 10^{-5}$ |

Etkime değeri : Asitlerin etkime değeri bir formül biriminin verebileceği hidrojen iyonu sayısına, bazların etkime değeri de bir formül biriminin verebileceği OH^- iyonu veya alabileceği proton sayısına eşittir. Örneğin, H_2SO_4 etkime değeri iki olan bir asit ve NaOH da etkime değeri bir olan bir bazdır.

Bazlar : Bazlar yapılarında OH^- iyonu bulunup bulunmamasına göre iki gruba ayrılırlar: (a) hidroksilli bazlar ve (b) anhidro bazlar (örneğin amonyak). Hidroksilli bazların sulu çözeltilerinde yalnız metal katyonları ile OH^- anyonları bulunur. Hidroksilli bazların sudaki çözünürlükleri bazlık kuvvetleri ile elele gider. Bilinen en kuvvetli bazlar

alkali hidroksitlerdir ve bunlar suda son derece kolay çözünürler. Toprak alkali metallerinin hidroksitleri suda çok daha az çözünürler. En çok çözünüeni $Ba(OH)_2$ ve en az çözünüeni de $Ca(OH)_2$ dir. $Mg(OH)_2$ suda eser miktarda çözünür ve öteki metal hidroksitleri ise suda pratikçe çözünmezler. Anhidro bazlar zayıf bazlardır. Bunların başlıcaları amonyak ve amin azotu içeren organik maddelerdir.

Çözeltilerin asitliği ve bazlığı : Bir çözeltinin asitliği o çözeltide büyük miktarda H^+ iyonu bulunmasından kaynaklanır ve çözeltiliye hidroksil (OH^-) iyonları yani baz katılmasıyla yok edilir. Buna karşıt olarak, bir çözeltinin bazlığı o çözeltide H^+ iyonlarına oranla daha fazla miktarda OH^- iyonu bulunmasından kaynaklanır ve ortama H^+ iyonları yani asit katılmasıyla yok edilir. Böylece, asitlik veya bazlık özelliklerinin yok edilmesine *nötralleşme* adı verilir. Nötralleşmede temel olay, H^+ ve OH^- iyonlarının birbirleri ile birleşerek su oluşturmalarıdır:



Nötralleşme reaksiyonu sırasında açığa çıkan ısıya *nötralleşme ısı* adı verilir. Nötralleşme ısı, çözelti durumunda bütün kuvvetli asit ve bazlar için aynı olup 13400 cal/mol dür. Asit veya baz özelliği göstermeyen çözeltilere *nötral* adı verilir.

Asitlendirme ve kalevilendirme : Bir çözeltiye, asit özelliği gösterinceye kadar asit katılması işlemine *asitlendirme* adı verilir. Bu işlemin karşıtına, yani bir çözeltiye baz özelliği gösterinceye kadar baz katılması işlemine de *kalevilendirme* adı verilir. Bu işlemlerde dikkat edilmesi gereken nokta, çözeltinin iyice karıştırılmasından sonra tümünün asit veya baz özelliği göstermesine yetecek kadar asit veya baz katılmış olmasıdır. Kalevilendirme işlemleri için genellikle sodyum hidroksit ($NaOH$) ve potasyum hidroksit (KOH) gibi kuvvetli bazların seyreltik çözeltileri kullanılır. Asitlendirme işlemleri de kuvvetli asitlerin seyreltik çözeltileri kullanılarak yapılır. Bu işlemler sırasında çözeltiye aşırı miktarda asit veya baz katmaktan sakınmalıdır. Genellikle, nötralleşmeden sonra 1 - 2 mL asit veya baz çözeltisi fazlasının katılması yeterlidir.

Sulu çözeltilerde yapılan reaksiyonlar için daima seyreltik asitler kullanılır. Derişik asitler, ancak özel olarak belirtilen yerlerde kullanılır. Asitlerin ve özellikle sülfat asidinin seyreltilmesi sırasında daima suyun içine derişik asit katılmalı, bunun karşısı yapılmamalıdır. Özellikle sülfat asidine su katılırsa hidratasyon ve seyrelme ısılarının çok büyük olması nedeniyle su kaynar ve sıçramalara neden olur. Laboratuvarda kullanılan derişik asit ve bazların yüzdeleri (Çizelge - 27) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 27

Laboratuvarda kullanılan başlıca derişik asitlerin ve amonyağın sulu çözeltilerinin özellikleri

| Asit veya baz | % | Yoğunluk | Molarite |
|--|---------|-----------|----------|
| Klorür asidi (HCl) | 35-37 | 1,18-1,19 | 12,0 |
| Nitrat asidi (HNO ₃) | 68-70 | 1,41 | 15,5 |
| Sülfat asidi (H ₂ SO ₄) | 96-98,5 | 1,84 | 18,0 |
| Perklorat asidi (HClO ₄) | 70 | 1,67 | 11,6 |
| Fosfat asidi (H ₃ PO ₄) | 85 | 1,69 | 14,7 |
| Fluorür asidi (HF) | 46 | 1,15 | 26,5 |
| Bromür asidi (HBr) | 40 | 1,38 | 6,8 |
| İyodür asidi (HI) | 45 | 1,48 | 5,2 |
| Asetik asit (CH ₃ COOH) | 99,5 | 1,05 | 17,4 |
| Amonyak (NH ₃) | 27 | 0,90 | 14,3 |

Laboratuvarda çökeltilerin asitlerde çözülmesi veya çözeltilerin asitlendirilmesi sırasında aşağıdaki durumlar göz önüne alınmalıdır.

Klorür asidi : Çökeltilerin çözülmesi ve çözeltilerin asitlendirilmesi için en uygun asittir. Kurşun, talyum, gümüş ve cıva(I) klorürler dışındaki tüm klorürler suda çözünürler. Kurşun klorür derişik klorür asidinde kompleks oluşturarak önemli oranda çözünür.

Nitrat asidi : Bütün nitratlar suda çözünürler. Bununla birlikte, nitrat asidi kuvvetli bir yükseltgen olduğundan çökeltilerin çözülmesi için pek uygun değildir. Çözünme reaksiyonu çoğu kez bir redoks ile birlikte yürür ve bu durum kırmızı renkli azot oksitlerinin çıkışıyla anlaşılır.

Sülfat asidi : Toprak alkali metallerinin sülfatları ve kurşun sülfat suda çözünmez. Bu nedenle, bu metalleri içeren çökeltilerin çözülmesinde veya çözeltilerin asitlendirilmesinde sülfat asidi kullanılamaz. Ayrıca, sülfat asidi özellikle derişik durumda ve sıcakta yükseltgen olarak etkir.

Lewis asit - baz kuramı (1916)

G.N. Lewis 1916 yılında geniş kapsamlı bir asit-baz kuramı ortaya koymuştur. Lewis'e göre, bir elektron çifti alabilen maddeler asit (elektron akseptör) ve bir elektron çifti verebilen maddeler de baz (elektron donör) olarak tanımlanır. Bu kuram, susuz ortamda ve proton içermeyen asitlerin (örneğin, BF_3 ve AlCl_3 gibi) reaksiyonlarının açıklanmasında yararlıdır. Ayrıca, metal koordinasyon bileşiklerinin oluşumu bu kuram yardımıyla asit-baz reaksiyonları gibi düşünülerek kolaylıkla anlaşılır. Bu kuramda, Brönsted kuramında protona verilen özel rolü elektron çiftleri üstlenmiştir. Aşağıda (Çizelge - 28) de Lewis asit-baz reaksiyonlarına ilişkin bazı örnekler verilmiştir.

ÇİZELGE - 28

Lewis asit - baz reaksiyonları

| Lewis asidi (Elektron çifti alıcı) | Lewis bazı (Elektron çifti verici) | Lewis tuzu (Koordinasyon bileşiği) |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $ \overline{\text{O}} ^{2-} \text{Ca}^{2+}$ | $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-} \text{Ca}^{2+}$ |
| $\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{B} \\ \\ \text{F} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{F}-\text{B} \leftarrow \text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{N} \end{array}$ |
| Ag^+ | $2[:\text{NH}_3]$ | $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Ag} \leftarrow \text{NH}_3]^+$ Gümüş diammin kompleksi |
| AlCl_3 | $:\text{Cl}^-$ | $[\text{AlCl}_4]^-$ |
| F_3B | $:\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{F}_3\text{B} \begin{array}{l} \text{(-)} \quad \text{(+)} \\ \text{---} \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ Bor triflorür eterat |

Görüldüğü gibi, asit-baz reaksiyonu bir *kovalent bağın* oluşması ile birlikte yürümekte ve sonuç olarak *koordinasyon bileşiği* (Lewis tuzu) adı verilen bir bileşik oluşmaktadır. Lewis'in asit-baz kuramı Brönsted kuramından daha geniş kapsamlı olmakla birlikte iki kuram arasında uygunluk vardır. Örneğin, bir Lewis bazı olan NH_3 aynı zamanda bir Brönsted bazı ve bir Lewis asidi olan H^+ da aynı zamanda bir Brönsted asididir. Böylece, proton içeren maddeler birer Lewis asididirler ve bir bazdan bir elektron çifti alarak kovalent bağ yaparlar:



ÇİZELGE - 29
Asit sabitleri
(Lurie, 274 - 281)

| Asit | K_a | pK_a |
|-----------------------------------|----------------------------|--------|
| Asetik asit, CH_3COOH | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | 4,76 |
| Benzoik asit, C_6H_5COOH | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | 4,21 |
| Borik asit (orto-), H_3BO_3 | $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ | 9,24 |
| Borik asit (tetra-), $H_2B_4O_7$ | $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,74 |
| | $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$ | 7,70 |
| Formik asit, $HCOOH$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,75 |
| Fosfat asidi (orto-), H_3PO_4 | $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ | 2,12 |
| | $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ | 7,21 |
| | $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$ | 12,38 |
| Fosfat asidi (piro-), $H_4P_2O_7$ | $K_1 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ | 1,52 |
| | $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-3}$ | 2,64 |
| | $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,70 |
| | $K_4 = 4,3 \cdot 10^{-10}$ | 9,37 |
| Fluorür asidi, HF | $6,8 \cdot 10^{-4}$ | 3,17 |
| o-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$ | $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,95 |
| | $K_2 = 4,0 \cdot 10^{-6}$ | 5,40 |
| m-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$ | $K_1 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ | 3,70 |
| | $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ | 4,60 |
| p-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$ | $K_1 = 2,9 \cdot 10^{-4}$ | 3,54 |
| | $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ | 4,46 |
| Fumarik asit, $HOOCHC = CHCOOH$ | $K_1 = 9,3 \cdot 10^{-4}$ | 3,03 |
| | $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ | 4,38 |
| Karbonat asidi, $CO_2(aq) + H_2O$ | $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ | 6,35 |
| | $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ | 10,32 |
| Maleik asit, $HOOCHC = CHCOOH$ | $K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,92 |
| | $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-7}$ | 6,23 |
| Malik asit, $HOOCH(OH)CH_2COOH$ | $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ | 3,46 |
| | $K_2 = 8,9 \cdot 10^{-6}$ | 5,05 |
| Malonik asit, $HOOCH_2COOH$ | $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,85 |
| | $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-6}$ | 5,70 |
| Oksalik asit, $H_2C_2O_4$ | $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ | 1,25 |
| | $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ | 4,27 |
| Salisilik asit, $C_6H_4(OH)COOH$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 2,97 |

ÇİZELGE - 29 (Devam)

| Asit | K_a | pK_a |
|---|---|----------------------|
| Siyanür asidi, HCN | $6,2 \cdot 10^{-10}$ | 9,21 |
| Sitrik asit, HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH | $K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ | 3,13 4,76 6,40 |
| Sülfat asidi, H ₂ SO ₄ | $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,94 |
| Sülfamik asit, H ₂ NSO ₃ H | 0,105 | 0,98 |
| Sülfite asidi, H ₂ SO ₃ | $K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ | 1,76 7,20 |
| Sülfür asidi, H ₂ S | $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ | 6,99 12,89 |
| Süksinik asit, HOOCCH ₂ CH ₂ COOH | $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$ | 4,21 5,63 |
| Tartarik asit, HOOC CH (OH) CH (OH) COOH | $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ | 3,04 4,37 |

ÇİZELGE - 30

Bazı organik bazların bazlık sabitleri

| Baz | Denge | pK_b |
|--------------|--|--------------|
| Amonyak | $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ | 4,755 |
| Metilamin | $CH_3NH_2 + H^+ \rightleftharpoons CH_3NH_3^+$ | 3,28 |
| Dimetilamin | $(CH_3)_2NH + H^+ \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+$ | 2,97 |
| Trimetilamin | $(CH_3)_3N + H^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+$ | 4,09 |
| Etilamin | $C_2H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+$ | 3,33 |
| Etilendiamin | $H_2N(CH_2)_2NH_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2N(CH_2)_2NH_3^+$ $H_2N(CH_2)_2NH_3^+ + H^+ \rightleftharpoons ^+H_3N(CH_2)_2NH_3^+$ | 4,04 6,82 |
| Anilin | $C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+$ | 9,38 |
| Piridin | $C_5H_5N + H^+ \rightleftharpoons C_5H_5NH^+$ | 8,82 |

6.2. SUYUN İYONLAŞMASI VE pH KAVRAMI

pH kavramı

Bir çözeltinin asitliği veya bazlığı çözeltideki H^+ iyonu molar konsantrasyonu ile ölçülür. Çözeltideki H^+ iyonları molar konsantrasyonu 10^{-7} den büyükse çözelti asidik, 10^{-7} den küçükse çözelti bazik ve 10^{-7} ye eşitse çözelti nötraldir. Çözeltilerin asitliğini belirleyen H^+ iyonu molar konsantrasyonları 10 rakamının eksi üsleri ile gösterilir. Bu gösteriş biçimi fazla kullanışlı olmadığından 1909 yılında Sørensen tarafından pH kavramı ortaya konulmuştur. Buna göre, hidrojen iyonu molar konsantrasyonunun logaritmasının eksi işaretlisine pH adı verilir ve,

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+] \quad (6.17)$$

biçiminde gösterilir. Buna göre,

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (6.18)$$

olur. Benzer biçimde, OH^- iyonu molar konsantrasyonunun logaritmasının eksi işaretlisine pOH adı verilir:

$$pOH = -\log [OH^-] = \log 1/[OH^-] \quad (6.19)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad (6.20)$$

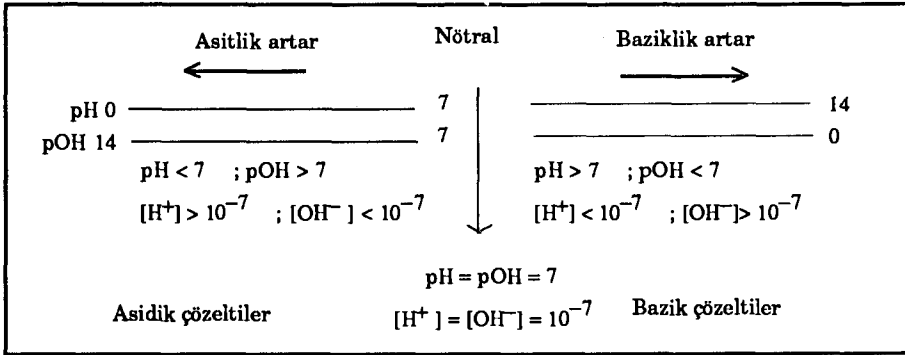
Buna göre, çözeltileri pH kavramına göre aşağıdaki biçimde sınıflandırabiliriz:

Asidik çözeltiler : $pH < 7$; $pOH > 7$

Nötral çözeltiler : $pH = 7$; $pOH = 7$

Bazik çözeltiler : $pH > 7$; $pOH < 7$

Bu sonuçlar aşağıda (Şekil – 52) de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil - 52 : Bir çözeltinin asit ve baz özelliğinin pH, pOH, [H⁺] ve [OH⁻] değerlerine bağlı olarak değişimi.

Suyun iyonlaşması

Suyun çok az da olsa elektrik akımını iletmesi su moleküllerinin disosiyasyon sonucu iyonlarına ayrıştığını gösterir:



veya daha basit olarak,



yazılabilir. bu dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygularsak,

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.23)$$

olur. Su moleküllerinin çok az bir bölümünün iyonlaşması söz konusu olduğundan suyun molar konsantrasyonu sabit olarak alınabilir. Buna göre, [H₂O] = 1000/18 = 55,555 mol/L olduğundan denge sabiti ifadesi,

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (6.24)$$

biçiminde yazılabilir. Sabit olan K [H₂O] çarpımını K_{su} ile gösterilerek,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (6.25)$$

bağıntısı elde edilir. K_{su} sabitine suyun *disosiyasyon veya iyonlaşma sabiti* adı verilir. K_{su} yalnız sıcaklığa bağlı olarak değişir. Saf su için çeşitli sıcaklıklardaki K_{su} değerleri (Çizelge - 31) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 31

Suyun iyonlaşma sabitinin sıcaklıkla değişimi

| Sıcaklık (°C) | K_{su} | pK_{su} | $pH = pOH = 1/2pK_{su}$ |
|---------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| 0 | $0,1139 \cdot 10^{-14}$ | 14,9435 | 7,4718 |
| 5 | $0,1846 \cdot 10^{-14}$ | 14,7338 | 7,3669 |
| 10 | $0,2920 \cdot 10^{-14}$ | 14,5346 | 7,2673 |
| 15 | $0,4505 \cdot 10^{-14}$ | 14,3463 | 7,1732 |
| 20 | $0,6809 \cdot 10^{-14}$ | 14,1669 | 7,0835 |
| 25 | $1,008 \cdot 10^{-14}$ | 13,9965 | 6,9983 |
| 30 | $1,469 \cdot 10^{-14}$ | 13,8330 | 6,9165 |
| 35 | $2,089 \cdot 10^{-14}$ | 13,6801 | 6,8401 |
| 40 | $2,919 \cdot 10^{-14}$ | 13,5348 | 6,7674 |
| 45 | $4,018 \cdot 10^{-14}$ | 13,3960 | 6,6980 |
| 50 | $5,474 \cdot 10^{-14}$ | 13,2617 | 6,6309 |
| 55 | $7,296 \cdot 10^{-14}$ | 13,1369 | 6,5685 |
| 60 | $9,610 \cdot 10^{-14}$ | 13,0171 | 6,5086 |
| 70 | $16 \cdot 10^{-14}$ | 12,80 | 6,40 |
| 80 | $25 \cdot 10^{-14}$ | 12,60 | 6,30 |
| 90 | $37 \cdot 10^{-14}$ | 12,43 | 6,22 |
| 100 | $54 \cdot 10^{-14}$ | 12,27 | 6,13 |

Genel olarak, K_{su} nun sıcaklığa bağlı olarak değişimi,

$$\log K_{su} = - 4471, 33/T + 6,0846 - 0,01705 T \quad (6.26)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Suyun disosiyasyonu sıcaklık ile arttığından K_{su} nun değeri sıcaklıkla birlikte büyür ve ancak 25 °C için $K_{su} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ olarak alınabilir. Buna göre,

$$\boxed{[H^+][OH^-] = K_{su} = 1,0 \cdot 10^{-14}} \quad (6.27)$$

yazılır ve bu eşitliğin her iki yanının logaritması alınıp - 1 ile çarpılarak,

$$- \log [H^+] - \log [OH^-] = - \log K_{su} = - \log (1,0 \cdot 10^{-14}) \quad (6.28)$$

bulunur ve buradan,

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_{\text{su}} = 14} \quad (6.29)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı yalnız saf su için değil bütün asidik ve bazik çözeltiler için de geçerlidir. Buna göre, bir çözeltinin asitliği veya bazlığı ne olursa olsun, hiç bir zaman H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonları sıfır olmaz. Bunlar birbirleri ile ters orantılı olarak değişirler. Saf suyun iyonlaşmasını göz önüne alacak olursak, her bir su molekülünün iyonlaşması sonucunda bir tane H^+ ve bir tane OH^- iyonu olduğundan daima $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ olacaktır. Buna göre,

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{su}} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (6.30)$$

$$\text{veya } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{su}}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \quad (6.31)$$

bulunur. Bu bağıntıya göre, 10^7 tane su molekülünden yalnız bir tanesi disosiyeye olmaktadır ve bu bağıntı,

$$\text{pH} = \text{pOH} = 1/2\text{pK}_{\text{su}} = 7,0 \quad (6.32)$$

biçiminde yazılabilir. Buna göre, her bir sıcaklık için nötral çözeltilerin pH ları birbirinden farklıdır ve yalnız 25 °C için nötral nokta $\text{pH} = 7,0$ dedir.

pH hesapları

pH ile ilgili hesaplamalarda başlıca iki tür işlemle karşılaşılır. Birinci durumda pH ı bilinen bir çözeltideki H^+ iyonu molar konsantrasyonunun ve ikinci durumda da H^+ iyonu molar konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin pH ının hesaplanması söz konusudur. Bu hesaplamaların temelleri aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir.

ÖRNEK : Bir çözeltide $\text{pH} = 3,28$ dir. Bu çözeltideki H^+ iyonları molar konsantrasyonunu bulunuz.

$$\begin{aligned} \text{Çözüm : } & \text{Çözeltideki } \text{H}^+ \text{ iyonu molar konsantrasyonu,} \\ & [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,28} = 10^{0,72} \cdot 10^{-4} = (\text{antilog } 0,72) \cdot 10^{-4} \\ & = 5,248 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

bulunur. Burada, 10 un eksi üssü olan ondalık sayı biri artı bir ondalık sayı ve öteki de eksi bir tam sayı olan iki bölüme ayrılır. Daha sonra artı ondalık sayının antilogaritması alınır yani logaritması bu ondalık sayı olan sayının kendisi bulunur. (Üssün ayrılmasında, $10^a \cdot 10^b = 10^{a+b}$ formülünden yararlanır).

ÖRNEK: H^+ iyonu molar konsantrasyonu $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L olan bir çözeltinin pH ını bulunuz.

Çözüm: Çözeltinin pH değeri,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] = -\log (2,0 \cdot 10^{-4}) = -(\log 2,0 + \log 10^{-4}) \\ &= -(0,3 - 4) = 3,70 \end{aligned}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK: Bir çözeltide $[H^+] = 5,18 \cdot 10^{-9}$ mol/L dir. Bu çözelti için $[OH^-]$, pH ve pOH değerlerini hesaplayınız.

Çözüm: $[H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ bağıntısından,

$$[OH^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,18 \cdot 10^{-9}} = 1,935 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

bulunur. pH ise,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H^+] = -\log (5,18 \cdot 10^{-9}) = -(\log 5,18 + \log 10^{-9}) \\ &= -(0,71 - 9) = 8,29 \end{aligned}$$

bulunur. pOH ise, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ bağıntısından,

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8,29 = 5,71$$

olarak bulunur.

ÖRNEK: $\text{pH} = -0,55$ olan bir çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonu nedir?

Çözüm: Çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonu,

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{0,55} = 3,55 \text{ mol/L}$$

bulunur.

ÖRNEK : 26,00 mL 0,200 M NaOH çözeltisi ile 50,00 mL 0,100 M HCl çözeltisi karıştırılıyor. Ele geçen çözeltinin pH'ını bulunuz.

Çözüm : Başlangıç çözeltilerindeki HCl ve NaOH mol sayıları,

$$\text{Mol HCl} = (0,0500 \text{ L}) (0,100 \text{ mol/L}) = 0,00500 \text{ mol}$$

$$\text{Mol NaOH} = (0,0260 \text{ L}) (0,200 \text{ mol/L}) = 0,00520 \text{ mol}$$

dür. Buna göre, karıştırmadan sonra nötralleşme sonucunda çözeltide $0,00520 - 0,00500 = 0,00020$ mol NaOH fazlası kalır. Karışımın toplam hacmi $26,00 + 50,00 = 76,00 \text{ mL} = 0,0760 \text{ L}$ olduğundan ve NaOH'ın bütünüyle iyonlaştığı göz önüne alınarak,

$$[\text{OH}^-] = \frac{2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,0760 \text{ L}} = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log (2,63 \cdot 10^{-3}) = 2,58$$

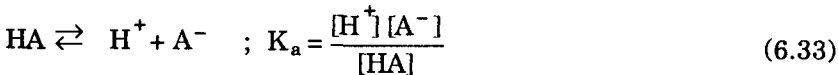
$$\text{pH} = 14,00 - 2,58 = 11,42$$

bulunur.

6.3. ZAYIF ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ

Henderson - Hasselbalch denklemi

Zayıf bir asidin iyonlaşmasına ilişkin,



dengeğini göz önüne alalım. Denge sabiti ifadesini,

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (6.34)$$

biçiminde yazıp bu bağıntının her iki yanının logaritmasını alıp -1 ile çarparsak,

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (6.35)$$

olur. Burada, $-\log [H^+] = \text{pH}$; $-\log K_a = \text{p}K_a$ ve $-\log [HA] / [A^-] = \log [A^-] / [HA]$ alınırsa,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}} \quad (6.36)$$

denklemini elde edilir. Bu denkleme *Henderson - Hasselbalch denklemi* adı verilir. Buna göre,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Konjuge Brönsted bazı}]}{[\text{Brönsted asidi}]} \quad (6.37)$$

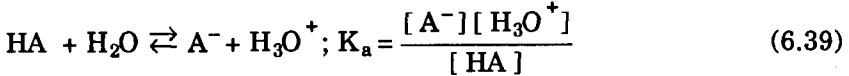
yazılabilir. Zayıf bazlar için de benzer yoldan,

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[B^+]}{[BOH]} \quad (6.38)$$

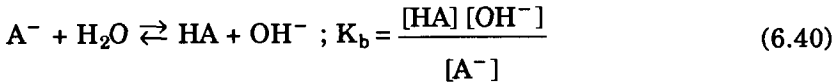
denklemini elde edilir.

Bir maddenin asit ve baz sabitleri arasındaki ilişki

Bir HA asidi için,



ve bu asidin karşılık bazı için de,



dengeleri yazılabilir. (6.39) ve (6.40) bağıntıları taraf tarafa çarpılırsa,

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_{su} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (6.41)$$

elde edilir. Bu bağıntının her iki yanının logaritması alınıp -1 ile çarpılırsa,

$$\boxed{\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14} \quad (6.42)$$

bağıntısı elde edilir.

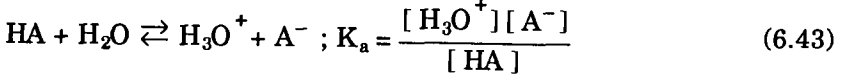
ÇİZELGE - 32

Asit ve bazlarının kuvvetlerin pK değerlerine göre sıralanışı

| Kuvvet | pK _a | Denge | pK _b |
|--|---|--|-----------------|
| Çok kuvvetli (pK _a < 0) | ~ - 10,00 | HClO ₄ ⇌ H ⁺ + ClO ₄ ⁻ | ~ 24,00 |
| | ~ - 10,00 | HI ⇌ H ⁺ + I ⁻ | ~ 24,00 |
| | ~ - 9,00 | HBr ⇌ H ⁺ + Br ⁻ | ~ 23,00 |
| | ~ - 7,00 | HCl ⇌ H ⁺ + Cl ⁻ | ~ 21,00 |
| | ~ - 3,00 | H ₂ SO ₄ ⇌ H ⁺ + HSO ₄ ⁻ | ~ 17,00 |
| | - 1,74 | H ₃ O ⁺ ⇌ H ⁺ + H ₂ O | 15,74 |
| | - 1,32 | HNO ₃ ⇌ H ⁺ + NO ₃ ⁻ | 15,32 |
| | ~ 0,00 | HClO ₃ ⇌ H ⁺ + ClO ₃ ⁻ | ~ 14,00 |
| Kuvvetli (pK _a = 0 - 4,5) | 1,25 | H ₂ C ₂ O ₄ ⇌ H ⁺ + HC ₂ O ₄ ⁻ | 12,75 |
| | 1,76 | H ₂ SO ₃ ⇌ H ⁺ + HSO ₃ ⁻ | 12,24 |
| | 1,94 | HSO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + SO ₄ ²⁻ | 12,06 |
| | 1,52 | H ₃ PO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻ | 12,48 |
| | 1,97 | HClO ₂ ⇌ H ⁺ + ClO ₂ ⁻ | 12,03 |
| | 2,22 | [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ ⇌ H ⁺ + [Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ | 11,78 |
| | 2,22 | H ₃ AsO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ AsO ₄ ⁻ | 11,78 |
| | 3,17 | HF ⇌ H ⁺ + F ⁻ | 10,83 |
| | 3,29 | HNO ₂ ⇌ H ⁺ + NO ₂ ⁻ | 10,71 |
| Orta kuvvette (pK _a = 4,5 - 9) | 4,76 | CH ₃ COOH ⇌ H ⁺ + CH ₃ COO ⁻ | 9,24 |
| | 4,85 | [Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ ⇌ H ⁺ + [Al(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ | 9,15 |
| | 6,35 | H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻ | 7,65 |
| | 6,99 | H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS ⁻ | 7,01 |
| | 7,21 | H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ | 6,79 |
| | 7,30 | HClO ⇌ H ⁺ + ClO ⁻ | 6,70 |
| Zayıf (pK _a = 9 - 14) | 9,24 | H ₃ BO ₃ ⇌ H ⁺ + H ₂ BO ₃ ⁻ | 4,76 |
| | 9,25 | NH ₄ ⁺ ⇌ H ⁺ + NH ₃ | 4,75 |
| | 9,21 | HCN ⇌ H ⁺ + CN ⁻ | 4,79 |
| | 9,90 | H ₄ SiO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₃ SiO ₄ ⁻ | 4,10 |
| | 10,32 | HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻ | 3,68 |
| | 11,62 | H ₂ O ₂ ⇌ H ⁺ + HO ₂ ⁻ | 3,38 |
| 12,38 | HPO ₄ ²⁻ ⇌ H ⁺ + PO ₄ ³⁻ | 1,62 | |
| Çok zayıf (pK _a > 14) | 15,74 | H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ | - 1,74 |
| | ~ 23,00 | NH ₃ ⇌ H ⁺ + NH ₂ ⁻ | ~ - 9,00 |
| | ~ 24,00 | OH ⁻ ⇌ H ⁺ + O ²⁻ | ~ - 10,00 |
| | ~ 34,00 | CH ₄ ⇌ H ⁺ + CH ₃ ⁻ | ~ - 20,00 |
| | ~ 38,60 | H ₂ ⇌ H ⁺ + H ⁻ | ~ - 24,60 |

6.4. BİR ZAYIF ASİTTEN TÜREYEN TÜRLERİN BAĞIL BOLLUĞU

Zayıf bir monoprotik asidin protoliz dengesini göz önüne alalım:



Ortamdaki toplam asit konsantrasyonu asitten türeyen tüm türlerin konsantrasyonları toplamına eşittir:

$$\text{Toplam A} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (6.44)$$

Denge sabiti ifadesinden bulunan $[\text{HA}]$ değerini burada yerine koyarsak,

$$\text{Toplam A} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a} + [\text{A}^-] = [\text{A}^-] \underbrace{\left[\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} + 1 \right]}_{Q_1} = [\text{A}^-] Q_1 \quad (6.45)$$

bulunur. Buna göre, çözeltide çeşitli biçimlerde bulunan A türlerinin bağıl bollukları veya kesirleri aşağıdaki biçimde hesaplanır:

$$\text{HA'nın kesri} = \alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{\text{Toplam A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a} \cdot \frac{1}{[\text{A}^-] Q_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \cdot \frac{1}{Q_1} \quad (6.46)$$

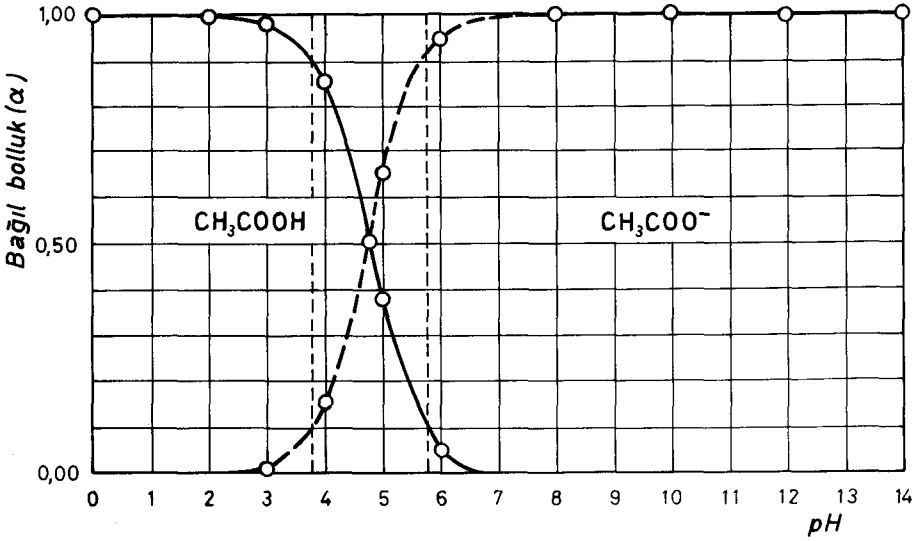
$$\text{A}^- \text{nin kesri} = \alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{\text{Toplam A}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] Q_1} = \frac{1}{Q_1} \quad (6.47)$$

Bu bağıntılar yardımıyla zayıf bir monoprotik asidin çözeltisinde bulunan iyonlaşmamış asit konsantrasyonunun kesri ve oluşan karşılık bazın konsantrasyonunun kesri çözeltinin H_3O^+ iyonu konsantrasyonuna (veya pH'ına) bağlı olarak hesaplanır. Bulunan bu kesirler toplam asit konsantrasyonu ile çarpılarak belirli bir pH için ortamdaki türlerin konsantrasyonları bulunabilir.

ÇİZELGE - 33

Asetik asidin çeşitli türlerinin bağıl bolluklarının pH a bağlı olarak değişimi

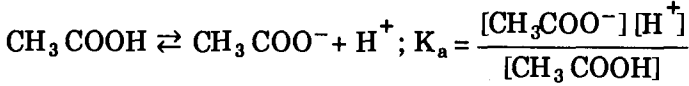
| pH | CH_3COOH kesri = $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \cdot \frac{1}{Q_1}$ | CH_3COO^- kesri = $\frac{1}{Q_1}$ | Başka tür |
|-------|---|---|---|
| 0,00 | 1,0000 | $1,74 \cdot 10^{-5}$ | CH_3COOH |
| 2,00 | 0,9982 | $1,74 \cdot 10^{-3}$ | |
| 3,00 | 0,9829 | 0,0171 | |
| 3,76 | | | CH_3COOH ve CH_3COO^- (Tampon bölgesi: $3,76 < \text{pH} < 5,76$) |
| 4,00 | 0,8518 | 0,1482 | |
| 4,76 | 0,5000 | 0,5000 | |
| 5,00 | 0,3649 | 0,6350 | |
| 5,76 | | | CH_3COO^- |
| 6,00 | 0,0543 | 0,9456 | |
| 8,00 | $5,74 \cdot 10^{-4}$ | 0,9994 | |
| 10,00 | $5,75 \cdot 10^{-6}$ | 0,9999 | |
| 12,00 | $5,75 \cdot 10^{-8}$ | 0,9999 | |
| 14,00 | $5,75 \cdot 10^{-9}$ | 1,0000 | |



Şekil - 53 : Asetik asitten türeyen türlerin bağıl bolluklarının pH a bağlı olarak değişimi.

ÖRNEK : 0,1 M asetik asit çözeltisi 25°C de % 1,30 oranında disosiyeye olduğuna göre asit sabitini bulunuz.

Çözüm : Asetik asidin iyonlaşma dengesi,



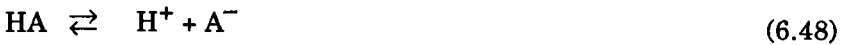
dır. Toplam asetik asidin % 1,30 u disosiyeye olduğuna göre, disosiyeye olan miktar = 0,1 . 0,013 = 0,0013 mol/L ; disosiyeye olmamış asetik asidin denge konsantrasyonu $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1000 - 0,0013 = 0,0987$ mol/L ve $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0013$ mol/L dir. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulduğunda,

$$K_a = \frac{(1,30 \cdot 10^{-3})(1,30 \cdot 10^{-3})}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

bulunur.

6.5. ZAYIF ASİTLERİN ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ

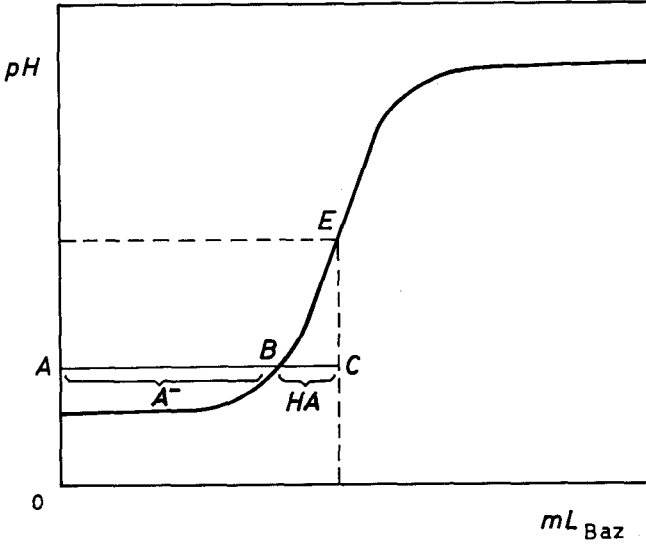
Zayıf asitler,



dengesine göre disosiyeye olurlar. Bu dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygularsak,

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (6.49)$$

olur. Potansiyometrik yöntemle K_a asit sabitini tayin etmek için asit kuvvetli bir bazla nötralleştirilir ve bu sırada çözeltinin pH değişmesi izlenir. Elde edilen değerler yardımıyla $\text{pH} = f(mL_{\text{Baz}})$ grafiği çizilir. Böyle bir nötralleşme eğrisi (Şekil - 54) de gösterilmiştir.



Şekil - 54 : Nötralleşme eğrisi.

Zayıf asidin nötralleşmesi,



denklemleri ile gösterilir. Buna göre, belirli bir pH daki nötralleşmiş asit konsantrasyonunun nötralleşmemiş asit konsantrasyonuna oranı $\frac{\overline{\text{AB}}}{\overline{\text{BC}}}$ uzunluğunun $\overline{\text{BC}}$ uzunluğuna oranına eşittir.

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\overline{\text{AB}}}{\overline{\text{BC}}} \quad (6.51)$$

Buna göre kütlelerin etkimesi yasası,

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot \frac{\overline{\text{AB}}}{\overline{\text{BC}}} \quad (6.52)$$

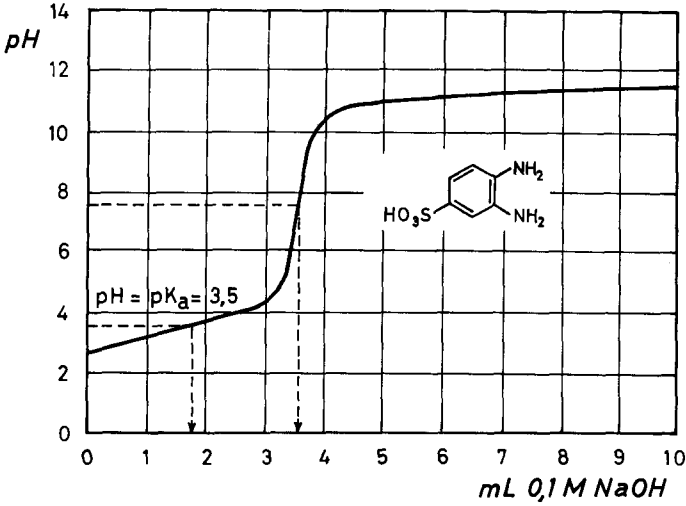
biçimini alır. Ayrıca eşdeğer noktanın yarısında yani asidin yarısı nötralleştiği zaman $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ olur ve (6.52) ifadesi,

$$K_a = [\text{H}^+] \quad (6.53)$$

$$\text{veya } \text{p}K_a = \text{pH} \quad (6.54)$$

biçimini alır.

ÖRNEK : 3,4 - diaminobenzensülfon asidinin 0,1 M NaOH çözeltisi ile nötralleşmesini gösteren eğri (Şekil - 55) de verilmiştir.



Şekil - 55 : 3,4 - diaminobenzensülfon asidinin 0,1 M NaOH çözeltisiyle nötralleştirilmesi.

Bu grafikten çeşitli pH değerleri için $\overline{AB} / \overline{BC}$ oranları bulunarak (6.52) den asit sabitleri hesaplanırsa aşağıdaki değerler ele geçer:

$$\text{pH} = 3,5 \quad K_1 = 3,162 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 4,0 \quad K_2 = 3,235 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 4,5 \quad K_3 = 2,840 \cdot 10^{-4}$$

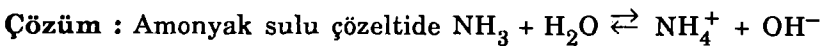
Hesaplanan bu sabitlerin ortalaması alınarak $K_a = 3,075 \cdot 10^{-4}$ bulunur. Öte yandan, eşdeğer noktanın yarısına karşılık gelen noktada $\text{pH} = 3,5$ olduğundan (6.54) den,

$$\text{p}K_a = \text{pH} = 3,5$$

ve $K_a = 3,162 \cdot 10^{-4}$

bulunur. İki sonuç arasındaki fark deney hatasından ileri gelmektedir.

ÖRNEK : 0,02 M amonyak çözeltisinin disosiyasyon yüzdesini bulunuz.



dengesine göre iyonlaşır. Denge durumunda $[\text{NH}_4^+] = X$ mol/L ise, her bir NH_4^+ iyonuna karşılık bir OH^- iyonu olduğundan $X = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ olur. Denge durumundaki amonyak konsantrasyonu ise başlangıç konsantrasyonu ile iyonlaşan miktarın farkına eşit olduğundan $[\text{NH}_3] = (0,02 - X)$ mol/L olur. Bu değerleri iyonlaşma dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygulayarak yerine koyarsak,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(X)(X)}{0,02 - X} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (\text{a})$$

$$X^2 + (1,76 \cdot 10^{-5})X - 3,52 \cdot 10^{-7} = 0 \quad (\text{b})$$

olur ve buradan $X = 5,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L bulunur. Buradan denge konsantrasyonları,

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,02000 - 0,00058 = 0,01942 \text{ mol/L}$$

$$\text{ve Disosiyasyon yüzdesi} = \frac{5,8 \cdot 10^{-4}}{0,02} \cdot 100 = \% 2,9$$

bulunur.

Yaklaşık çözüm: X in değeri 0,02 ye oranla küçük olduğundan $0,02 - X \cong 0,02$ olarak alınabilir. Bu durumda (a) denklemi

$$X^2 = 3,52 \cdot 10^{-7} \quad (\text{c})$$

biçimini alır ve buradan $X = \sqrt{3,7 \cdot 10^{-7}} = 5,9 \cdot 10^{-4}$ mol/L bulunur. Görülüyorki, bulunan bu sonuç öncekiyle yeterli bir uygunluk içindedir. Bu tür işlemler yalnız toplama ve çıkarma durumlarında uygulanabilir, çarpma ve bölmede uygulanamaz. Ayrıca yaklaşık değer alırken ihmal edilen sayının yanında ihmal edildiği öteki sayıya oranla yeter derecede küçük olması gereklidir. Örneğin, 0,1 in yanında 0,03 ihmal edilemez.

ÖRNEK : 1,0 M fenol çözeltisinde pH = 5,00 dir. Buradan fenolün disosiyasyon sabitini bulunuz.

Çözüm : Fenol, $C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$ dengesine göre disosiyasyon olur. Her bir fenol molekülünden disosiyasyon sonucu bir $C_6H_5O^-$ iyonu ile bir H^+ iyonu olduğundan denge durumunda $[C_6H_5O^-] = [H^+]$ dir. pH dan $[H^+] = 10^{-5}$ mol/L bulunur. Buna göre denge durumunda disosiyasyon olmamış fenol konsantrasyonu $[C_6H_5OH] = 1,0 - 10^{-5} \cong 1,0$ mol/L bulunur. İyonlaşma dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygulayıp bu değerleri yerine koyarak,

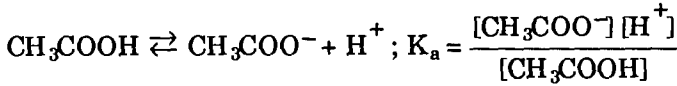
$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-][H^+]}{[C_6H_5OH]} = \frac{(10^{-5})(10^{-5})}{1,0}$$

$$= 1,0 \cdot 10^{-10}$$

bulunur.

ÖRNEK : 0,20 M asetik asit çözeltisinin H^+ iyonu konsantrasyonunu ve disosiyasyon yüzdesini bulunuz.

Çözüm : Asetik asidin iyonlaşma dengesi,



dir. Denge durumunda, iyonlaşan asetik asit konsantrasyonu X mol/L ise, $[H^+] = [CH_3COO^-] = X$ mol/L ve $[CH_3COOH] = 0,20 - X \cong 0,20$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularsa,

$$\frac{(X)(X)}{0,20} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan,

$$X = [H^+] = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

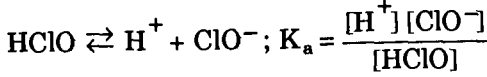
bulunur. Buna göre disosiyasyon yüzdesi,

$$100 \cdot \alpha = \frac{X}{C} \cdot 100 = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{0,20} \cdot 100 = \% 0,933$$

olur.

ÖRNEK : Hipoklorit asidi, $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ dengesine göre iyonlaşır. 0,5 M çözeltide $\text{pH} = 3,76$ olduğuna göre asidin disosiyasyon sabitini bulunuz.

Çözüm : Hipoklorit asidinin iyonlaşma dengesi,



dır. Çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonu,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,76} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

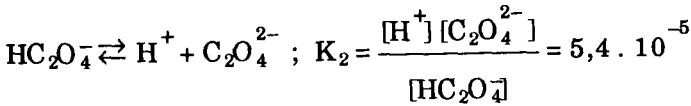
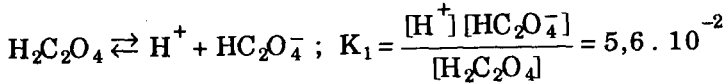
dir. Denge durumunda, $[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-] = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ve $[\text{HClO}] = 0,5 - 1,74 \cdot 10^{-4} \cong 0,5 \text{ mol/L}$ olduğundan bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_a = \frac{(1,74 \cdot 10^{-4})(1,74 \cdot 10^{-4})}{0,5} = 6,05 \cdot 10^{-8}$$

bulunur.

ÖRNEK : 0,10 M oksalik asit çözeltisinin H^+ iyonu ve oksalat iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : Oksalik asit için iyonlaşma dengeleri,



dır. Ortamdaki tüm H^+ iyonlarının birinci dengeden kaynaklandığı varsayılırsa,

$$[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$$

olur ve bu ikinci dengede yerine konulursa,

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

bulunur. Birinci denge için,

$$[H^+] = [HC_2O_4^-] = X \text{ mol/L}$$

$$[H_2C_2O_4] = (0,10 - X) \text{ mol/L}$$

yazılır ve bunlar denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$\frac{(X)(X)}{(0,1 - X)} = 5,4 \cdot 10^{-2}$$

$$X^2 + 5,4 \cdot 10^{-2} X - 5,4 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$X = [H^+] = 0,0513 \text{ mol/L ve pH} = 1,29$$

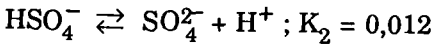
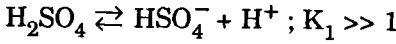
bulunur. $0,1 - X \approx 0,1$ alınarak yaklaşık çözüm yapılırsa,

$$X = [H^+] = 0,07348 \text{ mol/L ve pH} = 1,133$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : $0,100 \text{ M } H_2SO_4$ çözeltisindeki çeşitli iyon türlerinin konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm : Sülfat asidi için iyonlaşma dengeleri,



dir. Birinci iyonlaşma dengesinin bütünüyle sağ yan lehine olduğu varsayılırsa birinci denge sonucu oluşan HSO_4^- konsantrasyonu $0,1 \text{ mol/L}$ olur. Denge durumunda,

$$[HSO_4^-] = (0,1 - X) \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = X \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = (0,1 + X) \text{ mol/L}$$

olur ve bunlar ikinci iyonlaşma dengesine ilişkin denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_2 = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{(X)(0,1 + X)}{0,1 - X} = 0,012$$

$$X^2 + 0,112 X - 0,0012 = 0$$

$$X = 0,00985$$

bulunur. Buna göre,

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,1 - X = 0,1 - 0,00985 = 0,09015 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,00985 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + 0,00985 = 0,10985 \text{ mol/L}$$

ve $\text{pH} = 0,96$

bulunur.

ÖRNEK : Bir aromatik baz olan piridin'e ilişkin,



dengesi göz önüne alınıyor. 0,001 M ; 0,005 M ; 0,010 M ; 0,050 M ; 0,100 M ; 0,200 M ; 0,300 M ; 0,500 M ; 0,750 M ve 1,000 M piridin çözeltileri için OH^- iyonu konsantrasyonlarını ve disosiyasyon derecelerini hesaplayarak $[\text{OH}^-] = f(C)$ ve $\alpha = f(C)$ grafiklerini çiziniz.

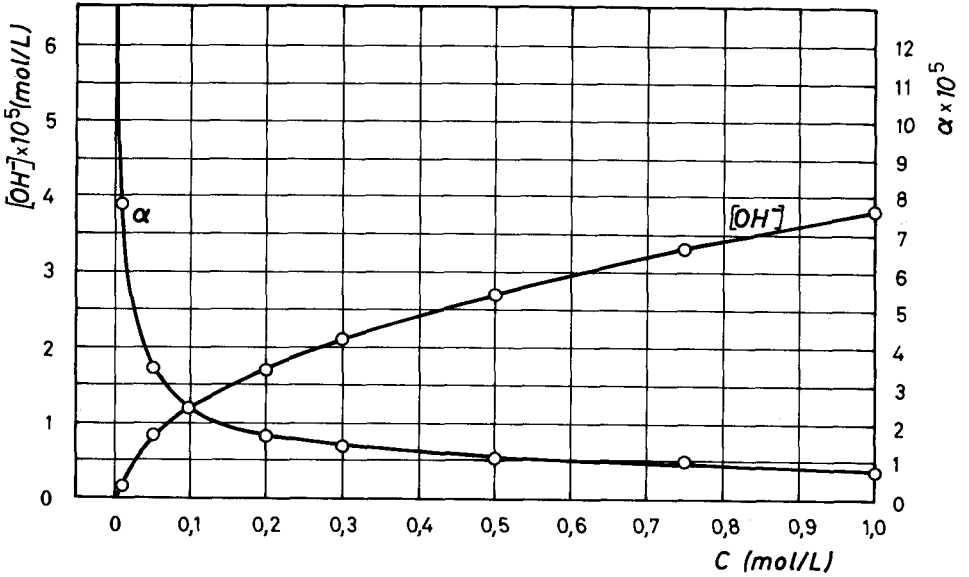
Çözüm : Denge durumunda $[\text{OH}^-] = X \text{ mol/L}$ ise, bir molekül piri-dinden bir OH^- ve bir $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ iyonu olduğundan $[\text{OH}^-] = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] = X \text{ mol/L}$ olur. Çözeltinin konsantrasyonu C mol/L ise, diso-siyeye olmamış piridin konsantrasyonu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] = C - X \cong C \text{ mol/L}$ olur. İyonlaşma dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygulayıp bu değerleri yerine koyarsak,

$$K_b = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]} = \frac{X^2}{C}$$

olur ve buradan $X = [\text{OH}^-] = \sqrt{C \cdot K_b}$ mol/L bulunur. Disosiyasyon derecesi, $\alpha = X/C$ dir. Buradan her bir konsantrasyon için hesaplanan $[\text{OH}^-]$ ve α değerleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

| C(mol/L) | [OH ⁻] mol/L | α |
|----------|--------------------------|-----------------------|
| 0,001 | $0,1225 \cdot 10^{-5}$ | $1,225 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,005 | $0,2739 \cdot 10^{-5}$ | $5,477 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,010 | $0,3873 \cdot 10^{-5}$ | $3,873 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,050 | $0,8660 \cdot 10^{-5}$ | $1,732 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,100 | $1,225 \cdot 10^{-5}$ | $1,225 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,200 | $1,732 \cdot 10^{-5}$ | $8,660 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,300 | $2,121 \cdot 10^{-5}$ | $7,071 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,500 | $2,739 \cdot 10^{-5}$ | $5,477 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,750 | $3,354 \cdot 10^{-5}$ | $4,472 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,000 | $3,873 \cdot 10^{-5}$ | $3,873 \cdot 10^{-5}$ |

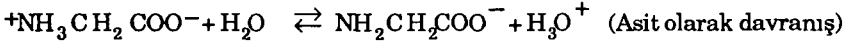
Aşağıdaki grafiklerde OH⁻ iyonu konsantrasyonu ile disosiyasyon derecesinin çözeltilerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi iyonlaşma seyreltme ile hızla artar ve bu artış 0,25 M dan daha derişik çözeltiler için yaklaşık olarak doğrusaldır.



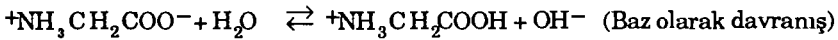
6.6 AMFOTERLİK

Amfiprotik maddeler

Bir çok madde hem asit ve hem de baz özelliği gösterir. Başka bir deyimle bu tür maddeler hem proton alabilirler ve hem de proton verebilirler. Koşullara göre asit veya baz özelliği gösteren bu tür maddelere *amfoter maddeler*, *amfolitler* veya *amfiprotik maddeler* adı verilir. Amfiprotik maddelere anorganik örnek olarak H_2O , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ve hidrazinyum iyonu ($N_2H_4 \cdot H^+$) verilebilir. Molekülünde hem asit ve hem de bazik gruplar bulunan organik maddeler de amfiprotiktir. Bu tür organik maddelerin en önemlileri amino asitlerdir. Örneğin, biyolojik açıdan önemli bir amino asit olan glisini ($NH_2 CH_2 COOH$) göz önüne alalım. Sulu çözeltide proton karboksil grubu yerine bazik amino grubu ile birleşmiş olarak bulunma eğilimindedir. Bunun sonucu olarak glisin molekülü $+NH_3 CH_2COO^-$ biçiminde bir iç tuz olarak bulunur. Bu tür iç tuzlara *zwitter-ion* adı verilir. Glisinin bir asit ve bir baz olarak davranışı aşağıda gösterilmiştir:

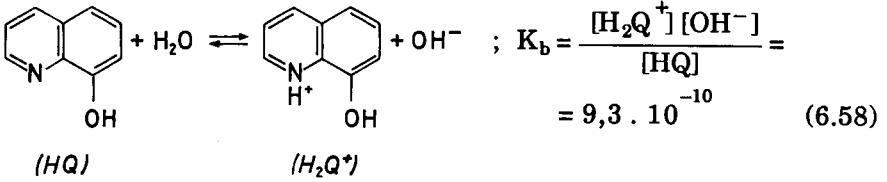
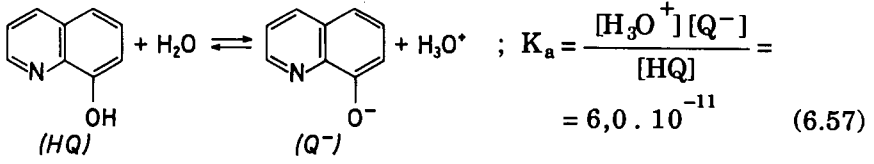


$$K_a = \frac{[NH_2CH_2COO^-][H_3O^+]}{[+NH_3CH_2COO^-]} = 1,66 \cdot 10^{-10} \quad (6.55)$$



$$K_b = \frac{[+NH_3CH_2COOH][OH^-]}{[+NH_3CH_2COO^-]} = 2,2 \cdot 10^{-12} \quad (6.56)$$

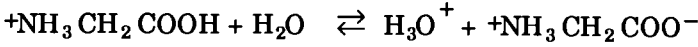
Amfiprotik maddelere başka bir örnek, analitik kimyada metaller ile kompleks oluşturmada ve çeşitli tayin işlemlerinde yaygın olarak kullanılan 8-hidroksikinolindir. 8-hidroksikinolinin asit ve baz olarak davranışı aşağıda gösterilmiştir:



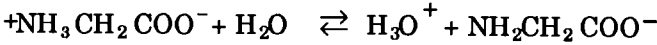
Amfiprotik bir maddenin davranışı ortamın pH'ına bağlıdır. Bu durum aşağıdaki örnekte gösterilmiştir.

ÖRNEK : Glisinin çeşitli türlerinin oranlarını $\text{pH} = 2,35$ ve $\text{pH} = 5$ için hesaplayınız.

Çözüm : Glisinin asit biçiminin bir diprotik asit olarak protolizini göz önüne alalım:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = 10^{-2,35} \quad (\text{a})$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]} = 10^{-9,78} \quad (\text{b})$$

$\text{pH} = 2,35$ de (a) denkleminde görüldüğü gibi, $[^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] / [^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 1$ dir. Buna göre bu pH için glisinin yarısı asit biçiminde ve yarısı da nötral (zwitter-ion) biçimindedir. (b) denkleminde bazik biçimin konsantrasyonunun nötral biçimin konsantrasyonundan sadece $10^{-7,43}$ kat büyük olduğu görülmektedir. $\text{pH} = 5$ için (a)

denkleminde nötral biçimin asit biçimine oranının $10^{2,65}$ olduğu görülmektedir ve buna göre binde bir kaç oranında asit biçiminde bulunmaktadır. Benzer biçimde, (b) denkleminde bazik biçimin nötral biçime oranı $10^{-4,78}$ olarak bulunur ve buna göre bazik biçim yüzbinde bir kaç oranında bulunmaktadır. Glisinin % 99 dan fazla bir bölümü ise nötral biçimdedir.

6.7. METAL HİDROKSİTLERİN AMFOTERLİĞİ

Bazı metallerin hidroksitleri (ve oksitleri) ortamın pH na göre asit veya baz olarak davranırlar, yani amfoter özellik gösterirler. Örneğin alüminyum hidroksit bir baz gibi davranarak asitlerde çözünür,



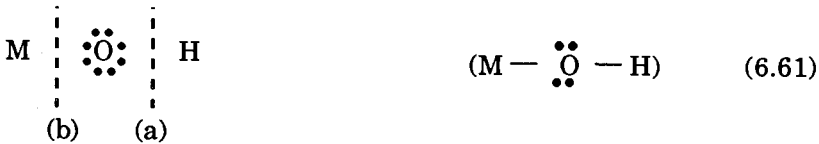
ve bir asit gibi davranarak bazlarda alüminat oluşturarak çözünür,



Amfoter maddelere örnek olarak MnO_2 , Zn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Sn(OH)_2 ve Cr(OH)_3 ile bu hidroksitlere karşılık olan oksitler sayılabilir. Amfoter hidroksitlerin kuvvetli bazlar ile oluşturdukları alüminat ve zinkat gibi tuzlar bazik çözeltide bile geniş oranda hidrolizlenirler.

Bir oksit veya hidroksidin amfoter özelliğinin açıklanması

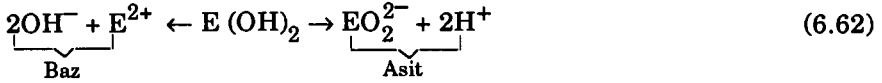
Bir metal hidroksidin genel yapısını göz önüne alalım. (M) bir metal katyonu olmak üzere bir metal hidroksidin yapısı aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



Reaksiyon sırasında hidroksidin (a) bölümünde (yani O - H bağında) bir kopma olursa, bu metal hidroksit proton verici yani asit olarak davranır. Bu durum, (M) katyonunun çapının küçük ve yükünün büyük olduğu durumda ortaya çıkar. Böylece, (M) katyonu elektronları kendine doğru fazla çekeceğinden proton oynak duruma geçer ve hidroksit (a) dan bölünür.

Karşıt durumda, değişik koşullar altında (b) bölümünden (yani M – O bağından) bir kopma olursa madde hidroksil iyonu verici, yani baz olarak davranır. Bu durum, (M) katyonunun çapının büyük ve yükünün küçük olduğu durumlarda ortaya çıkar.

Eğer metal katyonunun çapı ve yükü orta derecede ise koşullara göre bağın (a) veya (b) den kopma olanağı vardır. Bu özelliğe sahip olan katyonlar amfoter hidroksitler oluştururlar. Örneğin, periyodik çizelgenin 3. periyodunda bulunan elementlerin hidroksitlerini göz önüne alalım. Periyodik çizelgede soldan sağa doğru gittikçe asidik özellik artar. Bu özellik çapların azalışı ve yükün artışı ile elele gider. Buna göre, orta derecede bir çap ve yüke sahip olan alüminyum hidroksidin amfoter özellik göstereceği kolayca anlaşılır.



ÇİZELGE - 34

Periyodik çizelgenin üçüncü periyodunda bulunan elementlerin hidroksitlerinin asidik özellikleri

| IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1 + | 2 + | 3 + | 4 + | 5 + | 6 + | 7 + |
| NaOH | Mg(OH) ₂ | Al(OH) ₃ | Si(OH) ₄ | PO(OH) ₃ | SO ₂ (OH) ₂ | ClO ₃ OH |
| Kuvvetli bazık | Bazık | Amfoter | Zayıf asidik | Asidik | Kuvvetli asidik | Çok kuvvetli asidik |
| (Na ⁺ :1,96Å) | Mg ²⁺ :1,56 Å) | (Al ³⁺ :1,14Å | | | | |
| (Sodyum hidroksit) | (Magnezyum hidroksit) | (Alüminyum hidroksit) | (Silikat asidi) | (Fosfat asidi) | (Sülfat asidi) | (Perklorat asidi) |

| IA | IIA | IIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VII |
|----------------|-----|-----|------------------|-----|----|-----------------|-----|
| Li | Be | | B | C | N | O | F |
| Na | Mg | | Al | Si | P | S | Cl |
| K | Ca | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| Rb | Sr | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| Cs | Ba | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |
| Bazık oksitler | | | Amfoter oksitler | | | Asidik oksitler | |

Şekil - 56 : Oksitlerin asit - baz özelliklerinin periyodik çizelgeye göre değişimi.

Asidik ve bazik özellikler katyonun yüküne bağlı olduğundan aynı katyonun çeşitli yükseltgenme basamaklarına karşılık olan oksit ve hidroksitlerde asidik özellik yükseltgenme basamağı ile birlikte artar. Örneğin, mangan ve kromun çeşitli oksit ve hidroksitleri aşağıda (Çizelge - 35) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 35

Mangan ve kromun çeşitli oksitlerinin
asit - baz özellikleri

| 2+ | 3+ | 4+ | 6+ | 7+ |
|------------------------------|---|-----------------------------|---|--|
| Mn(OH) ₂ Bazik | MnO(OH) Zayıf asidik (HMnO ₂) | MnO ₂ Amfoter | MnO ₂ (OH) ₂ Kuvvetli asidik (H ₂ MnO ₄) | MnO ₃ (OH) Çok kuvvetli asidik (HMnO ₄) |
| | Cr(OH) ₃ Amfoter | | CrO ₂ (OH) ₂ Kuvvetli asidik (H ₂ CrO ₄) | |

6.8. SÜLFÜRLERİN AMFOTERLİĞİ

Metal sülfürlerinin bir bölümü (HgS, As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅ ve SnS) amfoter özellik gösterirler. Bunlar protona karşı baz olarak davrandıklarından asitlerde ve bazik sülfür iyonuna karşı asit olarak davrandıklarından sodyum veya potasyum sülfür çözeltilerinde çözünürler. Buna karşılık PbS, CuS ve CdS bazik özellik gösterdiklerinden asitlerde çözünürler, fakat alkali sülfür çözeltilerinde çözünmezler. Bu özellikten kalitatif analizde II. grup katyonlarının birbirinden ayrılmasında yararlanılır.

Sülfürlerin bazik özelliği katyon çapı ile birlikte artar. Yükseltgenme basamağı üç olan metal sülfürlerinin davranışının katyon çapına bağlılığı aşağıda gösterilmiştir:

Katyon çapı ve bazik özellikler artar
Sülfürlerdeki çözünürlük azalır

As₂S₃
(0,69 Å)
Kolay çözünür

Sb₂S₃
(0,90 Å)
Güç çözünür

Bi₂S₃
(1,02 Å)
Çözünmez

Kasyonun yükseltgenme basamağının artmasıyla asidik özellik artar. Örneğin, SnS bazik özellik gösterir ve alkali sülfürlerde çözünmez. Buna karşılık, SnS₂ amfoter özellik gösterir ve alkali sülfürlerde kolaylıkla çözünür.

6.9. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

pH Hesapları

- 6.1. H^+ iyonu konsantrasyonu $2,8 \cdot 10^{-3} M$ olan bir çözeltinin pH ı nedir? Çözelti asidik mi yoksa bazik midir?
(Yanıt: pH = 2,55 ; çözelti asidik)
- 6.2. pH = 10,46 olarak veriliyor. $[H^+]$, $[OH^-]$ ve pOH değerlerini hesaplayınız.
(Yanıt: $[H^+] = 3,47 \cdot 10^{-11} M$; $[OH^-] = 2,88 \cdot 10^{-4} M$; pOH = 3,54)
- 6.3. $[OH^-] = 5,6 \cdot 10^{-2} mol/L$ olarak veriliyor. $[H^+]$, pH ve pOH değerlerini hesaplayınız.
(Yanıt : $[H^+] = 1,78 \cdot 10^{-13} M$; pH = 12,75 ; pOH = 1,25)
- 6.4. Aşağıda H^+ iyonu konsantrasyonu verilen çözeltilerin pH ve pOH değerlerini hesaplayınız:
- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| (a) $1 \cdot 10^{-4} M$ | (d) 0,012 M |
| (b) $1 \cdot 10^{-8} M$ | (e) $8,9 \cdot 10^{-2} M$ |
| (c) 10 M | (f) 0,5 M |
- [Yanıt : (a) 4 ve 10 ; (b) 8 ve 6 ; (c) - 1 ve 15 ; (d) 1,92 ve 12,08 ; (e) 1,05 ve 12,95 ; (f) 0,30 ve 13,70]
- 6.5. Aşağıda OH^- iyonu konsantrasyonu verilen çözeltilerin pH değerlerini hesaplayınız:
- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| (a) $1 \cdot 10^{-4} M$ | (c) $7,91 \cdot 10^{-2} M$ |
| (b) 0,025 M | (d) $2,56 \cdot 10^{-8} M$ |
- [Yanıt: (a) 10 ; (b) 12,40 ; (c) 12,90 ; (d) 6,41]
- 6.6. Aşağıda pH ları verilen çözeltilerin H^+ iyonu konsantrasyonlarını hesaplayınız:

(a) 3,61 (c) 2,80

(b) 13,43 (d) - 0,6

[Yanıt : (a) $2,45 \cdot 10^{-4}$ M ; (b) $3,71 \cdot 10^{-14}$ M ; (c) $1,58 \cdot 10^{-3}$ M ; (d) 3,98 M]

6.7. Hidrojen iyonu konsantrasyonu 8,0 M olan bir HCl çözeltisinin pH ı nedir?

(Yanıt : pH = - 0,90)

6.8. Aşağıdaki çözeltilerin pH larını hesaplayınız:

(a) 0,01 M HCl (% 100 iyonlaşmış)

(b) 0,30 M NaOH (% 90 iyonlaşmış)

[Yanıt : (a) pH = 2,0 ; (b) pH = 13,43]

6.9. $[H^+] = 9,95 \cdot 10^{-5}$ mol/L olan bir çözeltinin pOH ı nedir? Çözelti asidik mi yoksa bazikmidir?

(Yanıt : pOH = 10,00 ; çözelti asidik)

6.10. pOH = 7,92 olarak veriliyor. Buradan, $[H^+]$, $[OH^-]$ ve pH değerlerini hesaplayınız.

(Yanıt : $[H^+] = 8,318 \cdot 10^{-7}$ M ; $[OH^-] = 1,203 \cdot 10^{-8}$ M ; pH = 6,08)

6.11. Bir çözeltide pH = 5,27 dir. Bu çözeltinin OH^- iyonu konsantrasyonu nedir?

(Yanıt : $[OH^-] = 1,862 \cdot 10^{-9}$ mol/L)

6.12. pH = - 0,12 olan bir çözeltinin H^+ iyonu konsantrasyonu nedir ?

(Yanıt: $[H^+] = 1,318$ mol/L)

6.13. 50,0 mL 0,100 M HCl çözeltisine 25,0 mL 0,160 M NaOH çözeltisi katılmasıyla oluşan çözeltinin pH ını bulunuz.

(Yanıt : pH = 1,875)

6.14. 50,0 mL 0,100 M HCl çözeltisine 25,0 mL 0,200 M NaOH çözeltisi katılmasıyla oluşan çözeltinin pH ını bulunuz.

(Yanıt : pH = 7,00)

- 6.15. 1,00 g KOH in 250 mL damıtık suda çözülmesiyle elde edilen çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt : pH = 12,85)
- 6.16. 25,0 mL derişik HBr çözeltisinin (% 48,0 ; $d = 1,49 \text{ g/mL}$) 2,00 litreye seyreltilmesiyle elde edilen çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt : pH = 0,96)
- 6.17. 15 mL 0,18 M NH_3 çözeltisine 12 mL 0,09 M NaOH çözeltisi katılması durumunda çözeltideki H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonlarını ve çözeltinin pH ını hesaplayınız.
(Yanıt: $[\text{H}^+] = 0,06 \text{ mol/L}$; $[\text{OH}^-] = 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$; pH = 1,22)

Zayıf asitler ve bazlar

- 6.18. 0,1 M siyanür asidi çözeltisinin pH ını hesaplayınız.
(Yanıt : pH = 5,10)
- 6.19. Bir organik asidin (HA) 0,001 M çözeltisi % 1,18 oranında iyonlaşmaktadır. Buradan asidin iyonlaşma sabitini bulunuz.
(Yanıt: $K_a = 1,41 \cdot 10^{-10}$)
- 6.20. 0,25 M HCN çözeltisinin iyonlaşma yüzdesi % $5 \cdot 10^{-3}$ olduğuna göre asidin iyonlaşma sabitini hesaplayınız.
(Yanıt : $K_a = 6,25 \cdot 10^{-10}$)
- 6.21. Bir aromatik anhidrobaz olan piridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$ dengesine göre iyonlaşır. Piridin için $K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$ olduğuna göre, (a) 1,00 M ve (b) 0,01 M piridin çözeltilerindeki OH^- iyonu konsantrasyonlarını hesaplayınız.
(Yanıt: (a) $3,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$; (b) $3,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$)
- 6.22. 0,1 M HF çözeltisinde pH = 2,10 dur. Buradan asidin disosiyasyon sabitini bulunuz.
(Yanıt : $K_a = 6,85 \cdot 10^{-4}$)
- 6.23. 0,1 M triklorasetik asit çözeltisinde pH = 1,058 dir. Buradan

asidin disosiyasyon sabitini hesaplayınız.

(Yanıt : $K_a = 0,6125$)

6.24. 0,4 M asetik asit çözeltisinde $pH = 2,58$ dir. Buradan asetik asidin disosiyasyon sabitini hesaplayınız.

(Yanıt: $K_a = 1,73 \cdot 10^{-5}$)

6.25. 0,001 M benzoik asit çözeltisinin H^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt: $[H^+] = 2,49 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

6.26. 0,01 M formik asit (HCOOH) çözeltisinin (a) formiyat konsantrasyonunu ; (b) disosiyasyon olmamış formik asit konsantrasyonunu ve (c) pH ini bulunuz.

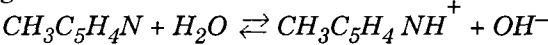
[Yanıt : (a) $[HCOO^-] = 1,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; (b) $[HCOOH] = 8,66 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; (c) $pH = 2,87$

6.27. 0,001 M hipoyodit asidi çözeltisinin H^+ iyonu konsantrasyonunu ve pOH ini bulunuz. ($K_a = 2,3 \cdot 10^{-11}$).

(Yanıt: $[H^+] = 1,52 \cdot 10^{-7}$ mol/L ; $pOH = 7,18$)

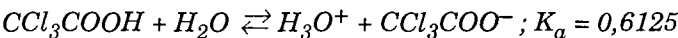
6.28. Asetik asidin 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} , 10^{-9} M çözeltilerde iyonlaşma derecesi α yı hesaplayınız ve pC ye karşı değişiminin grafiğini çiziniz.

6.29. β - pikolin'in 0,250 M sulu çözeltisinde $pH = 10,86$ olduğuna göre baz sabitini bulunuz.



(Yanıt : $K_b = 2,1 \cdot 10^{-6}$)

6.30. Triklorasetik asidin 0,050 M çözeltisindeki iyonlaşma yüzdesini bulunuz.



(Yanıt : % 92,90)

6.31. 0,0100 M H_2SO_4 çözeltisinde $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ değerlerini hesaplayınız.

(Yanıt : $[H_3O^+] = 0,0147 \text{ M}$; $[HSO_4^-] = 0,0053 \text{ M}$; $[SO_4^{2-}] = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

6.32. *Salisilik asidin asit sabiti $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$ dır. Salisilat iyonunun kesrini $pH = 3$ için bulunuz ve $0,1 \text{ M}$ salisilik asit çözeltisindeki salisilat konsantrasyonunu hesaplayınız.*

(Yanıt : $\alpha = 0,5238$; $C = 0,05238 \text{ mol/L}$)

ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ

7.1. YANYANA VE BİRLİKTE MEYDANA GELEN DENGELER

Aynı çözelti içinde ve aynı anda birlikte varolan dengelere ilişkin hesaplamalarda ortamdaki türlerden herhangi birinin konsantrasyonunun bulunabilmesi için çok sayıda denklemin kurulmasına gerek vardır. Protoliz ve çözünürlük gibi dengelere ilişkin denklemlerin yanında çözeltideki türlerin konsantrasyonları ve yükleri göz önüne alınarak uygun denklemler kurulur. Bu tür denklemlerin kurulmasında göz önüne alınan kurallar aşağıda belirtilmiştir.

1. Kütle denkliği (Konsantrasyon denkliği, madde denkliği) :

Çözeltide bulunan bir maddenin toplam konsantrasyonu, bu maddenin dağılmış bulunduğu bütün iyon ve yüksüz molekül türlerinin konsantrasyonlarının toplamına eşit olmalıdır.

2. Yük denkliği (Elektronötrallite) : Çözeltiler dışarıya karşı elektrikçe nötral olduklarından, çözeltide bulunan katyonların yüklerinin toplamının anyonların yüklerinin toplamına eşit olması gereklidir. Yüklerin toplanması sırasında iyonun taşıdığı yük sayısı iyonun konsantrasyonu ile çarpılır. Örneğin, yükü $m+$ olan bir katyon ile yükü $n-$ olan bir anyon içeren bir çözelti için yük denkliği,

$$\sum m [A^{m+}] = \sum n [B^{n-}] \quad (7.1)$$

biçiminde yazılır.

Asit ve bazları içeren çözeltilerdeki iyonik ve moleküler türlerin konsantrasyonları arasında kütle, yük ve proton denkleğine dayanan çeşitli eşitlikler yazılabilir. Örneğin, C_a mol/L HCl içeren bir çözelti için,

$$C_a = [Cl^-] \quad (\text{Kütle denkliği}) \quad (7.2)$$

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (\text{Yük denkliği}) \quad (7.3)$$

bağıntıları yazılabilir.

ÖRNEK : 0,10 M NaH_2PO_4 çözeltisi için kütle, yük ve proton denkliklerini gösteren bağıntıları yazınız.

Çözüm : Çözeltide tuzdan türeyen Na^+ , H^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ iyonları ile H_3PO_4 molekülleri ve suyun iyonlaşmasından kaynaklanan H^+ ve OH^- iyonları bulunabilir. Buna göre,

$$[Na^+] = 0,10$$

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0,10$$

$$[OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] = [Na^+] + [H^+]$$

$$[OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] = [H_3PO_4] + [H^+]$$

yazılabilir.

7.2. ASİT ÇÖZELTİLERİ VE pH

Kuvvetli asitler

Kuvvetli asitler analitik kimyada kullanılan çözeltilerin konsantrasyon sınırları içinde yüzde yüze yakın bir oranda protoliz olurlar:



Buna göre, hidroksonyum iyonu konsantrasyonu ortamdaki asit konsantrasyonuna eşittir. Suyun iyonlaşması sonucu oluşan H_3O^+ iyonları asit konsantrasyonunun 10^{-6} M dan büyük olduğu durumlarda ihmal edilebilir.

$$[H_3O^+] = C_a \quad \text{veya} \quad pH = -\log C_a \quad (7.5)$$

Çözeltideki asit konsantrasyonunun $C_a \leq 10^{-6}$ M olduğu durumlarda suyun iyonlaşmasından kaynaklanan iyonlar göz önüne alınarak,

$$[H_3O^+] = C_a + [OH^-] \quad (7.6)$$

$$\text{ve} \quad [OH^-] = K_{su} / [H_3O^+] \quad (7.7)$$

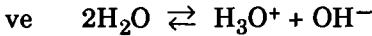
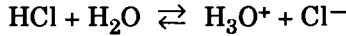
yazılır ve bu iki bağıntının birleştirilmesi sonucunda,

$$[H_3O^+]^2 - C_a [H_3O^+] - K_{su} = 0 \quad (7.8)$$

denklemini elde edilir.

ÖRNEK : 10^{-7} M HCl çözeltisinin H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu ve pH'ını hesaplayınız.

Çözüm : Çözeltideki dengeler,



dir. Sudan gelen H_3O^+ iyonları ihmal edilirse, $[H_3O^+] = C_a = 10^{-7}$ mol/L olur ve buradan $pH = 7,0$ olarak bulunur. Bu sonuca göre bir asit çözeltisi nötral olmaktadır ve bu nedenle sonuç anlamsızdır. Sudan kaynaklanan H_3O^+ iyonları göz önüne alınır (7.8) denkleminde $[H_3O^+] = 1,63 \cdot 10^{-7}$ mol/L ve $pH = 6,8$ olarak bulunur.

Zayıf asitler

Zayıf asitler sulu çözeltide yüzde birkaç oranında protoliz olurlar (iyonlaşırlar) ve ortamda biri asidin protolizine ve öteki de suyun iyonlaşmasına ilişkin iki tane denge vardır:



Ortamda bu dengelerden kaynaklanan dört tane iyon ve molekül türü vardır ve bunların $[HA]$, $[A^-]$, $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ konsantrasyonlarının bulunabilmesi için dört tane denkleme gerek vardır. Bu

bağıntıların iki tanesi denge sabiti ifadeleridir. Öteki iki bağıntı ise konsantrasyon ve yük denklığı koşullarına göre yazılır. Buna göre,

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (7.11)$$

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad (7.12)$$

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (7.13)$$

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \quad (7.14)$$

denklemleri yazılır. Bu denklemlerin bazı yaklaşımlarla çözülmesi olanağı vardır. Asidin konsantrasyonunun 10^{-6} M dan büyük olması durumunda (7.13) denkleminde $[A^-]$ yanında $[OH^-]$ ihmal edilebilir. Çünkü, saf suda $[OH^-] = 10^{-7}$ M dir ve zayıf bir asit çözeltisinde bile konsantrasyonu çok daha azalır ve kolaylıkla ihmal edilebilir. Buna göre, $[H_3O^+] = [A^-]$ olarak alınıp bu değer (7.12) de yerine konulursa,

$$C_a = [HA] + [H_3O^+] \quad (7.15)$$

$$\text{ve } [HA] = C_a - [H_3O^+] \quad (7.16)$$

bulunur. Bu değerler (7.11) de yerine konulursa,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} \quad (7.17)$$

ve buradan,

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0 \quad (7.18)$$

bulunur. $K_a \leq 10^{-5}$ ve $C_a \geq 10^{-6}$ M olması durumunda (7.17) denkleminde $C_a - [H_3O^+] \cong C_a$ olarak alınabilir. Buna göre,

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}} \quad (7.19)$$

olur ve buradan her iki yanın logaritması alınıp -1 ile çarpılarak,

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C_a) \quad (7.20)$$

bulunur.

ÖRNEK : 10^{-3} M asetik asit çözeltisinin pH'ını hesaplayınız. ($K_a = 1,71 \cdot 10^{-5}$).

Çözüm : (7.19) ve (7.20) bağıntılarından $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,35 \cdot 10^{-4}$ M ve $\text{pH} = 3,88$ bulunur. (7.18) bağıntısının kullanılması durumunda ise $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,22 \cdot 10^{-4}$ M ve $\text{pH} = 3,91$ olur. Sonuçlar birbirleri ile uyum içindedir.

Çok zayıf asitler

Genel olarak asit sabitleri 10^{-9} dan daha küçük olan asitlerdir ve bunlar sulu çözeltide çok az iyonlaşırlar. Bu gibi asitlerin çözeltilerinde (7.13) denkleminde $[\text{A}^-]$ yanında $[\text{OH}^-]$ ihmal edilemez. Onun için bunların her ikisinin de değerini bulup (7.13) bağıntısında yerine koymak gerekir. Buna göre (7.11) bağıntısından,

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.21)$$

ve (7.14) bağıntısından,

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{su}} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7.22)$$

olarak çekilip (7.13) de yerine konulursa,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7.23)$$

bulunur. Asit çok zayıf olduğundan (7.12) bağıntısında $C_a = [\text{HA}]$ olarak alınabilir. Buna göre (7.23) bağıntısının gerekli ihmalleri yapıp yeniden düzenlenmesiyle,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a + K_{\text{su}}} \quad (7.24)$$

bulunur.

ÖRNEK : Çok zayıf bir asidin ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-9}$) 10^{-5} M luk çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.

Çözüm : (7.19) denklemi kullanılırsa, $[H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ve $\text{pH} = 7,0$ bulunur. Bu sonuç mantıksal değildir. Bunun yerine (7.24) denklemi kullanılarak, $[H_3O^+] = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ve $\text{pH} = 6,85$ olarak bulunur.

7.3. BAZ ÇÖZELTİLERİ VE pH

Kuvvetli bazlar

Kuvvetli bazların da, kuvvetli asitlerde olduğu gibi, analitik kimyada kullanılan çözeltilerin konsantrasyon sınırları içinde bütünüyle iyonlaştıkları varsayılır. Buna göre, ortamdaki OH^- iyonu konsantrasyonunu C_b baz konsantrasyonuna eşittir. $C_b \geq 10^{-6} \text{ M}$ olması durumunda suyun iyonlaşmasından kaynaklanan OH^- iyonları ihmal edilebilir. Buna göre,

$$\boxed{[\text{OH}^-] = C_b} \quad (7.25)$$

$$\text{pOH} = -\log C_b \quad (7.26)$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_b \quad (7.27)$$

olur. $C_b \leq 10^{-6} \text{ M}$ olması durumunda sudan gelen OH^- iyonlarının da göz önüne alınması gereklidir. Bu durumda,

$$[\text{OH}^-] = C_b + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7.28)$$

olur. Bu bağıntı, $[H_3O^+] = K_{su}/[\text{OH}^-]$ değeri yerine konulup yeniden düzenlenirse,

$$\boxed{[\text{OH}^-]^2 - C_b [\text{OH}^-] - K_{su} = 0} \quad (7.29)$$

denklemini elde edilir.

ÖRNEK : $5,00 \cdot 10^{-8} \text{ M NaOH}$ çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.

Çözüm : Çözeltinin konsantrasyonu suyun iyonlaşmasından kaynaklanan H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonu yakın olduğundan hesaplamada bu iyonların da göz önüne alınması gereklidir. Buna göre, çözeltideki yük denkliliğine göre,

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

$$5,00 \cdot 10^{-8} + [\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + 5,00 \cdot 10^{-8} [\text{H}^+] - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

yazılır ve bu ikinci derece denkleminin çözümü sonucunda,

$$[\text{H}^+] = 7,81 \cdot 10^{-8}$$

ve $\text{pH} = 7,11$

bulunur.

Sudan kaynaklanan iyonlar göz önüne alınmadığında,

$$[\text{OH}^-] = C_b = 5,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log(5,00 \cdot 10^{-8}) = 7,30$$

$$\text{pH} = 14 - 7,30 = 6,70$$

bulunur. Bu durumda kuvvetli bir baz olan sodyum hidroksidin çözeltisi asit özellik ($\text{pH} < 7$) gösteriyor gibi gözükür. Doğal olarak böyle bir sonuç anlamsızdır.

Zayıf bazlar

Zayıf asitlere benzer biçimde, az oranda iyonlaşan bazlara zayıf bazlar adı verilir. Zayıf bazların sayısı zayıf asitlere oranla çok daha azdır. Başlıca örnekleri amonyak ve birincil aminlerdir. Bir zayıf baz olan B bazının sulu çözeltisinde biri bazın protolizine ve öteki de suyun iyonlaşmasına ilişkin olarak iki tane denge vardır:



Çözeltide bulunan dört tane iyon ve molekül türünün $[\text{B}]$, $[\text{BH}^+]$,

$[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ konsantrasyonlarından herhangi birinin hesaplanabilmesi için dört tane denkleme gerek vardır:

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \quad (7.32)$$

$$C_b = [B] + [BH^+] \quad (7.33)$$

$$[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+] \quad (7.34)$$

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \quad (7.35)$$

Bu denklemler belirli yaklaşımlarla çözülebilir. Baz zayıf da olsa (7.34) denkleminde $[BH^+]$ yanında $[H_3O^+]$ ihmal edilebilir ve bu durumda $[OH^-] = [BH^+]$ alınabilir. Bu durumda (7.33) denkleminden,

$$[B] = C_b - [OH^-] \quad (7.36)$$

elde edilir. Bu değerler (7.32) de yerine konulursa,

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad (7.37)$$

olur ve buradan,

$$\boxed{[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_b = 0} \quad (7.38)$$

bulunur. $C_b \geq 10^{-6}$ M ve $K_b \leq 10^{-5}$ olması koşuluyla (7.37) denkleminde $C_b - [OH^-] \cong C_b$ alınabilir ve bu durumda,

$$\boxed{[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}} \quad (7.39)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının her iki yanının logaritması alınıp -1 ile çarpılır ve gerekli değerler yerine konulursa,

$$pOH = 1/2 (pK_b - \log C_b) \quad (7.40)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı pH a göre de yazılabilir:

$$pK_{su} - pH = 1/2 (pK_{su} - pK_a - \log C_b) \quad (7.41)$$

$$pH = 1/2(pK_{su} + pK_a + \log C_b) \quad (7.42)$$

$$\text{veya } \boxed{pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log C_b)} \quad (7.43)$$

bulunur.

ÖRNEK : $10^{-3} M$ amonyak çözeltisinin pH'ını hesaplayınız. ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Çözüm : (7.39) bağıntısından, $[OH^-] = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ve $pOH = 3,88$ bulunur. Çözeltinin pH değeri buradan veya (7.43) bağıntısından $pH = 10,12$ olarak bulunur. (7.38) denklemini kullanılırsa, $[OH^-] = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ve $pOH = 3,91$ olarak bulunur. Buna göre, $pH = 10,09$ olur. Her iki sonuç birbiri ile iyi bir uyum içindedir.

Çok zayıf bazlar

Çok zayıf bazlar durumunda (7.34) denkleminde $[BH^+]$ yanında $[H_3O^+]$ ihmal edilemez. $[BH^+]$ ve $[H_3O^+]$ değerleri (7.32) ve (7.35) bağıntılarından,

$$[H_3O^+] = \frac{K_{su}}{[OH^-]} \quad (7.44)$$

$$\text{ve } [BH^+] = \frac{K_b [B]}{[OH^-]} \quad (7.45)$$

olarak çekilip (7.34) de yerine konulursa,

$$[OH^-]^2 = K_b [B] + K_{su} \quad (7.46)$$

olur. Baz çok zayıf olduğundan (7.33) bağıntısı $C_b \cong [B]$ olarak yazılabilir ve bu (7.46) da yerine konulduğunda,

$$\boxed{[OH^-] = \sqrt{K_b C_b + K_{su}}} \quad (7.47)$$

bulunur.

ÖRNEK : Çok zayıf bir bazın ($K_b = 1,0 \cdot 10^{-9}$) $10^{-5} M$ lık çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.

Çözüm : (7.39) denkleminde, $[OH^-] = 10^{-7}$, $pOH = 7,0$ ve $pH = 7,0$ bulunur. Bu sonuç mantıksal olmadığından, (7.47) denklemi kullanılarak hesap yapılması gereklidir. Buna göre, $[OH^-] = 1,41 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $pOH = 6,85$ ve $pH = 7,15$ bulunur.

ÇİZELGE - 36

Asit ve baz çözeltilerinin pH larını hesaplamada kullanılan formüller
(C_a ve C_b = mol/L cinsinden asit ve baz konsantrasyonu)

| Çözelti | $[H_3O^+]$ veya $[OH^-]$ | pH veya pOH |
|--|--------------------------------------|---|
| Kuvvetli asit ($C_a \geq 10^{-6}$ M) | $[H_3O^+] = C_a$ | $pH = -\log C_a$ |
| Zayıf asit ($K_a \leq 10^{-5}$) | $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ | $pH = 1/2 (pK_a - \log C_a)$ |
| Çok zayıf asit | $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_{su}}$ | - |
| Kuvvetli baz ($C_b \geq 10^{-6}$ M) | $[OH^-] = C_b$ | $pOH = -\log C_b$ $pH = 14 + \log C_b$ |
| Zayıf baz ($K_b \leq 10^{-5}$) | $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$ | $pOH = 1/2 (pK_b - \log C_b)$ $pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log C_b)$ |
| Çok zayıf baz | $[OH^-] = \sqrt{K_b C_b + K_{su}}$ | - |

7.4. ASİT - BAZ İNDİKATÖRLERİ

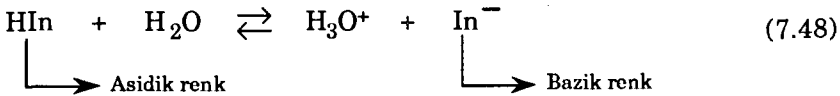
Asit - baz indikatörleri ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna göre belirli bir renk veren zayıf organik asitlerdir. Bunlar genellikle organik boyarmaddelerdir. Bir maddenin indikatör olarak kullanılabilmesi için renk değişiminin oldukça dar bir pH aralığında ortaya çıkması gereklidir. Bir indikatörün etki biçimi, gözümüzün algılayabileceği bir renk farkının ortaya çıkmasına olanak sağlayan bir pH aralığına bağlıdır. Bu nedenle, her indikatörün renk bakımından gözümüz tarafından farkedilebilen biri bazik ve öteki asidik alanda olan iki sınır değeri vardır. Bu iki sınır değeri arasındaki pH alanı indikatörün *dönüm*

alanı olarak adlandırılır. Her indikatörün kendine özgü bir dönüm alanı vardır. İndikatörler belirli bir pH alanında disosiyasyon olurlar ve renk değişimi sadece disosiyasyona bağlı olmayıp bununla birlikte ortaya çıkan yapı değişiminden kaynaklanır.

İndikatörler oldukça karmaşık yapıya sahip organik maddelerdir ve kromoforik gruplar ($>C=C<$; $>C=O$; $-N=N-$; $-NO_2$) ile birlikte oksokromik gruplar ($-OH$; $-NH_2$) içerirler. Kromoforik grupların elektronları görünür dalga boyundaki ışığı absorplayarak enerji kazanırlar ve bunların konfigürasyonu absorpsiyonun dalga boyunu ve şiddetini belirler. Oksokromik gruplar absorpsiyonu büyük ölçüde değiştirirler. Eğer molekülde yüksek oranda konjugasyon varsa, molekül görünür ışık kuşantı (380 - 770 nm) tarafından kolay bir biçimde daha yüksek enerjili elektronik durumlara uyarılır ve bileşikler yüksek derecede renklenirler. Çoğu durumda, absorplanan ışık enerjisi ısı biçiminde harcanır, fakat bazı durumlarda bu yeniden yayınlanır (fluoresans) veya absorplayan molekülleri kapsayan fotokimyasal reaksiyonları başlatabilir.

Bir maddenin indikatör özelliğine sahip olması için, molekülündeki kimyasal bağların tersinir olmayan değişimler olmaksızın elektronik çevrilmeye uğrayabilmesi gereklidir.

Bir asit - baz indikatörünü (HIn) göz önüne alalım:



$$K_I = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (7.49)$$

İndikatörün iyonlaşmış ve iyonlaşmamış biçimleri farklı renklere sahiptir. Bir indikatör asidik bir çözeltiliye konulduğunda denge önemli oranda sola kayar. Bu durumda indikatörün HIn biçimi belirleyicidir ve çözelti bu biçimin rengini gösterir. Bu renge indikatörün asidik rengi adı verilir. Kuvvetli bazik çözeltilide denge önemli oranda sağa kayar ve In^- biçimi belirleyicidir. İndikatörün bu biçiminin rengi indikatörün bazik

rengi olarak adlandırılır. Eğer indikatörün bir biçimi renkli ise *tek renkli indikatör* veya *monokromatik indikatör* ve her iki biçimi de renkli ise *çift renkli indikatör* veya *dikromatik indikatör* olarak adlandırılır.

Denge sabiti ifadesi (7.49) yeniden düzenlenirse,

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = K_1 \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (7.50)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (7.51)$$

elde edilir. Çözeltinin rengi $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ oranına bağlıdır ve bu oran (7.50) denkleminde görüldüğü gibi $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ya bağımlı olarak değişir. Böylece, indikatör çözeltisinin rengi ortamın $[\text{H}_3\text{O}^+]$ veya pH ının bir ölçümü olarak alınabilir.

Gözümüz renkleri ayırdedebilme bakımından ancak belirli sınırlar içinde duyarlıdır. Böylece, gözümüz $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ oranının 1/10 dan küçük veya $[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$ oranının 10 dan büyük olması durumunda indikatörün In^- biçiminin saf bazik rengini öteki renklerin yanında tek başına kolaylıkla farkedebilir ve,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{bazik renk}} \leq 0,1 K_1 \quad (7.52)$$

veya logaritmik olarak,

$$(\text{pH})_{\text{bazik renk}} \geq \text{p}K_1 + 1 \quad (7.53)$$

yazılabilir. Benzer biçimde, $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ oranının 10 dan büyük olduğu durumda indikatörün HIn biçiminin saf asidik rengi öteki renklerin yanında kolaylıkla farkedilebilir ve,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{asidik renk}} \geq 10 K_1 \quad (7.54)$$

veya logaritmik olarak,

$$(\text{pH})_{\text{asidik renk}} \leq \text{p}K_1 - 1 \quad (7.55)$$

yazılabilir. Burada (7.53) ve (7.54) de belirtilen iki sınır arasında kalan pH alanı için indikatörün rengi saf asidik ve saf bazik renklerin bir karışımıdır ve bunlar birbirlerinden ayırdedilemez. Bu pH aralığı

$$\text{pH} = \text{pK}_1 \pm 1 \quad (7.56)$$

olarak gösterilir ve indikatörün *geçiş aralığı* olarak adlandırılır. Geçiş aralığının dışındaki pH bölgelerinde indikatörün saf asidik ve saf bazik renkleri gözlemlenebilir. Geçiş aralığı (7.56) denkleminde görüldüğü gibi bütün indikatörler için yaklaşık 2 pH birimlik bir alanı kapsar ve geçiş aralığının pH ölçeği üzerindeki gerçek yeri K_1 nin değerine bağlı olup her indikatör için kendine özgüdür.

Yukarıda açıklanan kuram (7.48) dengesi uyarınca davranan çift renkli indikatörlere uygulanabilir. Bununla birlikte, yukarıda verilenlerden oldukça büyük ölçüde sapan indikatörler de vardır ve kuram asit - baz indikatörlerinin sadece kaba bir genel tanımı olarak alınmalıdır.

Yapı ve renk değişiminin mekanizması

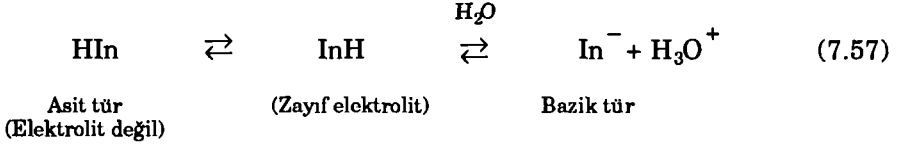
İndikatörler oldukça karmaşık yapıları organik boyarmaddelerdir. Bir asit - baz indikatörünün bir proton kaybetmesi veya kazanması durumunda elektronik yapısında bir çevrilme ve bunun sonucu olarak absorpsiyonda ve dolayısı ile renkte bir değişim ortaya çıkar. Yapıdaki değişim bağlanmada ve konjugasyonda (benzoid ve kinoid sistemler) ortaya çıkar. Bütün bu reaksiyonlar iyoniktir ve yalnız proton ile elektron kaymalarını kapsarlar. Bunun sonucu olarak, renk değişimleri moleküldeki atomların çevrilme, ayrılma ve bağlanmasını kapsayan organik reaksiyonlara oranla çok daha hızlı bir biçimde ortaya çıkar.

Bir indikatörün renginin farklı yapı ve renkte iki veya daha fazla sayıda tautomer türe sahip olmasından ileri geldiği saptanmıştır. * Bu türlerden en az biri zayıf asit veya bazdır.

* **Tautomeri:** Bir organik molekülde bir protonun bağlı olduğu atomdan ayrılarak başka bir atom üzerine gitmesine *tautomeri* ve birbiri ile dengede bulunan her iki türe de *tautomer* maddeler adı verilir.

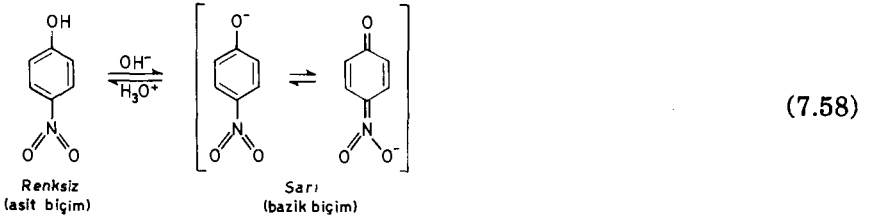
Bu tür indikatörlere *asit - baz indikatörleri* veya *pH indikatörleri* adı verilir.

Bir asit indikatörün etki biçimini daha ayrıntılı olarak inceleyelim:

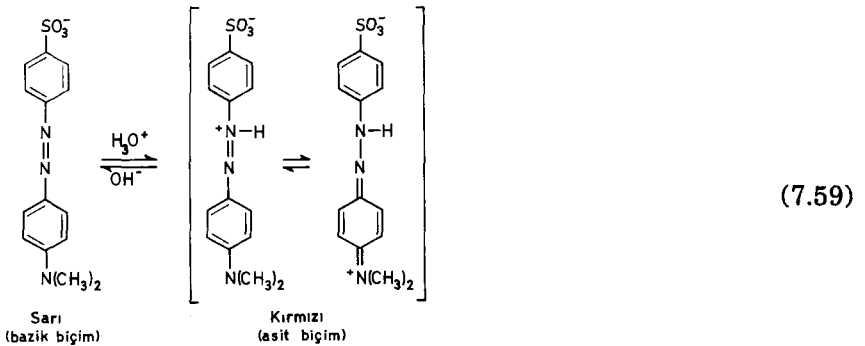


İndikatörün bu üç türü birbiri ile dengededir. Ortama hidroksil iyonlarının katılması bazik türün oluşumunu, hidrojen iyonları katılması ise asit türün oluşumunu arttırır. Bu iki türün renkleri farklı olduğundan ortama asit veya baz katılması bir renk değişimi ile sonuçlanır.

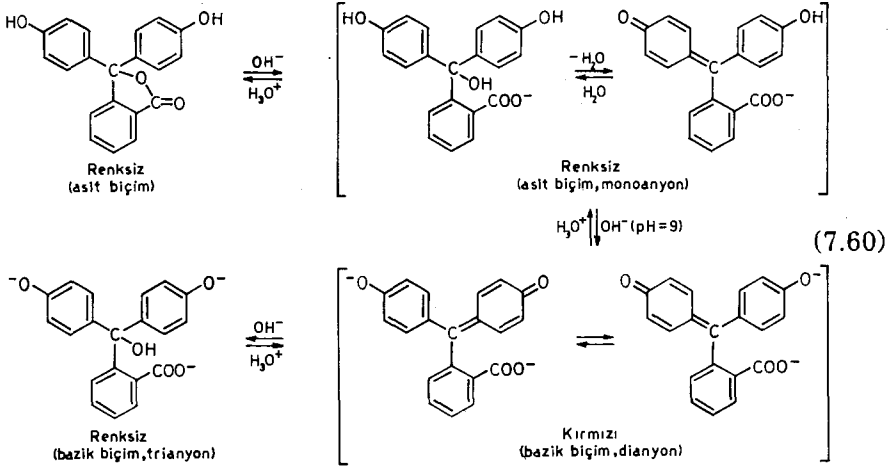
En basit yapılu indikatörlerden biri olan p - nitrofenol'ün ($pK_I = 6$) iyonlaşmasındaki davranışı aşağıda gösterilmiştir:



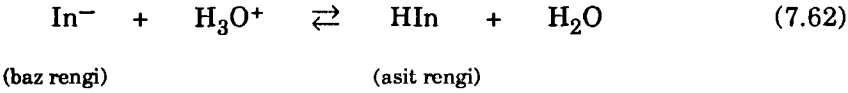
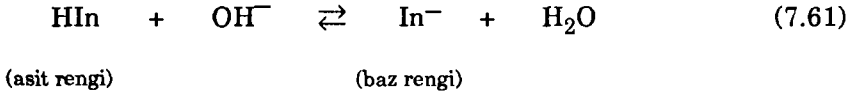
Metil oranj'in hem asidik ve hem de bazik biçimleri renklidir. Moleküldeki sülfon grubu ($-\text{SO}_3^-$) bazik biçimin sudaki çözünürlüğünü arttırır. Metil oranj'in iyonlaşmadaki davranışı aşağıda gösterilmiştir:



Fenolftalein belirli bir pH aralığında kırmızı renk alır. Asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde ise renksiz olur. Fenolftaleinin iyonlaşmadaki davranışı ve renk değişim mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



İndikatörlerin iyonlaşmamış ve iyonlaşmış biçimleri birer asit - baz çifti oluşturduğundan bir indikatörün renk değişimi özetle aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



Geçiş alanı üzerine etkiyen etkenler

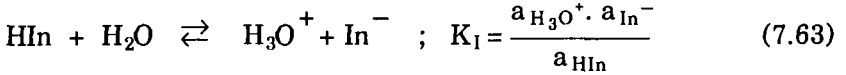
1. Bir asit - baz indikatörünün geçiş alanı yaklaşık olarak iki pH birimidir. Asidik ve bazik renkleri birbirinden büyük oranda farklı olan indikatörlerin geçiş aralıkları, asidik ve bazik renkleri birbirinden çok farklı olmayan indikatörlerin geçiş aralıklarından daha geniştir. Ayrıca, bütün indikatör dengeleri (7.48) dengesi gibi basit değildir. Bazı indikatörler asidik renkten bazik renge bir ara biçim üzerinden geçerler. Bazı indikatörler ise diasit veya bazlardır ve bunun sonucu olarak iki

geçiş aralığı gösterebilirler.

2. Gözün duyarlılığı farklı renkler için değişiktir. Bazik rengin varlığında asidik rengin daha küçük oranlarının belirlenebilmesi karışık duruma oranla daha fazla olanaklıdır ve bu durumda geçiş aralığı pK_1 ye göre simetrik değildir.

3. Geçiş aralığı (7.49) denklemine göre indikatör konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durum çift renkli indikatörler için yaklaşık olarak doğru olmakla birlikte tek renkli indikatörleri için doğru değildir. Tek renkli indikatörler bir renkten ötekine geçmezler. Bunlar için renk şiddetinin geçiş aralığı içinde değişimi söz konusudur ve aralığın bir ucu renkli biçimin göz tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyonu tarafından belirlenir. Sınır renk toplam indikatör konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda daha kolaylıkla gözlenir. Bunun sonucu olarak, geçiş aralığı sadece çözeltinin pH na bağlı olmayıp aynı zamanda toplam indikatör konsantrasyonuna da bağlıdır. Fenolftalein bu tür bir indikatördür.

4. Geçiş aralığı ortamın iyonik kuvvetine bağlı olarak değişebilir. Bunu p-nitrofenol gibi basit bir indikatör üzerinde gösterelim:



$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_1 \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \cdot \frac{f_{\text{HIn}}}{f_{\text{In}^-}} \quad (7.64)$$

Burada her iki yanın logaritması alınıp -1 ile çarpılırsa,

$$-\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log K_1 - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} - \log f_{\text{HIn}} + \log f_{\text{In}^-} \quad (7.65)$$

elde edilir. Burada, $-\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}$, $-\log K_1 = \text{p}K_1$, HIn yüksüz tür olduğundan $f_{\text{HIn}} = 1$ ve dolayısıyla $\log f_{\text{HIn}} = 0$ ve Debye - Hückel limit yasasının geçerli olduğu varsayılarak $\log f_{\text{In}^-} = -0,5 \sqrt{I}$ alınarak,

$$p_{aH} = pK_I - \log \frac{[HIn]}{[In^-]} - 0,5 \sqrt{I} \quad (7.66)$$

bağıntısı elde edilir. * İndikatörün asidik rengini belirleyen p_{aH} değeri, $[HIn] / [In^-]$ oranının 10 olmasına karşılıktır. Buna göre,

$$(p_{aH})_{\text{asidik renk}} = pK_I - 1 - 0,5 \sqrt{I} \quad (7.67)$$

olur. Bazik renge karşılık olan p_{aH} değeri de benzer biçimde bulunabilir. Görüldüğü gibi, bir indikatörün geçiş aralığı ortamın iyonik kuvvetine bağlıdır. İyonik kuvvetin orta derecedeki değişimleri için indikatörlerin çoğunun geçiş aralığı bir pH biriminin binde birkaçı veya daha az miktarda değişir.

5. Denge sabiti K_I üzerine etkiyen her faktör indikatörün geçiş aralığını da etkiler. Bunun sonucu olarak, bazı indikatörlerin geçiş aralıkları sıcaklığa ve ortamın iyonik kuvvetine önemli oranda bağlıdır.

Ayrıca, çözücüdeki değişimler indikatörün iyonlaşmasını büyük ölçüde etkiler. Örneğin, bir indikatörün alkollü çözeltideki geçiş aralığı sudaki geçiş aralığından bir çok pH birimi farklı olabilir.

Metil oranj, metil kırmızısı ve timol mavisi (asit bölge) indikatörlerinin başlıca üstünlüğü bunların iyonlaşma sabitlerinin $I = 0,5$ değerine kadar ortamda bulunan elektrolitlerden etkilenmemesidir.

6. Bazı indikatörler kolloidlerin yüzeylerinde adsorplanırlar ve çözeltiye oranla farklı bir renk gösterirler. Bu tür davranan bazı asit - baz indikatörleri çökme titrasyonlarında adsorpsiyon indikatörü olarak kullanılırlar. Buradaki renk değişimi farklı bir mekanizmadan kaynaklanmaktadır. **

* Bir pH - metre ile ölçülen pH gerçekte $p_{aH_3O^+}$ (veya kısaca p_{aH}) dir.

** Laitinen, H.A. ve Harris, W.E.: *Chemical Analysis*. 2nd edition. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

ÇİZELGE - 37

İndikatörlerin iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve iyonik kuvvete bağlı olarak değişimi
(Lurie, 200)

| İndikatör | pK _i (I = 0 için farklı sıcaklıklarda)* A = t - 20 °C** | pK _i (t = 20 °C) | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------------------|------|------|-------------------------|
| | | İyonik kuvvet (I) | | | |
| | | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,50 |
| A. Monokromatik indikatörler | | | | | |
| Pentametoksi kırmızısı | 1,86 + 0,008 A | - | 1,86 | 1,86 | - |
| Kinaldin kırmızısı | 2,63 - 0,007 A | 2,80 | - | 2,90 | 3,10 |
| α - Dinitrofenol | 4,10 - 0,006 A | - | 3,95 | 3,90 | 3,80 (KCl) |
| β - Dinitrofenol | 3,70 - 0,006 A | - | 3,95 | 3,90 | 3,80 (KCl) |
| γ - Dinitrofenol | 5,20 - 0,0045 A | - | 5,12 | 5,10 | 5,00 (NaCl) |
| p - Nitrofenol | 7,00 - 0,011 A | - | - | - | - |
| m - Nitrofenol | 8,35 - 0,01 A | - | 8,30 | 8,25 | 8,15 (NaCl) |
| B. Dikromatik indikatörler | | | | | |
| Timol mavisi (asit bölge) | 1,65 (15 - 30 °C) | - | 1,65 | 1,65 | 1,65 |
| Metil oranj | 3,46 - 0,014 A | 3,46 | 3,46 | 3,46 | 3,46 |
| Bromfenol mavisi | 4,10 (15 - 20 °C) | 4,06 | 4,00 | 3,85 | 3,75 (KCl) |
| Bromkrezol mavisi (yeşili) | 4,90 (15 - 30 °C) | 4,80 | 4,70 | 4,66 | 4,50 (KCl) |
| Metil kırmızısı | 5,00 - 0,006 A | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| Klorfenol kırmızısı | 6,25 - 0,005 A | 6,15 | 6,05 | 6,00 | 5,9 (KCl) |
| Bromkrezol moru | 6,40 - 0,005 A | 6,28 | 6,21 | 6,12 | 5,9 (KCl) 5,8 (NaCl) |
| Bromtimol mavisi | 7,30 (15 - 30 °C) | 7,19 | 7,13 | 7,10 | 6,9 (KCl) 6,8 (NaCl) |
| Fenol kırmızısı | 8,00 - 0,007 A | 7,92 | 7,84 | 7,81 | 7,6 (KCl) 7,5 (NaCl) |
| Timol mavisi | 9,20 (15 - 30 °C) | 9,01 | 8,95 | 8,90 | - |

* pK_i değerleri I = 0 ve 20°C için verilmiştir.

** t = denemenin yapıldığı sıcaklıktır.

ÖRNEK : Kendisi zayıf bir asit olan bir indikatörün saf asit rengi $[In^-] / [HIn]$ oranı 0,05 veya daha küçük olduğunda ve saf baz rengi de $[HIn] / [In^-]$ oranı 0,02 veya daha küçük olduğunda gözlemlendiğine göre indikatörün geçiş aralığının büyüklüğünü bulunuz.

Çözüm : İndikatör dengesi için,

$$pH = pK_I + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

yazılabilir. Asit renk için $[In^-] / [HIn] \leq 0,05$ olmalıdır. Bu değer yerine konularak,

$$(pH)_{\text{asit renk}} \leq pK_I - 1,3$$

bulunur. Baz rengi için $[HIn] / [In^-] \leq 0,02$ olmalıdır. Bu değer yerine konularak,

$$(pH)_{\text{bazik renk}} \geq pK_I + 1,7$$

bulunur.

ÖRNEK : Klorfenol kırmızısı için $pK_I = 6,0$ dır.

(a) Aşağıdaki pH değerleri için indikatörün bazik biçiminin asit biçimine oranını hesaplayınız: 4,0 ; 5,0 ; 5,5 ; 6,0 ; 6,5 ; 7,0 ; 7,5 ; 8,0.

(b) Bulunan oranların logaritmalarının pH değerlerine karşı grafiğini çiziniz.

Çözüm : İndikatör dengesi için,

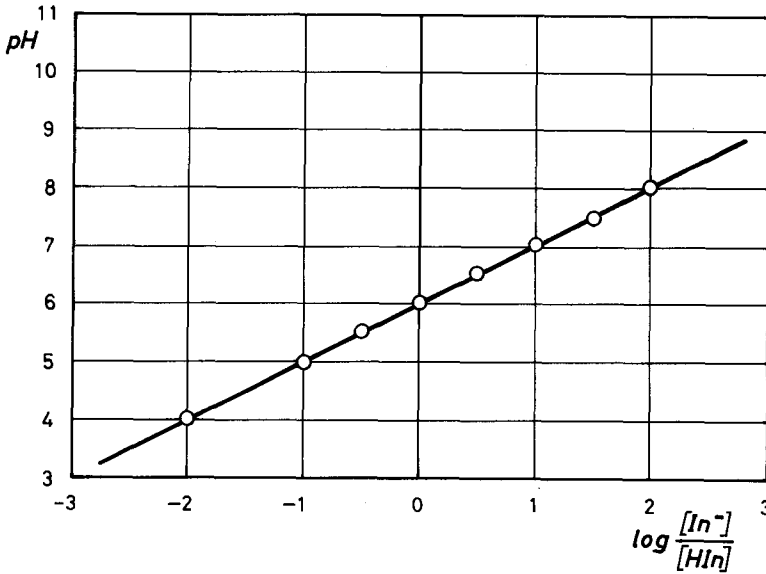
$$pH = pK_I + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

yazılır ve buradan,

$$\log \frac{[In^-]}{[HIn]} = pH - pK_I = pH - 6,0$$

bulunur. Verilen pH değerleri burada yerine konularak aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

| pH | $\log \frac{[In^-]}{[HIn]} = pH - 6,0$ | $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ |
|-----|--|------------------------|
| 4,0 | - 2,0 | 0,01 |
| 5,0 | - 1,0 | 0,10 |
| 5,5 | - 0,5 | 0,32 |
| 6,0 | 0 | 1,00 |
| 6,5 | 0,5 | 3,16 |
| 7,0 | 1,0 | 10,00 |
| 7,5 | 1,5 | 31,62 |
| 8,0 | 2,0 | 100,00 |



ÖRNEK : Bir monokromatik indikatörün $[HIn] / [In^-] = [H_3O^+] / K_1$ denklemine göre davrandığı ve bazik biçimin (In^-) renkli olduğu varsayılıyor. Gözle belirlenebilen en düşük In^- konsantrasyonu $1,0 \cdot 10^{-6} M$ olduğuna göre, asit yöne geçiş aralığının başlangıç noktası olan $[H_3O^+]_{\text{asit renk}}$ değerini indikatörün molar konsantrasyonu (C) ve K_1 cinsinden hesaplayınız.

Çözüm : Verilen bilgilere göre, $[In^-] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ olduğundan dengedeki $[HIn] = (C - 1,0 \cdot 10^{-6}) \text{ mol/L}$ olur ve bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_I} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{C - 1,0 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-6}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (10^6 C - 1) K_I$$

bulunur.

Karışım indikatörler

Tek bir indikatör yerine indikatör karışımları kullanılarak geçiş aralıkları daraltılabilir ve renklerin daha iyi gözlenmesi sağlanabilir.

1. Nötral kırmızısı ile metilen mavisinin % 0,1 lik alkollü çözeltilerinin eşit hacımdaki karışımı asit çözeltiden bazik çözeltiye pH = 7 de keskin bir renk dönümü göstererek menekşe - mavi 'den yeşil'e döner.

2. Fenolftaleinin % 0,1 lik alkollü çözeltilisinden 3 kısım ile α - naltolftaleinin % 0,1 lik alkollü çözeltilisinden 1 kısım karıştırılarak elde edilen karışım indikatör pH = 8,9 da açık gül kurusundan menekşe'ye geçer.

3. Timol mavisi sodyum tuzunun % 0,1 lik sulu çözeltilisinden 3 kısım ile krezol kırmızısının sodyum tuzunun % 0,1 lik sulu çözeltilisinden 1 kısım karıştırılarak hazırlanan indikatör karışımı pH = 8,3 de sarı'dan menekşe'ye geçer.

Tek bir indikatörün renk değişimi pH a duyarlı ve indikatörün renklerinden birinin tamamlayıcısı olan renkteki bir boyarmadde katılarak düzeltilebilir. Bunun tipik bir örneği metil oranja ksilen siyanol FF katılmasıdır. İndikatör çözeltisi 1,0 g metil oranj ve 1,4 g ksilen siyanol FF, 500 mL % 50 lik alkolde çözümlenerek hazırlanır. Bazik ortamdan asidik ortama geçişte renk değişimi yeşil \rightarrow gri \rightarrow magenta olur. Gri renk pH = 3,8 de ortaya çıkar. Başka bir örnek, fenolftaleine metil yeşili katılmasıdır. Bunun için, fenolftaleinin etanoldeki % 0,1 lik çözeltilisinden 1 kısım ile metil yeşilinin etanoldeki % 0,1 lik çözeltilisinden 2 kısım karıştırılır. Metil yeşili fenolftaleinin bazik renginin

tamamlayıcısıdır ve pH = 8,4 – 8,8 de renk griden açık maviye döner. Bu tür indikatörlere *perdelenmiş (screened) indikatör* adı verilir.

İndikatör çözeltilerinin hazırlanması

Genel bir kural olarak, indikatör çözeltileri çözücünün litresinde 0,5 – 1,0 g indikatör çözülerek hazırlanır. Eğer indikatör suda çözünüyor ise (örneğin sodyum tuzu biçiminde) çözücü olarak su kullanılır. Bu özel durumun dışında çoğu durumlarda % 70 – 90 lık etanol kullanılır.

Metil oranj : Hem serbest asit ve hem de sodyum tuzu biçiminde kullanılır. 0,5 g serbest asit 1 litre suda çözülür ve eğer bir çökelti oluşursa soğuk çözelti süzülür veya 0,5 g sodyum tuzu 1 litre suda çözülür, 15,2 mL 0,1 M HCl çözeltisi katılır ve eğer gerekirse soğukta süzülür.

Fenolftalein : 5 g indikatör 500 mL etil alkolde çözülüp sürekli karış-tırılarak 500 mL su katılır ve eğer bir çökelti oluşursa süzülür. Başka bir yol olarak 1 g indikatör 60 mL etilen glikol monoetil eter'de (cellosolve, K.N. = 135 °C) çözülür ve damıtık su ile 100 mL ye seyreltilir. Bu yolla hazırlanmış indikatör çözeltisinde buharlaşma kayıpları en alt düzeydedir.

Metil kırmızısı : 1 g serbest asit 1 litre sıcak suda çözülür veya 600 mL alkolde çözülüp 400 mL su katılır.

Timolftalein : 0,4 g indikatör 600 mL alkolde çözülür ve karıştırılarak 400 mL su katılır.

Sülfoftaleinler : Bu indikatörler genellikle asit biçiminde satılırlar. Sülfon asidi grubunu nötralleştirmeye yetecek miktarda NaOH katılarak suda çözünür duruma getirilebilirler. Bunun için 1 g indikatör bir cam havanda hesaplanan miktarda 0,1 M NaOH çözeltisi ile ezilir ve ardından su ile 1 litreye çözülür. 1 g indikatör için gerekli olan 0,1 M NaOH çözeltisi hacimleri aşağıda verilmiştir: bromfenol mavisi: 15,0 mL ; bromkrezol yeşili: 14,4 mL ; klorfenol kırmızısı: 23,6 mL ; bromtimol mavisi: 16,0 mL ; fenol kırmızısı: 28,4 mL ; timol mavisi: 21,5 mL ; krezol kırmızısı: 26,2 mL ; m-krezol moru: 26,2 mL ; bromkrezol moru: 18,6 mL.

Litmus : Ticari litmus renk verici madde olan azolitmin yanında safsızlık olarak çeşitli miktarlarda kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat gibi çeşitli maddeler içerebilir. Saflaştırma için 10 g ticari madde bir su banyosu üzerinde 35 mL saf alkol ile bir saat süreyle ısıtılır ve alkol dekante edilerek atılır. Aynı işlem üç kez tekrarlanır. Daha sonra kalıntı bir çok kereler toplam olarak 175 mL su kullanılarak ekstrakte edilir ve ilk 25 mL lik ekstrakt potasyum karbonatın büyük bir bölümünü içerdiğinden atılır. Sulu çözelti bir kaç gün kendi haline bırakılır, daha sonra üstteki saydam çözelti dekante edilir veya bir sifon yardımı ile alınır. Bu çözelti bir çok kullanım alanı için uygun konsantrasyondadır.

Genel bir kural olarak, çözeltinin değişebilen miktarlarda renk verici madde içermesi nedeniyle kantitatif nötralleştirme reaksiyonlarında litmus çözeltisi yerine litmus kağıdı tercih edilmelidir. Litmus yerine brom-krezol moru veya bromtimol mavisi gibi indikatörlerin kullanılması daha uygundur.

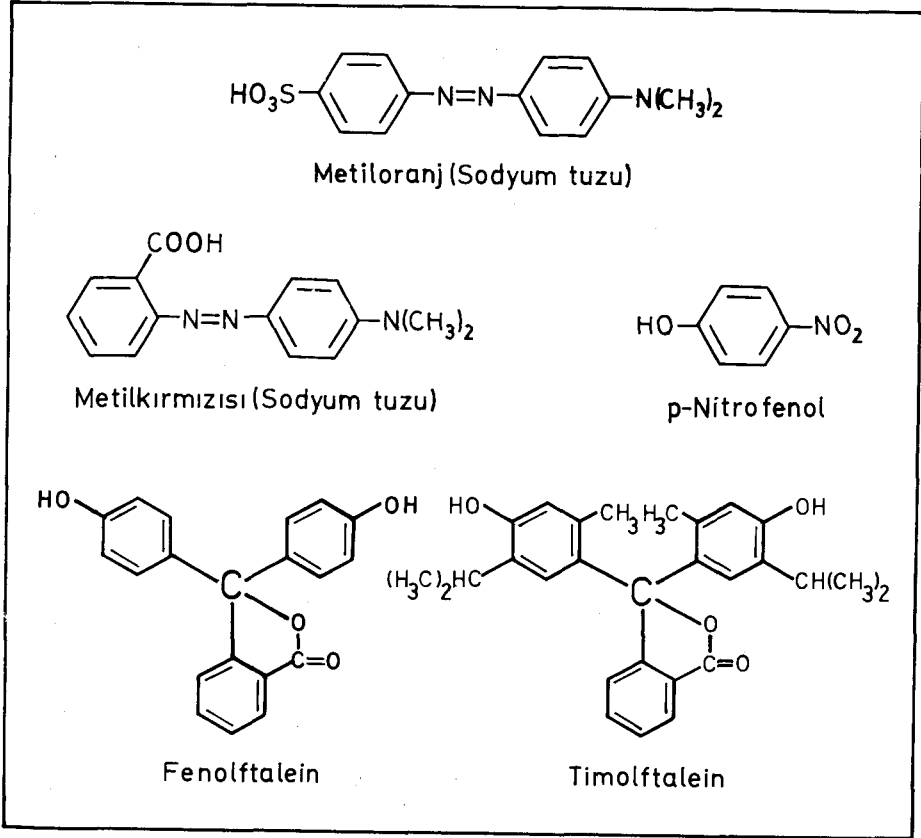
Azolitmin : Litmusa rengini veren maddedir ve büyük oranda azolitmik asidin (kırmızı) potasyum tuzunu (mavi) içerir. Çözeltisi 1 g azolitmin 1 litre suda çözülerek hazırlanır. İyi bir litmus çözeltisine oranla çok daha fazla duyarlı değildir.

İndikatörlerin kullanılması

Asit - baz indikatörleri başlıca iki alanda kullanılır. Bunlardan birincisi kantitatif analizde asit - baz titrasyonlarında titrasyon reaksiyonunun bitiminin saptanmasıdır. İndikatörlerin bu amaçla kullanılması kantitatif analiz kapsamı içinde ilerde incelenecektir. İndikatörlerin ikinci kullanılış alanı bir çözeltinin yaklaşık pH değerinin saptanmasıdır. Örneğin, bir çözeltiye fenolftalein katıldığında çözelti renksiz kalıyorsa $pH < 8,2$ dir. Aynı çözeltiye p-nitrofenol katıldığında renk sarı oluyorsa $pH > 7,6$ dir. Bu iki sonucun karşılaştırılmasıyla çözeltinin asitliğinin $7,6 < pH < 8,2$ aralığında olduğu saptanır. Daha çok sayıda uygun indikatör kullanılarak bu aralık daraltılabilir. Uygulamada yaklaşık pH bulunması için geniş bir pH aralığını kapsayan indikatör karışımlarından (üniversal indikatör) veya bunların emdirilmiş olduğu indikatör kağıtlarından yararlanır. Bu tür indikatör karışımları her bir pH aralığı için kendine özgü bir renk verirler.

ÇİZELGE - 38
Bazı asit - baz indikatörleri

| İndikatör | İndikatör çözeltisi | pH aralığı ve renkler |
|---|---|---|
| Metil viyole (1. dönüm) | Suda % 0,05 - 0,1 | 0,13 - 0,5 ; sarı → yeşil |
| Pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol) | Suda % 0,1 | 0,0 - 1,3 ; renksiz → sarı |
| Metil viyole (2. dönüm) | Suda % 0,1 | 1,0 - 1,5 ; yeşil → mavi |
| Metil viyole (3. dönüm) | Suda % 0,1 | 2,0 - 3,0 ; mavi → menekşe |
| Metil oranj (Oranj III, Heliantin B) | Suda % 0,1 | 3,1 - 4,4 ; kırmızı → sarı-turuncu $\lambda_{\max} = 522 - 464 \text{ nm}$ |
| Bromfenol mavisi (Tetra- bromofenolsulfoftalein) | % 20 lik alkolde % 0,1 veya suda (3,0 mL 0,05 M NaOH/100 mg ind.) | 3,0 - 4,6 ; sarı → mavi $\lambda_{\max} = 436 - 592 \text{ nm}$ |
| Kongo kırmızısı | Suda % 0,1 - 1,0 | 3,0 - 5,2 ; mavimsi menekşe → kırmızı |
| Lakmoid ($C_{12}H_9O_3N$) | % 90 lık alkolde % 0,2 - 0,5 | 4,0 - 6,4 ; kırmızı → mavi |
| Metil kırmızısı | % 60 lık alkolde % 0,1 - 0,2 | 4,2 - 6,2 ; kırmızı → sarı $\lambda_{\max} = 530 - 427 \text{ nm}$ |
| p-nitrofenol | Suda % 0,1 | 5,6 - 7,6 ; renksiz → sarı |
| Bromtimol mavisi (Dibro- motimolsulfoftalein) | % 20 lik alkolde % 0,05 - 0,1 veya suda (3,2 mL 0,05 M NaOH/100 mg ind.) | 6,0 - 7,6 ; sarı → mavi $\lambda_{\max} = 433 - 617 \text{ nm}$ |
| Fenol kırmızısı (Fenol- sulfoftalein) | % 20 lik alkolde % 0,05 - 0,1 veya suda (5,7 mL 0,05 M NaOH/100 mg ind.) | 6,8 - 8,4 ; sarı → kırmızı $\lambda_{\max} = 433 - 558 \text{ nm}$ |
| m - nitrofenol | Suda % 0,3 | 6,8 - 8,4 ; renksiz → sarı |
| Fenoltalein | % 60 lık alkolde % 0,1 - 1,0 | 8,2 - 10,0 ; renksiz → kırmızı $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ |
| Timoltalein | % 90 lık alkolde % 0,1 | 9,3 - 10,5 ; renksiz → mavi $\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$ |
| İndigo karmin (Sodyum indigodisulfonat) | % 50 lik alkolde % 0,25 | 11,6 - 14,0 ; mavi → sarı |

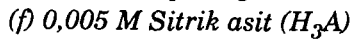
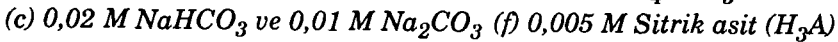
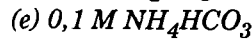
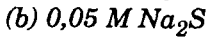
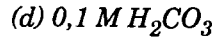
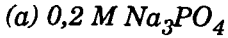


Şekil - 57 : Bazı asit-baz indikatörlerinin formülleri.

7.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Asit ve baz çözeltileri

7.1. Aşağıdaki maddelerin çözeltileri için kütle, yük ve proton denkliliklerini gösteren bağıntıları yazınız:



İndikatörler

7.2. Kendisi zayıf bir asit olan bir indikatörün geçiş aralığı $pH = 6,1 - 8,3$ olduğuna göre, yaklaşık pK_I değerini bulunuz.

(Yanıt: $pK_I = 7,2$)

7.3. Bir indikatörün geçiş aralığının orta noktası $pH = 9,32$ dir. Bu indikatör asit ve baz renklerini hangi pH larda gösterir?

(Yanıt: Geçiş aralığı $pH = 9,32 \pm 1$)

7.4. Basit bir diprotik asit olan bir indikatör için H_2In , HIn^- ve In^{2-} türlerinin renklerinin sırasıyla turuncu, mavi ve menekşe olduğu ve ayrıca K_1 in K_2 den sadece bir kaç kez (örneğin beş kat) büyük olduğu varsayılıyor. Geçiş aralığının yerini ve büyüklüğünü belirtiniz.

(Yanıt: 1. Geçiş aralığı $(pH)_1 = pK_1 \pm 1$; 2. geçiş aralığı $(pH)_2 = pK_2 \pm 1 = pK_1 + 0,7 \pm 1$)

7.5. Bromtimol mavisi için $pK_I = 7,0$ dir. İndikatörün bazik biçiminin aşağıdaki yüzdelerde bulunması durumunda çözeltinin pH değerlerini hesaplayınız: 1, 10, 25, 40, 60, 75, 90, 99.

(Yanıt: $pH = 5,00$; $pH = 6,05$; $pH = 6,52$; $pH = 6,82$; $pH = 7,18$; $pH = 7,48$; $pH = 7,95$; $pH = 8,99$)

7.6. Bir çözelti kongo kırmızısı ile kırmızı, metil oranj ile turuncu renk vermekte ve fenolftalein ile p-nitrofenol katıldığında renksiz kalmaktadır. Bu çözeltinin yaklaşık pH değerini bulunuz.

| İndikatör | Dönüm alanı (pH) | Renkler |
|-----------------|------------------|-------------------|
| Kongo kırmızısı | 3,0 - 5,2 | Menekşe - Kırmızı |
| p - nitrofenol | 5,6 - 7,6 | Renksiz - Sarı |
| Fenolftalein | 8,2 - 10,0 | Renksiz - Kırmızı |
| Metil oranj | 3,1 - 4,4 | Kırmızı - Turuncu |

(Yanıt: $pH = 5,2 - 5,6$)

7.7. Bir indikatörün asit rengi $[In^-] / [HIn]$ oranı 0,05 veya daha küçük olduğunda ve baz rengi de $[HIn] / [In^-]$ oranı 0,01 veya daha küçük olduğunda gözlemlendiğine göre bu indikatörün geçiş aralığını bulunuz.

(Yanıt: $(pH)_{asit} = pK_I - 1,30$; $(pH)_{baz} = pK_I + 2$)

HİDROLİZ

8.1. HİDROLİZ KAVRAMI

Çeşitli tuzların sulu çözeltilerinin farklı özellikler gösterdiği bilinir. Örneğin, sodyum klorürün saf sudaki çözeltisi nötral, sodyum asetatın sulu çözeltisi bazik ve amonyum klorürün sulu çözeltisi de asidik özellik gösterir. Buna göre, bazı tuzlar suda çözüldüklerinde tuz ile su arasında bir reaksiyon olmaktadır. Tuz ile su arasında olan bu reaksiyona *hidroliz* adı verilir. Bir tuzun hidrolizi su ile reaksiyon sonucunda tuzu oluşturan serbest asit ile serbest bazın veya bazik tuzun oluşumudur. Hidroliz olayı, tuz oluşması yani nötralleşme olayının karşıtı olarak düşünülebilir. Buna göre, hidroliz dengesi,

Hidroliz

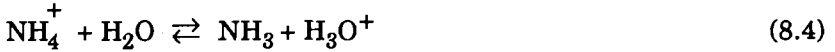


olur. Hidroliz dengesine ilişkin denge sabitine *hidroliz sabiti* adı verilir. Hidroliz olayı, suda çözünen bazı tuzların anyon veya katyonlarının suyun iyonlaşma dengesinin konumunu etkilemesinden kaynaklanır. Suyun iyonlaşmasına ilişkin,



dengesi suya bazı tuzların katılmasıyla bozulur ve bunun sonucunda tuzun cinsine göre ortamdaki OH^- veya H_3O^+ iyonlarından birinin kon-

santrasyonu artar. Bir tuzun hidroliz olabilmesi için, sudan proton çekebilecek kadar kuvvetli bazik bir anyona (zayıf asit anyonu) veya sudan OH^- çekebilecek kadar kuvvetli asidik bir katyona (zayıf baz katyonu) sahip olması gerekir. Bunun yanında, hem asidik katyonu ve hemde bazik anyonu birlikte içeren tuzlar da hidroliz olurlar. Bu nedenlerle, artı veya eksi iyonun protolizine *hidroliz* adı verilir. Örneğin,



Sodyum klorüre benzeyen tuzlar suda hidroliz olmazlar. Gerek NaOH kuvvetli bir baz ve gerekse HCl kuvvetli bir asit olduğundan Na^+ ve Cl^- iyonlarının suyun OH^- ve H_3O^+ iyonları ile birleşmesi, başka bir deyimle protolizi söz konusu değildir.

Tuzlar hidroliz olmaları bakımından dört grup altında toplanırlar:

1. Kuvvetli asit ve kuvvetli bazdan oluşan tuzlar : Örneğin, NaCl, KCl ve KNO_3 gibi bu tür tuzların sulu çözeltileri nötraldir ve bunlar hidrolizlenmezler.

2. Zayıf asit ve kuvvetli bazdan oluşan tuzlar : Bu tür tuzların anyonları zayıf asit anyonu olduklarından kuvvetli bazik özellik gösterirler ve sulu çözeltide protolize uğrarlar yani hidrolizlenirler. Örneğin, CH_3COONa ve K_2CO_3 gibi bu tür tuzların hidrolizine *anyon hidrolizi* adı verilir ve bunların sulu çözeltileri bazik özellik gösterir.

3. Kuvvetli asit ve zayıf bazdan oluşan tuzlar : Bu tür tuzların katyonları zayıf baz katyonu olduklarından kuvvetli asidik özellik gösterirler ve sulu çözeltilerinde protolize uğrarlar yani hidrolizlenirler. Örneğin, NH_4Cl ve AlCl_3 gibi bu tür tuzların hidrolizine *katyon hidrolizi* adı verilir ve bunların sulu çözeltileri asidik özellik gösterir.

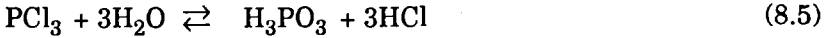
4. Zayıf asit ve zayıf bazdan oluşan tuzlar : Bu tür tuzların anyonları zayıf asit anyonu yani kuvvetli baz ve katyonları da zayıf baz katyonu yani kuvvetli asit olduklarından hem anyon ve hemde katyonları hidrolizlenir. Örneğin, NH_4CN ve $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ gibi tuzlar bu gruba gi-

rerler. Bunların sulu çözeltilerinin asit veya baz oluşu anyon ve katyonun bazlık ve asitlik kuvvetlerine bağlıdır.

Sıcaklığın yükselmesi, hidroliz dengesini sağ yan yani hidroliz ürünleri lehine değiştirir.

Hidroliz derecesi : Hidrolize uğrayan mol sayısının çözünen tuzun toplam mol sayısına oranına *hidroliz derecesi* ve bunun 100 ile çarpımına da *hidroliz yüzdesi* adı verilir.

Hidroliz kavramının kapsamı oldukça geniştir. Çeşitli organik maddelerin su ile reaksiyona girerek kendilerini oluşturan bileşenlere ayrılması da hidroliz olarak adlandırılır. Örneğin esterler su ile reaksiyona girerek kendilerini oluşturan asit ile alkole ayrışırlar. Ametallerin halogenürleri de su ile reaksiyona girerek çeşitli asitler oluştururlar. Örneğin,

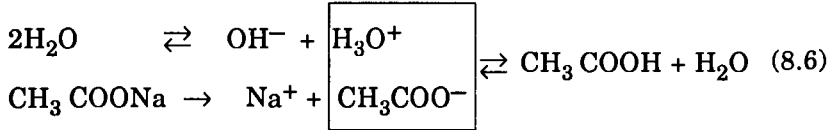


gibi. Buna göre daha geniş kapsamlı olarak herhangi bir maddenin su ile reaksiyonuna hidroliz adı verilir.

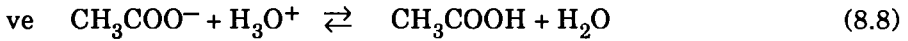
8.2. ANYON HIDROLİZİ

Anyonları hidrolizlenen tuzlar, zayıf asitlerin kuvvetli bazlar ile oluşturduğu tuzlardır. Bu tür tuzların anyonları zayıf asitlerin karşılık bazları olduklarından kuvvetli bazik özellik gösterirler ve bu nedenle proton ile hızla ve kuvvetle birleşme eğilimindedirler. Bu tür tuzların katyonları kuvvetli baz katyonları olduklarından öteki iyonlarla birleşme eğilimleri yoktur ve hidrolizlenmezler. Buna göre, anyonları kuvvetli bazik özellik gösteren zayıf asitlerin (örneğin, H_2S , CH_3COOH gibi) kuvvetli bir baz ile (örneğin, NaOH , KOH gibi) birleşmeleri sonucu oluşan tuzların yalnız anyonları hidrolize uğrar. Hidrolize uğrayan kuvvetli bazik anyonlar arasında hidrojen karbonat (HCO_3^-) karbonat (CO_3^{2-}), hidrojen sülfür (HS^-), sülfür (S^{2-}), siyanür (CN^-), asetat (CH_3COO^-), oksit (O^{2-}) ve fosfat (PO_4^{3-}) sayılabilir.

Sodyum asetatın hidrolizini göz önüne alalım. Sodyum asetat kuvvetli bir elektrolit olduğundan sulu çözeltide bütünüyle iyonlaşır. Sodyum asetatın iyonlaşması sonucu oluşan Na^+ iyonları sudan kaynaklanan OH^- iyonları ile birleşmezler. Buna karşılık CH_3COO^- iyonları zayıf bir asit olan asetik asidin karşılık bazı olduklarından kuvvetli bazik özellik gösterirler ve suyun iyonlaşmasından kaynaklanan H_3O^+ iyonları ile birleşerek yeni bir denge oluştururlar:



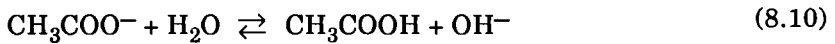
Bu nedenle sodyum asetat çözeltisinde,



dengeleri birlikte oluşur. Suyun iyonlaşmasına ilişkin (8.7) dengesi uyarınca oluşan H_3O^+ iyonlarının bir bölümü (8.8) dengesi uyarınca CH_3COO^- iyonları ile birleşir ve bunun sonucunda ortamdaki H_3O^+ iyonu konsantrasyonu azalacağından (8.7) dengesi bozulur. Dengenin yeniden kurulabilmesi için Le Chatelier ilkesi uyarınca bir miktar su molekülünün daha iyonlaşması gerekir. Bunun sonucunda, ortamdaki H_3O^+ iyonları konsantrasyonu azalırken OH^- iyonları konsantrasyonu artar ve ortam bazikleşir Bu iyonların konsantrasyonları çarpımı,

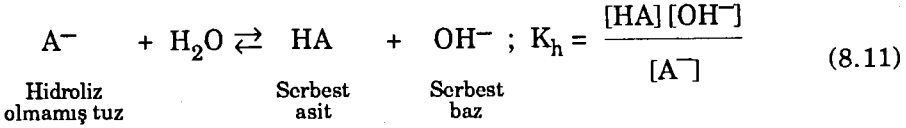
$$K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (8.9)$$

bağıntısı ile belirlidir. Bunlara göre, sodyum asetatın hidroliz denklemi,



biçiminde yazılabilir ve çözelti baziktir. Hidroliz sonucu oluşan asetik asit zayıf bir asit olduğundan bunun iyonlaşmasından kaynaklanan H_3O^+ iyonlarının etkisi ortamda bol bulunan OH^- iyonları yanında ihmal edilebilir veya başka bir deyişle çözeltinin pH değeri üzerine önemsenecek bir etkide bulunmaz.

Anyon hidrolizine ilişkin hidroliz dengesi,



biçiminde yazılabilir. HA asidinin ve suyun iyolaşma dengeleri göz önüne alınarak,

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.12)$$

$$\text{ve } K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \quad (8.13)$$

yazılıp bu iki bağıntı taraf tarafa bölünürse,

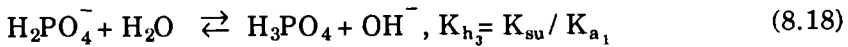
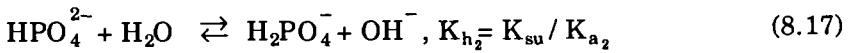
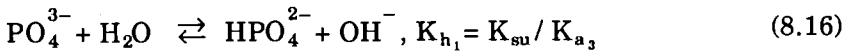
$$\frac{K_{su}}{K_a} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (8.14)$$

olur. Buna göre hidroliz sabiti,

$$K_h = K_{su}/K_a \quad (8.15)$$

dır. Burada zayıf bir aside karşılık olan anyonun yani bazın protolizi söz konusu olduğundan $K_h = K_b$ dir.

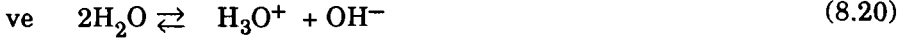
Zayıf poliprotik asitlerin anyonlarının hidrolizi birden fazla basamak üzerinden yürür ve bunun sonucunda birden fazla hidroliz sabiti söz konusudur. Örneğin fosfat anyonunun hidrolizi aşağıdaki gibi üç basamak üzerinden yürür:



Tuz çözeltileri ve pH

Anyonu hidrolizlenen tuzların çözeltilerinin pH ının hesaplanmasında örnek olarak sodyum asetat (NaAc) çözeltisini göz önüne alalım. Sodyum asetat bütünüyle iyonlaştığından ortamdaki Na^+ iyonu konsantrasyonu tuz konsantrasyonuna eşittir. Na^+ iyonları hidroliz olmadığından ve zayıf bir asit olan asetik asidin iyonlaşması da ihmal

edilebileceğinden ortamdaki başlıca dengeler,



dır. Bu dengelerle belirlenen ve ortamda bulunan $[\text{Ac}^-]$, $[\text{HAc}]$, $[\text{OH}^-]$ ve $[\text{H}_3\text{O}^+]$ gibi dört tane bilinmeyenden herhangi birinin bulunabilmesi için dört tane denklemin kurulması gereklidir.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_{\text{su}}}{K_a} = K_h \quad (8.21)$$

$$C = [\text{Na}^+] = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (8.22)$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (8.23)$$

$$K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (8.24)$$

Burada (8.22) deki $[\text{Na}^+]$ değerini (8.23) de yerine koyarsak,

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8.25)$$

olur. Tuz çözeltisi çok seyreltik değilse sudan gelen OH^- iyonları hidroliz sonucu oluşanların yanında ihmal edilerek $[\text{HAc}] \cong [\text{OH}^-]$ alınabilir. Buna göre (8.21) denklemi,

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]} \quad (8.26)$$

olur. Öte yandan, (8.22) denkleminde,

$$[\text{Ac}^-] = C - [\text{HAc}] = C - [\text{OH}^-] \quad (8.27)$$

bulunur ve bu değer (8.26) da yerine konulursa,

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \quad (8.28)$$

elde edilir. Bu bağıntının yeniden düzenlenmesiyle,

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C = 0 \quad (8.29)$$

veya $[\text{OH}^-] = K_{\text{su}} / [\text{H}_3\text{O}^+]$ alınarak,

$$C [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_{\text{su}} [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_{\text{su}} = 0 \quad (8.30)$$

denklemleri ele geçer. Eğer tuz çözeltisi çok seyreltik değilse, $C - [\text{OH}^-] \cong C$ alınarak (8.28) bağıntısından,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} \quad (8.31)$$

$$\text{veya } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{\text{su}}}{C}} \quad (8.32)$$

elde edilir. Bu bağıntının logaritmik biçime getirilmesiyle C mol/L konsantrasyonundaki bir tuz çözeltisi için,

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{su}} + \text{p}K_a + \log C) \quad (8.33)$$

bulunur.

ÖRNEK : 0,01 M NaA tuzunun çözeltisinin pH'ını hesaplayınız. ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-6}$).

Çözüm : C \gg K_a olduğundan (8.32) bağıntısından,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_{\text{su}}}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-6} \cdot 10^{-14}}{10^{-2}}} = 10^{-9} \Rightarrow \text{pH} = 9,0$$

bulunur.

ÖRNEK : Aynı tuzun 10^{-6} M çözeltisinin pH'ını hesaplayınız.

Çözüm : C ve K_a aynı büyüklük mertebesinde olduğundan,

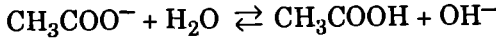
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_{\text{su}}}{C + K_a}} = \sqrt{\frac{10^{-6} \cdot 10^{-14}}{10^{-6} + 10^{-6}}} = 7,07 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,07 \cdot 10^{-8} \Rightarrow \text{pH} = 7,15$$

bulunur.

ÖRNEK : 0,01 M sodyum asetat çözeltisinin pH ını bulunuz

Çözüm : Sodyum asetat için hidroliz dengesi,



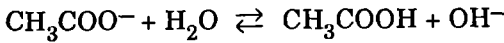
dır. Çözeltinin pH ı (8.33) formülünden,

$$\text{pH} = 1/2 (14 + 4,76 + \log 0,01) = 8,38$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,2 M sodyum asetat çözeltisinin (a) hidroliz sabitini; (b) hidroliz derecesini ve (c) pH ını hesaplayınız.

Çözüm : Hidroliz dengesi,



dır.

(a) Hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

bulunur.

(b) Hidroliz dengesi için denge sabiti,

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

yazılabilir. Denge durumunda, hidroliz olan tuz miktarı X mol/L ise;

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = X \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,2 - X) \text{ mol/L} \cong 0,2 \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$\frac{(X)(X)}{0,2} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

olur ve buradan $X = 1,072 \cdot 10^{-5}$ mol/L bulunur.

Buna göre,

$$\text{Hidroliz derecesi } (\alpha) = \frac{X}{C} = \frac{1,072 \cdot 10^{-5}}{0,2} = 5,36 \cdot 10^{-5}$$

bulunur ve hidroliz yüzdesi: $100 \alpha = \% 5,36 \cdot 10^{-3}$ olur.

(c) Çözeltinin pH 1 ,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 (\text{pK}_{\text{su}} + \text{pK}_{\text{a}} + \log C) \\ &= 1/2 (14 + 4,76 + \log 0,2) = 9,03 \end{aligned}$$

bulunur.

ÖRNEK : Nitritin hidrolizine ilişkin $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ dengesinin hidroliz sabitini ve 0,30 M NaNO_2 çözeltisinin pH ını bulunuz.

Çözüm : Hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{K_{\text{su}}}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-10}} = 2,22 \cdot 10^{-11}$$

bulunur.

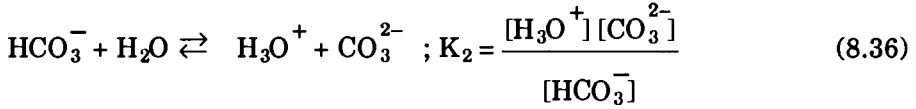
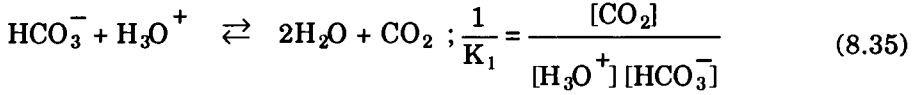
Çözeltinin pH değeri,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 (\text{pK}_{\text{su}} + \text{pK}_{\text{a}} + \log C) \\ &= 1/2 (14 + 3,35 + \log 0,30) \\ &= 8,415 \end{aligned}$$

olarak bulunur.

Poliprotik asitlerin tuzları

Poliprotik asitlerin tuzlarının çözeltilerinin pH larını bir örnek üzerinde inceleyelim. NaOH gibi bir baz çözeltisine CO_2 nin etkisi sonucunda HCO_3^- iyonu oluşur. Aynı iyon bir karbonat çözeltisine asit katılması durumunda da ortaya çıkar. Sodyum hidrojen karbonatın (NaHCO_3) sulu çözeltisinde aşağıdaki dengeler vardır:



Çözeltideki dengeler sonucunda oluşan her bir OH^- ve her bir CO_3^{2-} iyonuna karşılık bir H_3O^+ iyonu oluşmakta ve oluşan her bir CO_2 molekülü için bunlardan bir tanesi harcanmaktadır. Buna göre,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{CO}_2] \quad (8.37)$$

yazılabilir. (8.34), (8.35) ve (8.36) bağıntılarından $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_2]$ ve $[\text{CO}_3^{2-}]$ değerleri çekilip bunlar (8.37) de yerine konulursa,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (8.38)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{su}} + K_2 [\text{HCO}_3^-] - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (8.39)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{K_1 + [\text{HCO}_3^-]}{K_1} \right) = K_{\text{su}} + K_2 [\text{HCO}_3^-] \quad (8.40)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_1 K_{\text{su}} + K_1 K_2 [\text{HCO}_3^-]}{K_1 + [\text{HCO}_3^-]} \quad (8.41)$$

bulunur. Çözeltideki HCO_3^- iyonu konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu

C den, tuzun hidrolizi sonucu oluşan CO_2 ve $[\text{CO}_3^{2-}]$ konsantrasyonlarının farkına eşittir:

$$[\text{HCO}_3^-] = C - [\text{CO}_2] - [\text{CO}_3^{2-}] \quad (8.42)$$

Genellikle, HCO_3^- konsantrasyonu 0,05 – 0,1 M arasında olan çözeltiler ile ilgilenildiğinden bu durumda tuzun konsantrasyonu olan C ortamdaki CO_2 ve CO_3^{2-} konsantrasyonlarına oranla büyüktür ve $[\text{HCO}_3^{2-}] \cong C$ olarak alınabilir. Bu durumda (8.41) bağıntısı,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_1 K_{\text{su}} + K_1 K_2 C}{C + K_1} \quad (8.43)$$

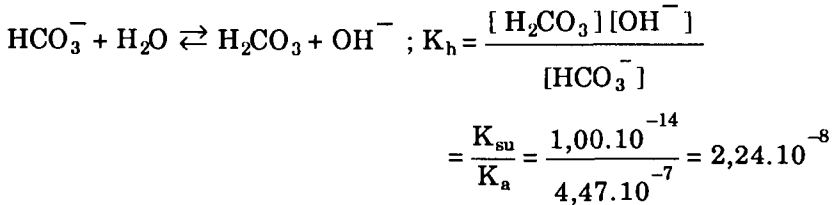
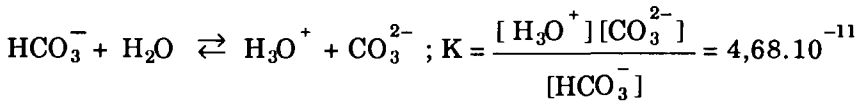
biçimini alır. Karbonat asidi için, $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ve $K_{\text{su}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ olduğu göz önüne alınırsa, bu konsantrasyon aralığında $C \gg K_1$ ve $K_2 C \gg K_{\text{su}}$ olduğundan,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 K_2 = 2,16 \cdot 10^{-17} \quad (8.44)$$

olur ve buradan $\text{pH} = 8,33$ bulunur. Bu koşullarda HCO_3^- çözeltilisinin pH ı konsantrasyondan bağımsızdır.

ÖRNEK: 0,100 M KHCO_3 çözeltilisinin pH ını bulunuz.

Çözüm: Çözeltilide HCO_3^- iyonuna ilişkin iki denge söz konusudur:



$K_h \gg K$ olduğundan çözeltildeki belirleyici denge hidroliz dengesidir. $X = [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$ ve $[\text{HCO}_3^-] = (0,100 - X) \cong 0,100$ M alınarak,

$$K_h = \frac{X^2}{0,100} = 2,24 \cdot 10^{-8}$$

yazılır ve buradan,

$$X = [OH^-] = 4,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

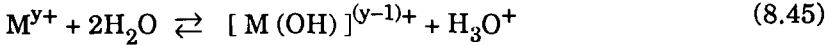
$$pOH = -\log(4,73 \cdot 10^{-5}) = 4,33$$

$$pH = 14,00 - 4,33 = 9,67$$

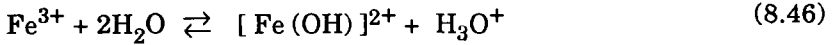
bulunur.

8.3. KATYON HİDROLİZİ (Metal iyonlarının hidrolizi)

Bu gruba giren tuzlar zayıf bazların kuvvetli asitler ile oluşturdukları tuzlardır. Tuzun katyonu zayıf bazın katyonu olduğundan kuvvetli asit özelliği gösterir ve sulu çözeltide protolize uğrar yani hidrolizlenir. Bu tür tuzların anyonları kuvvetli asitlerin anyonları olduklarından çözeltideki başka iyonlarla birleşmezler ve bunun sonucunda yalnız katyon hidroliz olur. Bu gruba bazı metal katyonları ile amonyum girer ve bunların tuzlarının sulu çözeltileri hidroliz nedeniyle asidiktir. Kuvvetli asidik metal katyonlarının hidrolizi,



dengesi uyarınca yürür. Örneğin,

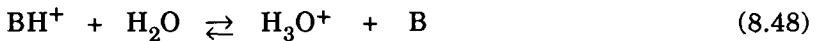


gibi. Amonyumun hidrolizi,



dengesine göre olur.

Bu tür tuzlar için hidroliz dengesi genel olarak,



Hidroliz
olmamış tuz

Serbest
asit

Serbest
baz

biçiminde yazılabilir. Anyon hidrolizine ilişkin hesaplamalara benzer yoldan hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_b} = K_a \quad (8.49)$$

olarak bulunur.

Tuz çözeltileri ve pH

Asidik katyona sahip tuzların hidrolizini örnek olarak amonyum klorürü göz önüne alarak inceleyelim. Amonyum klorürün sulu çözeltisinde aşağıdaki dengeler vardır:



Bu dengelerle belirlenen ve ortamda bulunan $[NH_3]$, $[NH_4^+]$, $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ gibi dört tane bilinmeyen herhangibirinin bulunabilmesi için dört tane denkleme gerek vardır.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{K_{su}}{K_b} = K_h \quad (8.52)$$

$$C = [Cl^-] = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (8.53)$$

$$[Cl^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+] \quad (8.54)$$

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \quad (8.55)$$

Burada (8.53) ve (8.54) bağıntıları arasında $[Cl^-]$ terimi yok edilirse,

$$[NH_3] = [H_3O^+] - [OH^-] \quad (8.56)$$

bulunur. Tuz çözeltisi fazla seyreltik değilse sudan kaynaklanan OH^- iyonlarının konsantrasyonu hidrolizden kaynaklanan H_3O^+ iyonlarının yanında ihmal edilerek $[NH_3] \cong [H_3O^+]$ olarak alınabilir. Bu durumda (8.52) denklemi,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[NH_4^+]} \quad (8.57)$$

biçimini alır. (8.53) denkleminde,

$$[\text{NH}_4^+] = C - [\text{NH}_3] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8.58)$$

bulunur ve bu değer (8.57) bağıntısında yerine konularak,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (8.59)$$

elde edilir. Bu bağıntının yeniden düzenlenmesiyle,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C = 0 \quad (8.60)$$

denklemi ele geçer. Tuz çözeltisi çok seyreltik değilse $C - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong C$ alınarak (8.59) denkleminde,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C} \quad (8.61)$$

veya bu bağıntının logaritmik biçime getirilmesiyle C mol/L konsantrasyonundaki bir tuz çözeltisi için,

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \log C) \quad (8.62)$$

bulunur. Bu bağıntı $\text{p}K_b$ ye göre yazılırsa,

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{su}} - \text{p}K_b - \log C) \quad (8.63)$$

olur.

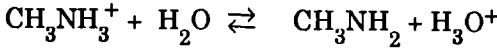
ÖRNEK : 0,01 M NH_4Cl çözeltisinin H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu ve pH'ını hesaplayınız. ($K_b = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Çözüm : $K_a = K_{\text{su}}/K_b = 5,75 \cdot 10^{-10}$ bulunur. Buna göre (8.61) bağıntısından, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,40 \cdot 10^{-6}$ mol/L olarak bulunur ve $\text{pH} = 5,62$ olur. Aynı sonuç (8.62) bağıntısı yardımıyla da bulunabilir:

$$\text{pH} = 1/2 (9,24 + 2) = 5,62$$

ÖRNEK : 0,2 M metilamin hidroklorür ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) çözeltisinin hidroliz sabitini ve pH'ını hesaplayınız. ($K_b = 5,0 \cdot 10^{-4}$).

Çözüm : Hidroliz dengesi,



dir. Hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 2,0 \cdot 10^{-11}$$

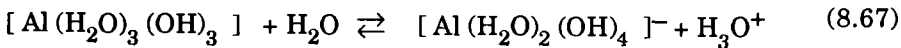
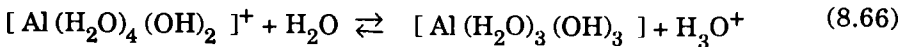
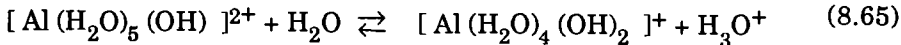
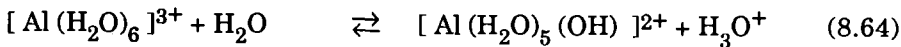
bulunur. pH ise,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 (\text{p}K_{su} - \text{p}K_b - \log C) \\ &= 1/2 (14 - 3,30 + 0,7) \\ &= 5,70 \end{aligned}$$

bulunur.

Metal iyonlarının hidrolizi

Metal iyonlarının hidrolizini bir protoliz olarak düşünmek daha uygundur. Gerçekte, hidroliz metal katyonu ile çözücü su molekülleri arasında olmayıp, metal iyonlarının hidrate biçimlerinin poliprotik asitlere benzer yoldan basamaklı olarak iyonlaşması biçiminde yürür. Örneğin, Al^{3+} iyonu sulu çözeltide aşağıdaki basamaklar üzerinden hidrolizlenir:



$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ orta kuvvete bir asittir. Böylece, 0,1 M AlCl_3 çözeltisinde $\text{pH} = 3$ dolayındadır. Bir alüminyum tuzunun çözeltisinde alüminyumun önemli bir bölümü hidroksi kompleksleri biçiminde bulunur. Çözeltinin asitliğinin azalmasıyla birlikte yüksek hidroksi komplekslerinin oluşumu sonuç olarak (8.66) dengesine göre çözünmeyen hidroksit oluşana dek sürer. Alüminyum hidroksidin bazik çözeltilerdeki

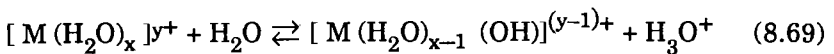
çözünürlüğü (8.67) dengesi ile tanımlanır. Demir(III) iyonu ve öteki metal iyonları benzer davranışlarda bulunarak düşük pH larda çökerler fakat bunlar bazik çözeltide çözünmezler.

Hidratize metal katyonu genel olarak $[M(H_2O)_x]^{y+}$ biçiminde gösterilebilir. Hidratize metal katyonu bir tane su molekülü göz önüne alınarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

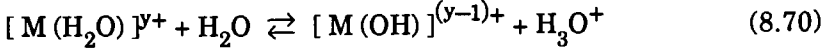


Burada, artı yüklü olması nedeniyle (M) metal iyonu su molekülünün elektronlarını kendine çeker. Bunun sonucunda O - H bağı zayıflar ve proton metal iyonu tarafından itilir. Bu itme, uygun durumlarda su molekülünden bir protonun koparak ayrılmasına neden olur. Koparak ayrılan proton çözücünün bir H_2O molekülü ile birleşerek H_3O^+ iyonu oluşturur ve bunun sonucunda çözeltinin asitliği artar. Metal iyonunun yükünün büyüklüğü ve etkin çapının küçüklüğü oranında elektronları çekme ve protonu itme kuvveti artar yani hidroliz kolaylaşır. Bu bakımdan, +2 ve +3 değerlikli metal katyonları arasında önemli bir derece farkı vardır. Hidroliz konusunda yüksek atom numaralı elementlerin +3 değerlikli katyonları (örneğin, La^{3+}) etkin çaplarının büyük olması nedeniyle +2 değerlikli katyonlara benzerler. Buna karşılık, etkin çapı küçük olan Be^{2+} katyonu davranış bakımından +3 değerlikli katyonlara benzer. Hidroliz nedeniyle, Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi +3 değerlikli metal katyonlarını içeren bir çözelti nötral yapılamaz. Eğer dengedeki H_3O^+ iyonları ortama bir baz katılarak nötralleştirilirse hidroliz dengesi bozulacağından daha fazla tuz hidro-lize uğrar ve H_3O^+ iyonlarının denge konsantrasyonu yeniden oluşur. Bu durum çözeltideki metalin tümünün hidroksit biçiminde çökmesine kadar sürer ve ondan sonra çözelti nötral yapılabilir.

Bir metal iyonunun hidrolizi genel olarak,



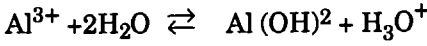
biçiminde yazılabilir. Hidroliz reaksiyonu sırasında değişime uğramayan hidratize su molekülleri göz önüne alınmazsa hidroliz dengesi,



olur. Özetle, hidratize metal katyonlarının hidrolizinde bir veya bir kaç tane protonun sırayla ayrılması sonucunda su içeren bir metal hidroksit oluşur.

ÖRNEK : 0,10 M $AlCl_3$ çözeltisinin H^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz. [$Al(OH)^{2+}$ için disosiyasyon sabiti = $7,1 \cdot 10^{-10}$ dur].

Çözüm : Al^{3+} iyonu için hidroliz dengesi,



$$\text{ve } K_h = \frac{[Al(OH)^+] [H_3O^+]}{[Al^{3+}]} = \frac{K_{su}}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

dir. $X = Al^{3+}$ ün hidroliz olan mol sayısı ise, dengede,

$$[Al^{3+}] = (0,10 - X) \text{ mol/L} \cong 0,10 \text{ mol/L}$$

$$[Al(OH)^{2+}] = X \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = X \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler hidroliz sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$\frac{X \cdot X}{0,10} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan,

$$X = [H_3O^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

bulunur.

Çözeltinin pH değeri çeşitli yollardan bulunabilir:

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1,2 \cdot 10^{-3}) = 2,92$$

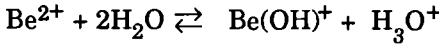
$$pH = 1/2 (pK_{su} - pK_b - \log C)$$

$$= 1/2 (14 - 9,15 - \log 0,1) = 2,92$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C) = 1/2 (4,85 - \log 0,1) = 2,92$$

ÖRNEK: $\text{Be}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$ dengesine ilişkin hidroliz sabiti $K_h = 2,0 \cdot 10^{-7}$ olduğuna göre, $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ BeCl_2 çözeltisinin pH'ını ve dengedeki $\text{Be}(\text{OH})^+$ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: Hidroliz dengesi ve denge sabiti,



$$K_h = \frac{[\text{Be}(\text{OH})^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Be}^{2+}]} = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

dir. Hidroliz olan Be^{2+} konsantrasyonu $X \text{ mol/L}$ ise, dengede,

$$[\text{Be}(\text{OH})^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = X \text{ mol/L}$$

$$[\text{Be}^{2+}] = 0,04 - X \cong 0,04 \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler hidroliz sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_h = \frac{X \cdot X}{0,04} = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 8,94 \cdot 10^{-5}$$

$$= 4,048 \cong 4,05$$

olur. Çözeltinin pH değeri doğrudan formülden de bulunabilir:

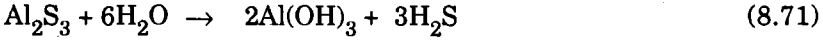
$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C)$$

$$= 1/2 (6,70 - \log 4,0 \cdot 10^{-2})$$

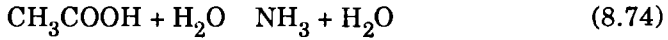
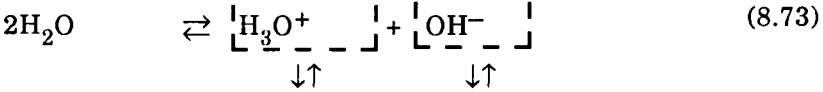
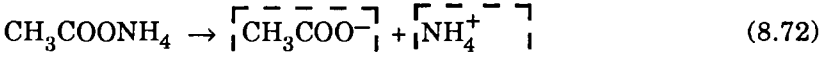
$$= 4,05$$

8.4. ANYON VE KATYONUN BİRLİKTE HİDROLİZİ

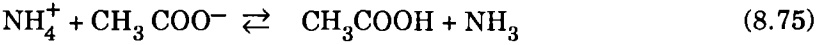
Zayıf asit ile zayıf bazlardan oluşan yani kuvvetli bazik anyon ile kuvvetli asidik katyon içeren tuzların sulu çözeltilerinde hem anyonları ve hem de katyonları hidrolizlenir. Asidi ve bazı zayıf olan bu tür tuzların büyük çoğunluğu su ile derhal bozunduklarından ancak susuz ortamda varolabilirler. Örneğin,



Bu tür tuzların hidrolizine örnek olarak amonyum asetatın hidrolizini inceleyelim:



Buna göre, hidroliz dengesi,

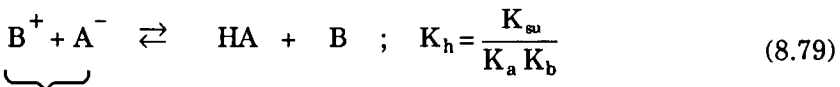


dür. Görüldüğü gibi, böyle tuzların hem anyonu ve hem de katyonu sulu çözeltide hidrolize uğrar. Sulu çözeltideki dengeler,



biçiminde yazılabilir.

Anyon ve katyonu hidrolizlenen tuzlar için hidroliz dengesi genel olarak,



Serbest asit
Serbest baz

biçiminde yazılabilir. Fazla seyreltik olmayan tuz çözeltileri durumunda,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{su} \cdot K_a}{K_b}} \quad (8.80)$$

olur ve buradan,

$$pH = 1/2 (pK_{su} + pK_a - pK_b)$$

bulunur. Burada, $K_a = K_b$ ise çözelti nötr, $K_a > K_b$ ise çözelti asidik ve $K_a < K_b$ ise çözelti baziktir. Çözeltinin pH değeri hidrolizin oranı konusunda bir bilgi vermez.

ÖRNEK : 0,8 M NH_4CN çözeltisinin hidroliz sabitini ve pH ını hesaplayınız.

Çözüm : Hidroliz sabiti,

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_a K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{(3,98 \cdot 10^{-10})(1,73 \cdot 10^{-5})} = 1,452 \text{ (İleri derecede hidroliz)}$$

ve çözeltinin pH değeri,

$$\begin{aligned} pH &= 1/2 (pK_{su} + pK_a - pK_b) \\ &= 1/2 (14 + 9,4 - 4,76) = 9,32 \end{aligned}$$

olarak bulunur.

ÇİZELGE - 39

Hidroliz hesapları

C = mol/L cinsinden zayıf asit veya baz iyonunun konsantrasyonu ve

X = mol/L cinsinden bu iyonun hidroliz olan bölümü

| 1. Zayıf asit anyonları | |
|---|------------|
| $K_h = \frac{K_{su}}{K_a} = K_b$ | (Kesin) |
| $[OH^-] = X = \sqrt{K_b \cdot C} = \sqrt{\frac{C \cdot K_{su}}{K_a}}$ | (Yaklaşık) |

ÇİZELGE - 39 (Devam)

| | |
|--|--|
| $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_{su}}{C}}$ <p>(Yaklaşık)</p> $pH = 1/2 (pK_{su} + pK_a + \log C)$ $\% \text{ Hidroliz} = \frac{X}{C} \cdot 100$ | |
| 2. Poliprotik asitlerin anyonları | |
| $[OH^-] = \frac{K_{su}}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}}$ <p>(Yaklaşık)</p> $[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$ <p>(Yaklaşık)</p> $pH = 1/2 (pK_1 + pK_2)$ $X = \frac{2C \sqrt{K_1/K_2}}{1 + 2 \sqrt{K_1/K_2}}$ <p>(Yaklaşık)</p> $\% \text{ Hidroliz} = \frac{X}{C} \cdot 100$ | |
| 3. Zayıf baz katyonları | |
| $K_h = \frac{K_{su}}{K_b} = K_a$ <p>(Kesin)</p> $[H_3O^+] = X = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{\frac{C \cdot K_{su}}{K_b}}$ <p>(Yaklaşık)</p> $pH = 1/2 (pK_a - \log C)$ $pH = 1/2 (pK_{su} - pK_b - \log C)$ $\% \text{ Hidroliz} = \frac{X}{C} \cdot 100$ | |

ÇİZELGE - 39 (Devam)

| 4. Anyon ve kationunun aynı anda hidrolizi | |
|--|------------|
| $K_h = \frac{K_{su}}{K_a \cdot K_b}$ | (Kesin) |
| $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{su} \cdot K_a}{K_b}}$ | (Yaklaşık) |
| $[OH^-] = \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} = \sqrt{\frac{K_{su} \cdot K_b}{K_a}}$ | |
| $pH = 1/2 (pK_{su} + pK_a - pK_b)$ | |
| $X_{anyon} = X_{kasyon} = \frac{C \sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}}$ | (Yaklaşık) |
| $\% \text{ Hidroliz} = \frac{X}{C} \cdot 100$ | |

8.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Anyon hidrolizi

- 8.1. *0,05 M CH₃COONa çözeltisinin pH ını bulunuz.*
(Yanıt: pH = 8,73)
- 8.2. *0,25 M sodyum asetat çözeltisinin, (a) hidroliz sabitini ; (b) hidroliz derecesini ve (c) pH ını bulunuz.*
[Yanıt: (a) $K_h = 5,75 \cdot 10^{-10}$; (b) % $4,79 \cdot 10^{-3}$; (c) pH = 9,08]
- 8.3. *0,07 M KCN çözeltisinin % 2,0 oranında hidroliz olduğu bilinmektedir. Hidroliz dengesini yazınız, çözeltideki türlerin konsantrasyonlarını ve çözeltinin pH ını hesaplayınız.*
(Yanıt: $[CN^-] = 0,0686 \text{ mol/L}$; $[HCN] = 0,0014 \text{ mol/L}$; pH = 11,15)
- 8.4. *Sodyum asetatın 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} M çözeltiilerde hidroliz derecesini hesaplayınız. Disosiyasyon derecesi (α) nın pC =*

– log C ye karşı değişimini gösteren eğriyi çiziniz.

Katyon hidrolizi

8.5. 0,10 M NH_4Cl çözeltisinin hidroliz sabitini ve pH ını hesaplayınız.

(Yanıt: $K_h = 5,68.10^{-10}$; pH = 5,12)

8.6. 0,05 M NH_4Cl çözeltisinin hidroliz sabitini ve pH ını hesaplayınız.

(Yanıt: $K_h = 5,68.10^{-10}$; pH = 5,27)

8.7. Amonyum klorürün 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} M çözeltilerde hidroliz derecesini hesaplayınız. Disosiyasyon derecesi (α) nın pC ye karşı değişimini gösteren eğriyi çiziniz.

8.8. 0,01 M $CrCl_3$ çözeltisinin pH ını hesaplayınız. ($K_a = 1,5.10^{-4}$)

(Yanıt: pH = 2,91)

8.9. 0,100 M $AlCl_3$ çözeltisinde pH = 2,92 olduğuna göre hidroliz sabitini, ortamdaki $Al(OH)^{2+}$ iyonu konsantrasyonunu ve hidroliz yüzdesini bulunuz. Hidroliz dengesi, $Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H_3O^+$ dir.

(Yanıt: $[Al(OH)^{2+}] = 1,2.10^{-3}$ mol/L ; $K_h = 1,445.10^{-5}$; % 1,2)

8.10. 0,10 M $FeCl_3$ çözeltisinde pH = 2,00 dir. Başlıca hidroliz dengesi nin, $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H_3O^+$ olduğunu göz önüne alarak hidroliz sabitini bulunuz.

(Yanıt: $K_h = 1,11.10^{-3}$)

8.11. Zn^{2+} iyonunun hidrolizine ilişkin, $Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H_3O^+$

dengesinin hidroliz sabiti $K_h = 1,0.10^{-9}$ olduğuna göre 0,20 M $Zn(ClO_4)_2$ çözeltisinin pH ını ve hidroliz derecesini bulunuz.

(Yanıt: pH = 4,85 ; % 7,05.10⁻³)

8.12. 0,050 M $Th(ClO_4)_4$ çözeltisinde pH = 2,80 dir. $Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)^{3+} + H_3O^+$ dengesinin hidroliz sabitini ve dengedeki $Th(OH)^{3+}$ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt: $K_h = 5,20.10^{-5}$; $[Th(OH)^{3+}] = 1,58.10^{-3}$ mol/L)



TAMPON ÇÖZELTİLER

9.1. TAMPON ÇÖZELTİLER

Dış etkilere karşı kendi pH değerlerini koruyan çözeltilere *tampon çözeltiler* veya *tampon karışımlar* adı verilir. Tampon çözeltilere asit veya baz katıldığında çözeltinin pH ında önemsenecek bir değişme ortaya çıkmaz. Başka bir deyimle, tampon çözeltilere ortamın pH ını önemli oranda değiştirmeden H^+ iyonu katılabilir veya çıkartılabilir. Buna göre, tampon çözeltiler H^+ iyonu konsantrasyonunun değişimine karşı bir direnç gösterirler ve sabit bir pH değerine sahiptirler. Genellikle, zayıf asit ve bazların kendi tuzları ile oluşturdukları karışım çözeltiler tampon çözelti özelliği gösterirler. Tampon çözeltiler su ile seyreltmeye karşı duyarlı değildirler ve pH larını korurlar Tampon çözeltiler için çözeltideki bileşenlerin mutlak konsantrasyonları önemli değildir ve çözeltinin pH ını belirleyen $[Asit] / [Baz]$ oranıdır. Bu konsantrasyon oranı değiştirilerek istenilen pH da tampon çözeltiler hazırlanabilir. Tampon çözeltiler kimyada geniş oranda kullanılır veya bir çözeltide tampon etki çeşitli durumlarda ortaya çıkabilir. Özellikle belirli bir pH da yapılması gereken reaksiyonlar için tampon çözeltilerden yararlanır. Tampon çözeltiler biyolojik açıdan da çok önemlidir. Örneğin, kan bir tampon sistemdir ve yaşamın sürmesi bu tampon sistemin belirli bir pH değerini korumasına bağlıdır.

Tamponlamanın mekanizması

Zayıf bir asit (örneğin asetik asit, HAc) ile bunun tuzunu (sodyum asetat, NaAc) göz önüne alalım. (HAc + NaAc) tampon sistemi H^+ iyonların tamponlamak için, HX başka bir kuvvetli asit olmak üzere (HAc + HX) tampon sistemi de Ac^- iyonlarını tamponlamak için kullanılır. (HAc + NaAc) tampon sistemini göz önüne alalım. Çözeltideki denge,



dir. Çözeltide, (1) çok miktarda HAc molekülü, (2) sodyum asetatın kaynaklanan çok miktarda Ac^- iyonu ve (3) asetik asidin iyonlaşmasından kaynaklanan az miktarda H^+ iyonu vardır. Bu tampon çözeltiye bir asit yani H^+ iyonu katılırsa,



reaksiyonu uyarınca HAc molekülleri oluşur ve ortamın H^+ iyonu konsantrasyonunda (veya pH ında) herhangi bir değişiklik olmaz. Buna karşılık, bu tampon çözeltiye bir baz yani OH^- iyonu katılacak olursa ortamdaki H^+ iyonları bununla,

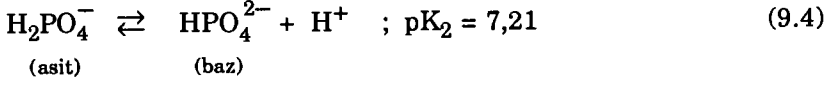


denklemleri uyarınca reaksiyona girerler ve OH^- iyonlarının etkisini giderirler. Bu durumda ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonu azalacağından HAc molekülleri iyonlaşarak ortama yeniden H^+ iyonları verirler ve böylece denge korunmuş olur. Sonuç olarak, tampon çözeltiye H^+ veya OH^- iyonları katıldığında ortamın H^+ iyonu konsantrasyonu pratikçe değişmez, yani katılan H^+ ve OH^- iyonları tamponlanır.

Tampon çözeltilerin pH larının hesaplanmasında Henderson denkleminin yararlanılabilir. Bunun için, (1) çözeltinin seyreltik olması, (2) çözeltinin pH ının $4 < pH < 10$ aralığında bulunması ve (3) suyun iyonlaşmasından kaynaklanan iyonların ihmal edilmesi gereklidir. Sudan kaynaklanan iyonların da göz önüne alınması durumunda aşağıda belirtilen biçimde hesaplama yapılır.

Poliprotik asitlerin iki farklı tuzunun karışımı da bir tampon sistem oluşturur. Örneğin, fosfatları göz önüne alacak olursak, fosfat asidi-

nin ikinci iyonlaşma basamağına karşılık olan iki fosfat türünün karışımının çözeltisinde,



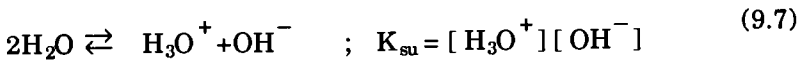
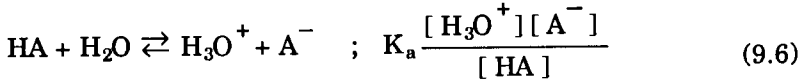
dengesi vardır. Bu dengeye Henderson denklemini uygularsak,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (9.5)$$

olur. Buna göre, fosfat türlerinin konsantrasyonlarının oranı değiştirilerek çeşitli pH larda tampon çözeltiler hazırlanabilir.

Tampon çözeltiler ve pH

Sudan kaynaklanan iyonları da göz önüne alarak bir tampon çözeltinin H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu hesaplayalım. Bunun için C_a M HA asidi ile C_s M NaA tuzu içeren bir tampon çözeltiyi göz önüne alalım. Çözeltide asidin protolizi ve suyun iyonlaşmasına ilişkin denge-ler vardır:



Asidin anyonu A^- için konsantrasyon denkliğinden,

$$C_a + C_s = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (9.8)$$

ve yüklerin denkliğinden,

$$([\text{Na}^+] \text{ veya } C_s) + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (9.9)$$

yazılabilir. Bu denklemlerden $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dışındaki bütün iyonların konsantrasyonlarını $[\text{H}_3\text{O}^+]$ cinsinden hesaplayalım:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [(9.7) \text{ den}] \quad (9.10)$$

$$[\text{A}^-] = C_s + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [(9.9) \text{ ve } (9.10) \text{ dan}] \quad (9.11)$$

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_{\text{su}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [(9.8) \text{ ve } (9.11) \text{ den}] \quad (9.12)$$

Bulunan (9.11) ve (9.12) değerleri (9.6) da yerine konulursa,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{su}}/[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_s + [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{su}}/[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (9.13)$$

genel denklemi elde edilir. Bu denklemde gerekli ihmallere yapılacak olursa Henderson denklemi ele geçer. Tampon çözeltilerin pH larının hesaplanmasında Henderson denklemi genellikle yeterli duyarlılıkta sonuçlar verir.

9.2. TAMPON ÇÖZELTİLER İLE İLGİLİ KAVRAMLAR

Tampon gücü

Bir tampon çözeltiye pH ın bir birim değişmesi için katılması gereken asit veya baz miktarına *tampon gücü* veya *tampon değeri* adı verilir. Bu değer bir tampon sistemin tamponlama yeteneğini gösterir. Bir tampon çözeltiye dB eşdeğer gram/L kuvvetli baz veya dA eşdeğer gram/L kuvvetli asit katıldığında pH değişmesi dpH ise tampon gücü,

$$\beta = \frac{dB}{dpH} \cong \frac{\Delta B}{\Delta pH} \text{ veya } \beta = - \frac{dA}{dpH} \cong - \frac{\Delta A}{\Delta pH} \quad (9.14)$$

olur. Tampon gücünün büyüklüğü oranında çözeltilerin pH değeri sabit kalır. Bir tampon çözeltilerin tampon gücü belirli bir aralık için yüksek ve bunun dışında düşüktür. Tampon sistemlerin tamponlama gücünün yüksek olduğu pH aralığına *yararlı tampon aralığı* adı verilir. Bir asit-baz tampon çözeltisi için yararlı tampon aralığı,

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1} \quad (9.15)$$

dir. Görüldüğü gibi, yararlı tampon aralığı iki pH birimi kadardır. Kullanılan asit değiştirilerek istenilen alanı kapsayan tampon çözeltiler hazırlanabilir. En düşükten en yükseğe kadar bütün pH aralıklarını kapsayan çeşitli tampon karışımlar hazırlanmıştır. Bu tampon karışımların hazırlanmasına ilişkin ayrıntılar çeşitli analitik kimya ve fizikokimya kitaplarında verilmiştir. Aşağıda (Çizelge - 40) da örnek olarak bazı tampon karışımlar gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 40
Bazı tampon sistemler

| Asit bileşen | Bazik bileşen | pH aralığı |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------|
| HCl | Glisin | 1,0 - 3,7 |
| HCl | KH ftalat | 2,2 - 4,0 |
| Sitrik asit | NaOH | 2,2 - 6,5 |
| CH ₃ COOH | CH ₃ COONa | 3,8 - 5,8 |
| KHftalat | NaOH | 4,0 - 6,2 |
| NaH ₂ PO ₄ | Na ₂ HPO ₄ | 5,9 - 8,0 |
| HBO ₂ | NaOH | 8,0 - 10,0 |
| Glisin | NaOH | 8,2 - 10,1 |
| Na ₂ HPO ₄ | NaOH | 11,0 - 12,0 |

Seyreltme değeri

Bir tampon çözeltinin eşit hacimde su ile seyreltilmesi durumunda pH daki artmaya *seyreltme değeri* adı verilir.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 \quad (9.16)$$

Tampon çözeltiler için seyreltme değeri çok önemlidir. Uygulamada tampon çözeltilerin pH larının seyreltme ile değişmemesi gereklidir. Tampon sistemin hazırlanmasında kullanılan asidin etkime değerinin büyüklüğü oranında seyreltme ile pH değişmesi de fazladır.

Tuz etkisi

Bir tampon çözeltiliye nötral bir tuz katılırsa çözeltinin iyonik kuvvetinin artması sonucunda pH küçülür. Bu olaya *tuz etkisi* adı verilir.

İyi bir tampon sistem, (1) asit veya baz katılmasına, (2) seyreltme ve (3) nötral tuz katılmasına karşı dirençli olmalıdır.

Maksimum tampon etkisi

Zayıf bir monoprotik asidin (HA), (a) molünü içeren sulu bir çözeltiye yavaşça NaOH çözeltisinin katılmasını göz önüne alalım. Herhangi bir noktada (b) mol NaOH katılmış olsun. Eğer, $b < a$ ise, baz asidin bir bölümünü nötralleştirmiştir ve geriye $(a - b)$ mol asit kalmış ve buna karşılık (b) mol NaA tuzu oluşmuştur. Çözeltinin litre cinsinden hacmi (V) ise, HA'nın toplam konsantrasyonu $(a - b) / V$ ve NaA'nın toplam konsantrasyonu da b/V dir. HA asidinin zayıf olduğunu ve iyonlaşan miktarının iyonlaşmayan miktarı yanında ihmal edilebileceğini varsayarsak,

$$[HA] = (a - b) / V \quad (9.17)$$

ve $[A^-] = b/V \quad (9.18)$

olur. Bu değerler asidin protolizine ilişkin denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \cdot \frac{(a - b) / V}{b/V} = K_a \left(\frac{a}{b} - 1 \right) \quad (9.19)$$

ve $pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{a}{b} - 1 \right) \quad (9.20)$

olur. Katılan baza göre pH değişiminin hızı $d^2(pH)/db^2 = 0$ olması durumunda minimum olur. pH ile ilgili olan denklemin diferansiyeli alınırsa,

$$\frac{d(pH)}{db} = \frac{a}{2,303b(a - b)} \quad (9.21)$$

$$\frac{d^2(pH)}{db^2} = \frac{a(2b - a)}{2,303b^2(a - b)^2} \quad (9.22)$$

olur. pH değişiminin yani $d(pH)/db$ nin minimum olduğu nokta için $d^2(pH)/db^2$ sıfıra eşitlenerek $b = a/2$ bulunur. Bu noktada NaA tuzunun toplam mol sayısı (b) veya $a/2$ ve HA'nın toplam mol sayısı da $(a - b)$ veya $a/2$ dir. Başka bir deyimle, pH değişme hızı yani $d(pH)/db$ minimumdur ve bunun sonucu olarak tamponlama etkisi de maksimumdur.

Bu durum asit ve tuzun konsantrasyonlarının eşit olduğu noktaya karşılık gelmektedir. $d(\text{pH})/db$ nin minimumdaki gerçek değeri $4/(2,303a)$ olarak bulunur ve bu sonuç tamponlama etkisinin asit ve tuzun konsantrasyonu ile birlikte arttığını gösterir.

9.3. ASETİK ASİT – SODYUM ASETAT TAMPON SİSTEMİ

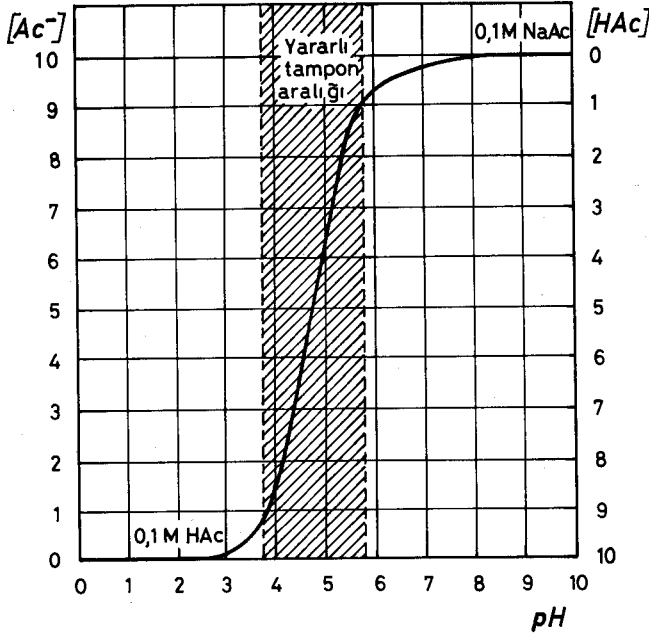
Tampon sistemlere bir örnek olarak çok karşılaşılan asetik asit – sodyum asetat tampon sistemini inceleyelim. 0,1 M asetik asit çözeltisi ile 0,1 M sodyum asetat çözeltisi birbirleri ile çeşitli oranlarda karıştırılarak bir dizi tampon çözelti hazırlanabilir. Elde edilen tampon çözeltilerin pH ları Henderson denklemi yardımıyla hesaplanır. Buna göre, tampon çözeltilerin pH ları,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (\text{Asetik asit için } \text{pK}_a = 4,76) \quad (9.23)$$

formülü ile bulunur. Bu yolla hazırlanan bir dizi tampon çözelti aşağıda (Çizelge – 41) de verilmiştir. Çizelgedeki değerler yardımıyla çizilen grafikte yararlı tampon aralığının $\text{pH} = 4,76 \pm 1$ olduğu görülmektedir. (Şekil – 58). Buna göre, 0,1 M asetik asit ve 0,1 M sodyum asetat çözeltileri yukardaki oranlara uygun biçimde karıştırılarak $\text{pH} = 3,76 - 5,76$ alanını kapsayan bir dizi tampon çözelti kolaylıkla hazırlanabilir. Örneğin, 40 mL 0,1 M sodyum asetat çözeltisi ile 60 mL 0,1 M asetik asit çözeltisi karıştırılırsa $\text{pH} = 4,58$ olan bir tampon çözelti elde edilir.

ÇİZELGE – 41
Asetik asit - sodyum asetat tampon sistemi

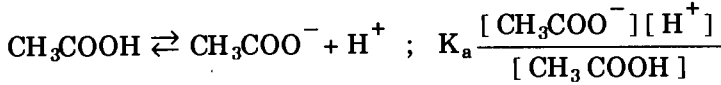
| Karışımındaki oranlar (0,1 M NaAc/0,1 M HAc) | $\text{pH} = 4,76 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$ | ΔpH |
|---|--|--------------------|
| 10 : 0 (0,1 M NaAc) | 8,88 | – |
| 9 : 1 | 5,71 | 3,17 |
| 8 : 2 | 5,36 | 0,35 |
| 7 : 3 | 5,13 | 0,23 |
| 6 : 4 | 4,94 | 0,19 |
| 5 : 5 | 4,76 | 0,18 |
| 4 : 6 | 4,58 | 0,18 |
| 3 : 7 | 4,40 | 0,18 |
| 2 : 8 | 4,15 | 0,25 |
| 1 : 9 | 3,80 | 0,35 |
| 0 : 10 (0,1 M HAc) | 2,87 | 0,93 |



Şekil - 58 : Asetik asit - sodyum asetat tampon sistemi.

ÖRNEK : 1 litre 0,3 M asetik asit çözeltisine $pH = 5,0$ olması için kaç gram sodyum asetat katılmalıdır?

Çözüm : Göz önüne alınacak denge,



dır. Ortama sodyum asetat katıldığında asetat iyonu konsantrasyonu artacağından K_a denge sabitinin değişmemesi için Le Chatelier ilkesi gereğince CH_3COO^- ve H^+ iyonları birbirleriyle birleşerek CH_3COOH oluştururlar. Bunun sonucunda ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonu azalır ve pH artar.

Çözeltide $pH = 5$ olması istendiğinden $[\text{H}^+] = 10^{-pH} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L olacaktır. Ortamdaki asetat iyonlarının tümünün sodyum asetat kaynaklandığını varsayıp asetik asidin iyonlaşması sonucu oluşan asetat iyonlarını bunların yanında ihmal edersek, denge durumunda, $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,3$ mol/L ve $[\text{CH}_3\text{COOH}^-] = X$ mol/L olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyacak olur-

$$K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(X)(1,0 \cdot 10^{-5})}{0,3} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

sak, olur ve buradan $X = 0,522 \text{ mol/L}$ bulunur. Buna göre, çözeltinin litresine katılması gereken sodyum asetat miktarı, $(0,522 \text{ mol/L}) \cdot (82,0 \text{ g/mol}) = 42,804 \text{ g/L}$ dir.

Aynı sonuç Henderson denklemi yardımıyla da bulunabilir. Buna göre,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 4,76 + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[0,3]} = 5$$

olur ve buradan, $[\text{Tuz}] = 0,5214 \text{ mol/L}$ bulunur.

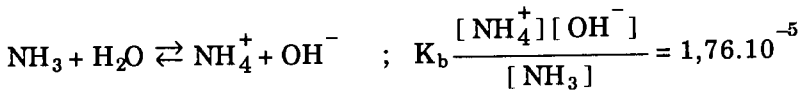
ÖRNEK : 0,5 litre 0,250 M NH_3 çözeltisi ile 0,5 litre 0,025 M HCl çözeltisinin karıştırılması ile elde edilen tampon çözeltininin pH'ını bulunuz.

Çözüm : Karıştırma sonucunda toplam hacim, $0,5 + 0,5 = 1,0$ litre olur. Buna göre başlangıç konsantrasyonları,

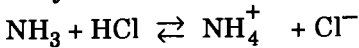
$$[\text{NH}_3] = \frac{(0,250 \text{ mol/L})(0,5 \text{ L})}{1,0 \text{ L}} = 0,1250 \text{ mol/L} (= C \text{ mol/L})$$

$$\text{ve } [\text{HCl}] = \frac{(0,025 \text{ mol/L})(0,5 \text{ L})}{1,0 \text{ L}} = 0,0125 \text{ mol/L}$$

bulunur. Çözeltideki denge,



dir. Amonyak ile HCl birbirleri ile,



denklemleri uyarınca reaksiyona girerler. Amonyakın protoliz olan miktarı $X \text{ mol/L}$ olsun. Hem amonyakın protolizini ve hem de amonyak ile HCl arasındaki reaksiyonu göz önüne alırsak, denge durumunda ortamdaki konsantrasyonlar,

$$[\text{OH}^-] = X \text{ mol/L} \text{ (Yalnız amonyakın protolizi sonucu oluşur)}$$

$$[\text{NH}_3] = (C - [\text{HCl}] - X) \text{ mol/L} = (0,1250 - 0,0125 - X) \text{ mol/L} \\ \cong 0,1125 \text{ mol/L}$$

ve $[\text{NH}_4^+] = (X + [\text{HCl}]) \text{ mol/L} = (X + 0,0125) \text{ mol/L} \cong 0,0125 \text{ mol/L}$ olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularsa,

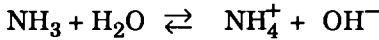
$$K_b = \frac{(0,0125) [\text{OH}^-]}{0,1125} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan $[\text{OH}^-] = 1,584 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ bulunur. Buna göre, $[\text{H}^+] = K_{su} / [\text{OH}^-] = 6,313 \cdot 10^{-11}$ ve $\text{pH} = 10,20$ olur.

ÖRNEK : 200 mL 0,5 M amonyak çözeltisinde 1,2 mol NH_4Cl çözümlenmesiyle elde edilen tampon çözeltinin pH ı nedir?

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1,2 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 6,0 \text{ mol/L}$$

Çözüm : Çözülen NH_4Cl nin molar konsantrasyonu, dir. Çözeltideki denge,



ve dengedeki türlerin konsantrasyonları, $[\text{NH}_3] = (0,5 - X) \cong 0,5 \text{ mol/L}$ ve $[\text{NH}_4^+] = (6,0 + X) \cong 6,0 \text{ mol/L}$ olduğundan bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(6,0)(X)}{0,5} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$X = [\text{OH}^-] = 1,467 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre,

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1,467 \cdot 10^{-6}) = 5,83$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,83 = 8,17$$

olur. Aynı sonuç, Henderson denkleminde

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Baz}]} = 4,755 + \log \frac{6,0}{0,5} = 5,83$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,83 = 8,17$$

olarak bulunur.

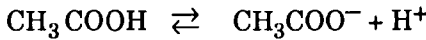
ÖRNEK : 150 mL 0,0500 M CH_3COOH çözeltisine 1,00 g CH_3COONa katılıyor. Çözeltinin pH ını bulunuz.

Çözüm : Sodyum asetat çözeltide bütünüyle iyonlaşır ve 1 mol sodyum asetatın 1 mol CH_3COO^- iyonu oluşur. Buna göre, sodyum asetatın oluşan CH_3COO^- konsantrasyonu,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{1,00 \text{ g}}{(82,0 \text{ g/mol})(0,150 \text{ L})} = 0,0813 \text{ M}$$

bulunur.

CH_3COOH için iyonlaşma dengesi,



dır. Asetik asidin iyonlaşan kısmı X mol/L ise denge durumunda $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,0500 - X)$ mol/L, $[\text{H}^+] = X$ mol/L ve $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,0813 + X)$ mol/L dir. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(X)(0,0813 + X)}{(0,0500 - X)} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

olur ve burada 0,0813 ile 0,0500 yanında X ihmal edilerek,

$$\frac{(X)(0,0813)}{(0,0500)} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$X = [\text{H}^+] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(1,07 \cdot 10^{-5}) = 4,97$$

bulunur. Aynı sonuç Henderson denkleminde,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 4,76 + \log \frac{0,0813}{0,0500} = 4,97$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : pH = 5,00 olan bir tampon çözelti hazırlamak için 250 mL 0,200 M CH_3COOH çözeltisine kaç gram sodyum asetat katılmalıdır?

Çözüm : $\text{pH} = 5,00$ ve $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ olduğuna göre $[\text{Asit}] = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ dir. Verilen değerler Henderson denkleminde yerine konulursa,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Asit}]}{[\text{Tuz}]} = (1,74 \cdot 10^{-5}) \frac{0,200}{[\text{Tuz}]} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

olur ve buradan,

$$[\text{Tuz}] = \frac{(1,74 \cdot 10^{-5})(0,200)}{1,00 \cdot 10^{-5}} = 0,348 \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, 250 mL çözeltiye katılması gereken sodyum asetat miktarı,

$$(0,348 \text{ mol/L}) (82,035 \text{ g/mol}) (0,250 \text{ L}) = 7,137 \text{ g}$$

olarak bulunur. 250 mL 0,200 M CH_3COOH çözeltisine 7,137 g CH_3COONa katılmasıyla oluşan tampon çözeltide $\text{pH} = 5,00$ olur.

ÖRNEK : 0,2 mol NaHCO_3 ve 0,2 mol Na_2CO_3 500 mL çözelti verecek biçimde çözülerek bir tampon çözelti hazırlanıyor: (a) Bu çözeltinin pH ı nedir?; (b) $\Delta \text{pH} = 1$ olması için çözeltinin litresine kaç mol NaOH katılmalıdır?

Çözüm : (a) Bu tampon sistem için göz önüne alınacak denge,



dir. Başlangıç konsantrasyonları:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri Henderson denkleminde yerine koyarsak,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 10,32 + \log \frac{0,4}{0,4} \\ &= 10,32 \end{aligned}$$

bulunur.

(b) Tampon çözeltiye NaOH katıldığı zaman, $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyonu olur. $X = \text{pH}$ ın bir birim değişmesi için

katılması gerekli NaOH mol sayısı olsun. NaOH katıldığı zaman ortamın pH 1 artacaktır. pH'ın bir birim artabilmesi için H^+ iyonu konsantrasyonunun 10^{-1} mol/L azalması gerekir. Yeni durumda, Y = disosiyasyondan ileri gelen H^+ iyonu konsantrasyonu olmak üzere,

$$[HCO_3^-] = (0,4 - X - Y) \text{ mol/L} \cong (0,4 - X) \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [CO_3^{2-}] = (0,4 + X + Y) \text{ mol/L} \cong (0,4 + X) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler Henderson denkleminde yerine konularsa,

$$pH = pK_2 + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10,32 + \log \frac{0,4 + X}{0,4 - X} = 11,32$$

$$\log \frac{0,4 + X}{0,4 - X} = 1$$

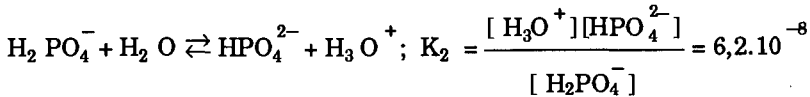
$$\frac{0,4 + X}{0,4 - X} = 10$$

olur ve buradan $X = 0,327$ mol/L bulunur.

Bu problemi dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygulayarak çözersek aynı sonuçların elde edildiği görülür.

ÖRNEK : 0,035 M NaH_2PO_4 ve 0,196 M Na_2HPO_4 içeren bir çözeltideki H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : Çözeltideki denge,



dir ve bu denge H_3PO_4 'ün ikinci iyonlaşma basamağına karşılıktır. Denge, $[H_3O^+] = X$ mol/L ise $[H_2PO_4^-] = (0,035 - X) \cong 0,035$ mol/L ve $[HPO_4^{2-}] = (0,196 + X) \cong 0,196$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_2 = \frac{(X)(0,196)}{0,035} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$X = [H_3O^+] = 1,11 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre,

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,11 \cdot 10^{-8}) = 7,95$$

bulunur. Aynı sonuç Henderson denkleminde,

$$pH = pK_2 + \log \frac{[Na_2HPO_4]}{[NaH_2PO_4]} = 7,21 + \log \frac{0,196}{0,035} = 7,96$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,6 mol/L asetik asit ve 0,3 mol/L sodyum asetat içeren bir tampon çözelti veriliyor.

- (a) Bu tampon çözeltinin pH ı nedir?
 (b) Bir litre tampon çözeltiye 0,1 mol HCl katılırsa pH ne değer alır?
 (c) pH ı bir birim değiştirebilmek için tampon çözeltinin litresine kaç mol HCl katılmalıdır.
 (d) Bir litre tampon çözeltiye 0,1 mol NaOH katılırsa pH ne değer alır?

Çözüm : Asetik asit için iyonlaşma dengesi,



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (b)$$

olarak yazılır.

(a) Denge durumunda, asetik asidin iyonlaşmasından oluşan H^+ iyonu konsantrasyonu X mol/L ise,

$$[CH_3COO^-] = (\text{Tuz kons.} + X) = (0,3 + X) \text{ mol/L} \cong 0,3 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = (\text{Asit kons.} - X) = (0,6 - X) \text{ mol/L} \cong 0,6 \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri (b) de yerine koyarsak,

$$\frac{(X)(0,3)}{0,6} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

ve $X = 3,48 \cdot 10^{-5}$ olur. Buna göre, $[H^+] = 3,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ve $pH = 4,46$

bulunur. Aynı sonucu Henderson denkleminde de bulabiliriz:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 4,76 + \log \frac{0,3}{0,6} = 4,46$$

(b) Çözeltiye 0,1 mol HCl katıldığı zaman 0,1 mol asetat, $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ denklemi gereğince asetik aside dönüşür. Bu yeni dengede, $[\text{H}^+] = X$ mol/L ise, $[\text{H}^+] = X = (\text{mol/L cinsinden disosiyasyon olan asetik asit miktarı})$ olur. Buna göre,

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= (\text{İlk tuz kons.} - \text{Tuzdan oluşan asit kons.} + X) \\ &= (0,3 - 0,1 + X) \text{ mol/L} \cong 0,2 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= (\text{İlk asit kons.} + \text{Tuzdan oluşan asit kons.} - X) \\ &= (0,6 + 0,1 - X) \text{ mol/L} \cong 0,7 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

olur. Bu değerleri (b) de yerine koyarsak,

$$\frac{(X)(0,2)}{0,7} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

olur ve $X = 6,09 \cdot 10^{-5}$ bulunur. Buna göre, $[\text{H}^+] = 6,09 \cdot 10^{-5}$ mol/L ve $\text{pH} = 4,21$ dir. Aynı sonuç Henderson denkleminde $\text{pH} = 4,76 + \log 0,2/0,7 = 4,21$ olarak bulunabilir. Buna göre, pH değişmesi:

$$\Delta\text{pH} = 4,21 - 4,46 = - 0,25$$

olur.

(c) Çözeltiye HCl katıldığında pH düşer. Buna göre pH 1 bir birim değiştirdiğimizde $\text{pH} = 4,46 - 1 = 3,46$ olacaktır. Bu durumda, $[\text{H}^+] = 3,47 \cdot 10^{-4}$ mol/L olur. Bu değeri (b) de yerine koyarsak,

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\text{K}_a}{[\text{H}^+]} = \frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{3,47 \cdot 10^{-4}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{c})$$

bulunur. Aynı sonuç Henderson denkleminde,

$$3,46 = 4,76 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = - 1,3 ; \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,050$$

olarak bulunur. pH ı bir birim değiştirmek için çözeltinin litresine katılması gereken HCl in mol sayısı Y olsun. Denge durumunda, $[H^+] = X$ mol/L ise,

$$[H^+] = X = (\text{mol/L cinsinden disosiyasyon miktarı})$$

$$[CH_3COO^-] = (\text{İlk tuz kons.} - \text{Tuzdan oluşan asit kons.} + X) \\ = (0,3 - Y + X) \text{ mol/L} \cong (0,3 - Y) \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = (\text{İlk asit kons.} + \text{Tuzdan oluşan asit kons.} - X) \\ = (0,6 + Y - X) \text{ mol/L} \cong (0,6 + Y) \text{ mol/L.}$$

olur. Bu değerler (c) de yerine konulursa,

$$\frac{0,3 - Y}{0,6 + Y} = 0,050$$

olur ve buradan $Y = 0,257$ bulunur. Buna göre, pH ı bir birim değiştirebilmek için çözeltinin litresine 0,257 mol HCl katmak gerekir.

(d) Çözeltiyeye OH^- iyonu katıldığında, $CH_3COO^- + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ reaksiyonu olur. Buna göre 0,1 mol asetik asit 0,1 mol asetata dönüşür. Denge durumunda, $[H^+] = X$ mol/L ise,

$$[H^+] = X = (\text{mol/L cinsinden disosiyasyon miktarı})$$

$$[CH_3COO^-] = (\text{İlk tuz kons.} + \text{Asitten oluşan tuz kons.} + X) \\ = (0,3 + 0,1 + X) \text{ mol/L} \cong 0,4 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = (\text{İlk asit kons.} - \text{Asitten oluşan tuz kons.} - X) \\ = (0,6 - 0,1 - X) \text{ mol/L} \cong 0,5 \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri (b) de yerine koyarsak,

$$\frac{(X)(0,4)}{0,5} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

olur ve $X = 2,175 \cdot 10^{-5}$ bulunur. Buna göre, $[H^+] = 2,175 \cdot 10^{-5}$ mol/L ve pH = 4,66 olur. Aynı sonuç Henderson denkleminde,

$$pH = 4,76 + \log \frac{0,4}{0,5} = 4,66$$

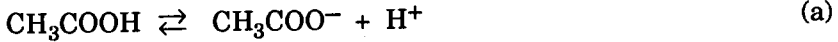
bulunur.

pH değişmesi: $\Delta\text{pH} = 4,66 - 4,46 = + 0,20$ olur.

NOT: Tampon çözeltinin litresine 0,1 mol HCl katıldığında, pH, 0,25 kadar azalmaktadır. Oysa, aynı miktar HCl suya katılsaydı, pH = 1 ve $\Delta\text{pH} = 1 - 7 = - 6$ olacaktı. Aynı biçimde litreye 0,1 mol NaOH katılması ile pH, 0,20 kadar artmaktadır. Aynı miktar NaOH suya katılsaydı pH = 13 ve $\Delta\text{pH} = 13 - 7 = + 6$ olacaktı. Burada tampon sistemlerin yararı açıkça görülmektedir.

ÖRNEK : Litresinde 0,5 mol CH_3COOH ve 0,5 mol CH_3COONa içeren bir tampon çözeltinin litresine: (a) 0,1 mol ; (b) 0,2 mol ; (c) 0,3 mol ; (d) 0,4 mol ; (e) 0,5 mol ; (f) 0,6 mol ; (g) 0,75 mol ve (h) 1,0 mol HCl katıldığı zaman pH hangi değerleri alır? $\text{pH} = f [\text{HCl}]$ grafiğini çiziniz. HCl katılma sırasında hacim değişikliği olmadığı varsayılacaktır.

Çözüm : Asetik asit için,



$$\text{ve } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (\text{b})$$

dengeleri yazılabilir. Tampon çözeltiyeye HCl katıldığı zaman,



reaksiyonu meydana gelir. Denge durumunda $[\text{H}^+] = X$ mol/L ise,

$$[\text{H}^+] = X = (\text{mol/L cinsinden disosiyasyon olan asetik asit miktarı})$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (\text{İlk tuz kons.} - \text{Tuzdan oluşan asit kons.} + X)$$

Litreye katılan HCl in mol miktarına Y dersek,

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,5 - Y + X) \text{ mol/L} \cong (0,5 - Y) \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{İlk asit kons.} + \text{Tuzdan oluşan asit kons.} - X)$$

$$= (0,5 + Y - X) \text{ mol/L} \cong (0,5 + Y) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerleri Henderson denkleminde yerine koyarsak,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]} = 4,76 + \log \frac{0,5 - Y}{0,5 + Y} \quad (\text{d})$$

bulunur. Şimdi Y nin değerlerini bu denklemde yerine koyarak tampon çözeltinin pH değerlerini hesaplayalım:

$$Y = 0,0: \text{pH}_1 = 4,76 + \log \frac{0,5}{0,5} = 4,76 \text{ (Tampon çözelti)}$$

$$Y = 0,1: \text{pH}_2 = 4,76 + \log \frac{0,5 - 0,1}{0,5 + 0,1} = 4,58$$

$$Y = 0,2: \text{pH}_3 = 4,76 + \log \frac{0,5 - 0,2}{0,5 + 0,2} = 4,39$$

$$Y = 0,3: \text{pH}_4 = 4,76 + \log \frac{0,5 - 0,3}{0,5 + 0,3} = 4,16$$

$$Y = 0,4: \text{pH}_5 = 4,76 + \log \frac{0,5 - 0,4}{0,5 + 0,4} = 3,80$$

Y = 0,5 : Bu durumda asetatın tümü asetik aside dönüşmüştür. Bu nedenle ortamın pH ı 1,0 molar asetik asit çözeltisinin pH ıdır. Bu durumda, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = X \text{ mol/L}$ ve $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1,0 - X) \text{ mol/L} \cong 1,0 \text{ mol/L}$ dir. Bu değerleri (b) de yerine koyarsak,

$$\frac{(X)(X)}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan $X = 4,171 \cdot 10^{-3}$ bulunur. Buna göre, $[\text{H}^+] = 4,171 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ve

$$\text{pH}_6 = -\log [\text{H}^+] = 2,38 \text{ olur.}$$

Y = 0,6 : Bu durumda çözelti 1,0 molar asetik asit ile 0,1 molar HCl in bir karışımıdır. Burada HCl in 0,5 molü, asetatı aside dönüştürmek için harcanmıştır. Denge durumunda, X = mol/L cinsinden asetik asidin disosiyasyonu ile oluşan H^+ iyonu konsantrasyonu ise,

$$[\text{H}^+] = (0,1 + X) \text{ mol/L} \cong 0,1 \text{ mol/L}$$

olur. Buna göre: $\text{pH}_7 = -\log 0,1 = 1,00$ bulunur.

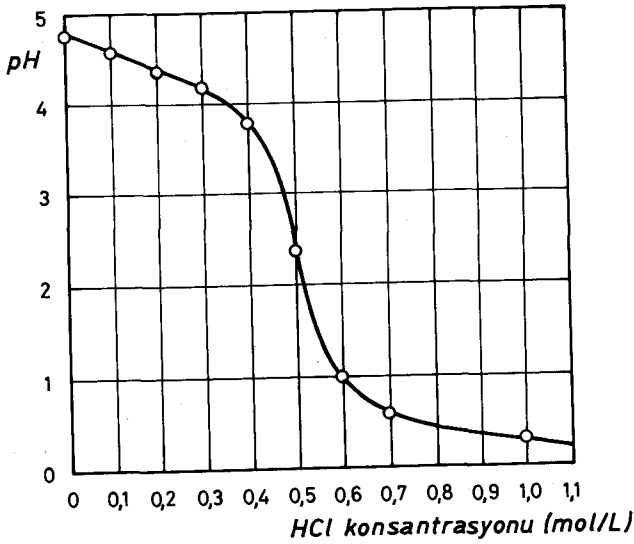
Y = 0,75 : Benzer biçimde, $[\text{H}^+] = (0,25 + X) \text{ mol/L} \cong 0,25 \text{ mol/L}$ olur ve $\text{pH}_8 = -\log 0,25 = 0,60$ bulunur.

$Y = 1,0$: Benzer biçimde, $[H^+] = (0,50 + X) \text{ mol/L} \cong 0,50 \text{ mol/L}$ olur ve $pH_9 = -\log 0,5 = 0,30$ bulunur.

Bulduğumuz sonuçları bir çizelgede toplayalım:

| | | | | | | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| [HCl] mol/L (Y) | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,75 | 1,0 |
| pH | 4,76 | 4,58 | 4,39 | 4,16 | 3,80 | 2,38 | 1,00 | 0,60 | 0,30 |

pH in HCl konsantrasyonuna göre değişmesini gösteren $pH = f([HCl])$ grafiği aşağıda gösterilmiştir. Buna göre, HCl konsantrasyonu 0,3 mol/L oluncaya kadar ve 0,7 mol/L den daha büyük değerler aldığı zaman pH düşüşü doğrusaldır.



9.4. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

- 9.1. $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} M$ olan asetat tamponu hazırlayabilmek için asetik asit ve sodyum asetat konsantrasyonlarının oranı ne olmalıdır?
(Yanıt: $[NaAc] / [HAc] = 1,00$)
- 9.2. $pH = 4,90$ olan bir tampon çözelti elde edebilmek için asetik asit ile sodyum asetat hangi molar oranda karıştırılmalıdır?
(Yanıt: $[NaAc] / [HAc] = 1,38$)
- 9.3. 100 mL 2 M HCN çözeltisi ile 100 mL 2 M KCN çözeltisi karıştırılarak litreye tamamlanıyor. Bu çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH = 9,21$)
- 9.4. 0,1 M HCN çözeltisinde toplam siyanür konsantrasyonu 0,6 M oluncaya kadar KCN çözüldüğünde ortamın pH ı ne olur?
(Yanıt: $pH = 9,99$)
- 9.5. $pH = 9,30$ olan bir tampon çözelti elde edebilmek için NH_3 ile NH_4Cl hangi mol oranlarında karıştırılmalıdır?
(Yanıt: $[NH_4^+] / [NH_3] = 0,881$)
- 9.6. 0,25 M NH_3 çözeltisinin pH ı nedir? Bu çözeltide toplam NH_4^+ iyonu konsantrasyonu 2,0 M olacak biçimde NH_4Cl çözülmüşse ortamın pH ı ne olur? pH değişmesi ne kadardır?
(Yanıt: $pH_1 = 11,32$; $pH_2 = 8,35$; $pH = -2,97$)
- 9.7. 0,5 litre 0,8 M NH_4Cl çözeltisi ile 0,5 litre 0,4 M NH_3 çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen tampon sisteminin pH ı ne kadardır? pH in 0,2 birim değişmesi için bu çözeltiye kaç gram sodyum hidroksit katılmalıdır?
(Yanıt: $pH = 9,15$; 2,624 g)
- 9.8. 0,50 M NH_3 çözeltisinin pH ını bulunuz. Bu çözeltinin 200 mL sinde 0,8 mol $(NH_4)_2SO_4$ çözülmüşüyle elde edilen tampon çözeltinin pH ını hesaplayınız.
(Yanıt: $pH_1 = 11,47$; $pH_2 = 8,04$)

- 9.9. 0,40 M NH_3 çözeltisinin pH ını bulunuz. Bu çözeltide toplam NH_4^+ iyonu konsantrasyonu 1,5 M olacak biçimde NH_4Cl çözülmesi durumunda çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH_1 = 11,42$; $pH_2 = 8,67$)
- 9.10. 0,640 L 0,250 M asetik çözeltisine 0,160 L 0,400 M sodyum hidroksit çözeltisi katılması sonucu oluşan çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH = 4,58$)
- 9.11. 125 mL 1,00 M NH_4Cl çözeltisine 50,0 mL 2,00 M NH_3 çözeltisi katılmasıyla oluşan tampon çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH = 9,15$)
- 9.12. 50,0 mL 0,200 M CH_3COOH çözeltisine 50,0 mL 0,100 M $NaOH$ çözeltisi katılmasıyla oluşan tampon çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH = 4,76$)
- 9.13. $pH = 6,50$ olan bir tampon çözelti elde edebilmek için 250 mL 0,100 M CH_3COOH çözeltisine kaç gram CH_3COONa katılmalıdır?
(Yanıt: 112,70 g)
- 9.14. 1,00 mol/L asetik asit ile 1,00 mol/L sodyum asetat içeren bir tampon çözeltinin 1,00 litresine 0,10 mol HCl katılırsa çözeltinin pH değerine olur?
(Yanıt: $pH = 4,67$)
- 9.15. 50,0 mL 0,100 M CH_3COOH çözeltisine 20,0 mL 0,200 M $NaOH$ çözeltisi katılmasıyla oluşan çözeltinin pH ını bulunuz.
(Yanıt: $pH = 5,36$)
- 9.16. 0,320 M CH_3COOH içinde 0,255 M CH_3COONa içeren bir tampon çözeltinin 50,00 mL sine 5,2 mL 0,10 M $NaOH$ katılması durumunda ortaya çıkan pH değişmesini hesaplayınız.
(Yanıt: $\Delta pH = 0,03$)
- 9.17. 0,350 L 0,195 M NH_3 çözeltisi ile 0,250 L 0,085 M HCl

çözeltisinin karıştırılması sonucunda ele geçen tampon çözeltinin pH'ını bulunuz. Bu tampon çözeltiye 0,135 mol NH_4Cl katılırsa pH ne olur?

(Yanıt: pH = 9,59 ; pH = 8,72)

9.18. pH = 4,2 olan bir tampon çözelti elde edebilmek için CH_3COOH ile CH_3COONa hangi mol oranlarında karıştırılmalıdır?

(Yanıt: $[\text{CH}_3\text{COONa}] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,275$)

9.19. 0,25 M asetik asit çözeltisinin pH'ını hesaplayınız. Bu çözeltinin 250 mL sine 2,05 g sodyum asetat katılırsa pH ne olur?

(Yanıt: pH = 2,68 ; pH = 4,36)

9.20. 0,1 mol CH_3COOH ile 0,1 mol CH_3COONa karışımı 200 mL çözelti verecek biçimde çözülerek bir tampon çözelti hazırlanıyor. Bu tampon çözeltinin pH'ını bulunuz. Bu tampon çözeltinin pH'ının 1 birim değişmesi için çözeltinin 1 litresine kaç mol HCl katılmalıdır?

(Yanıt: pH = 4,76 ; 0,4091 mol)

9.21. pH = 5,76 olan bir asetat tamponu elde edebilmek için 0,10 M asetik asit çözeltisinin 250 mL sine kaç mol sodyum asetat katılmalıdır? Bu tampon çözeltinin 500 mL sine 0,5 mol NaOH katılırsa pH ne olur?

(Yanıt: 0,023 mol ; pH = 13,96)

9.22. 0,25 M asetik asit çözeltisinin pH'ını hesaplayınız. Bu çözeltinin 250 mL sine 5,5 g katı sodyum asetat katıldığında oluşan tampon sistemin pH'ını bulunuz. Bu tampon sisteme pH'ını 1 birim azaltmak için kaç mol asit katılmalıdır?

(Yanıt: pH = 2,68 ; pH = 4,79 ; 0,2182 mol)

9.23. 1 litresinde 0,3 mol CH_3COOH ve 0,5 mol CH_3COONa içeren bir çözeltiye 0,02 mol NaOH katılması durumunda tampon çözeltisindeki pH değişikliğini ve çözeltinin tampon gücünü hesaplayınız.

(Yanıt: pH = 0,05 ; $\beta = 0,4$)

9.24. 0,250 L 0,185 M NH_3 çözeltisi ile 0,250 L 0,035 M HCl çözeltisinin karıştırılması sonucu ele geçen tampon çözeltinin pH'ını bulunuz. Bu tampon çözeltiye 0,125 mol NH_4Cl katılırsa pH ne olur?

(Yanıt: pH = 9,88 ; 4 pH = 8,69)

9.25. 0,0200 M NH_3 içeren bir çözeltinin pH'ını bir birim azaltmak için bu çözeltiye hangi konsantrasyonu verecek biçimde katı NH_4Cl katılmalıdır. (İşlem sırasında katılan katı NH_4Cl 'nin çözeltinin hacmini değiştirmedigi varsayılacaktır).

(Yanıt: 0,0059 M)

9.26. (a) 100 mL 0,090 M CH_3COOH çözeltisine pH = 5,20 olması için kaç mol katı CH_3COONa katılmalıdır?

(b) Elde edilen bu tampon çözeltiye 5,0 mmol katı NaOH katıldığında pH değişmesi ne olur?

(c) İkinci kez 5,0 mmol katı NaOH daha katılırsa pH değişmesi ne olur?

(Katılan katıların çözeltinin hacmini değiştirmedigi varsayılacaktır)

[Yanıt: (a) 0,0248 mol ; (b) Δ pH = 0,43 ; (c) Δ pH = 6,80]

9.27. Litresinde 1,00 mol NH_3 ve 1,00 mol NH_4NO_3 içeren bir tampon çözelti hazırlanıyor.

(a) Bu tampon çözeltinin pH'ını bulunuz.

(b) Bir litre tampon çözeltiye 0,50 mol HNO_3 katılırsa pH ne olur?

(c) Bir litre tampon çözeltiye 0,50 mol NaOH katılırsa pH ne olur?

(d) Her iki durumda pH değişmelerini hesaplayınız.

[Yanıt: (a) pH = 9,245 ; (b) pH = 8,77 ; (c) pH = 9,72 ; (d) birinci durumda Δ pH = - 0,475, ikinci durumda Δ pH = + 0,475]



ÇÖZÜNÜRLÜK

10.1. ÇÖZÜNÜRLÜK

Çözünürlük

Bir maddenin çözünürlüğü, belirli bir sıcaklıkta belirli bir çözücü içinde çözünebilen maksimum madde miktarı olarak tanımlanır. Maddelerin kendine özgü fiziksel bir özelliği olan çözünürlük sıcaklığa geniş oranda bağlıdır. Genellikle, maddelerin çözünürlüğü sıcaklıkla birlikte artar. Çözünürlüklerin gösterilmesi için çeşitli birimler kullanılır. Bunların başlıcaları aşağıda verilmiştir:

1. 100 g çözücüde çözünen maddenin gram miktarı (g/100 g çözücü)
2. Çözeltinin 100 gramında çözünmüş olarak bulunan madde miktarı (ağırlık yüzdesi ; g/100 g çözelti)
3. Çözeltinin 100 mL sinde çözünmüş olarak bulunan madde miktarı (g/100 mL çözelti)
4. Çözücünün 100 mL sinde çözünmüş olarak bulunan madde miktarı (g/100 mL çözücü)
5. Çözeltinin litresinde çözünmüş olarak bulunan madde miktarı (g/L çözelti)

6. Çözeltinin litresinde çözülmüş olarak bulunan mol sayısı (mol/L)

Özellikle kristallenen madde miktarının hesaplanmasına uygun olması nedeniyle çözünlüklerin belirtilmesinde $g/100 g$ çözücü birimi yaygın olarak kullanılır. Çözünlük dengelerine ilişkin hesaplamalarda ise mol/L cinsinden çözünlüklerin kullanılması daha uygundur.

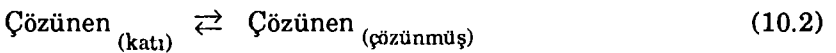
Bir çözeltinin ağırlık yüzdesi ile molar konsantrasyonunun birbirine çevrilmesinde,

$$M = \frac{10.d.S}{G} \quad (10.1)$$

bağıntısından yararlanır. Burada, $S = g/100 g$ çözelti (ağırlık yüzdesi) cinsinden çözünlük, $M = mol/L$ cinsinden çözünlük, $d = g/mL$ cinsinden çözeltinin yoğunluğu ve $G =$ çözünen maddenin mol ağırlığıdır.

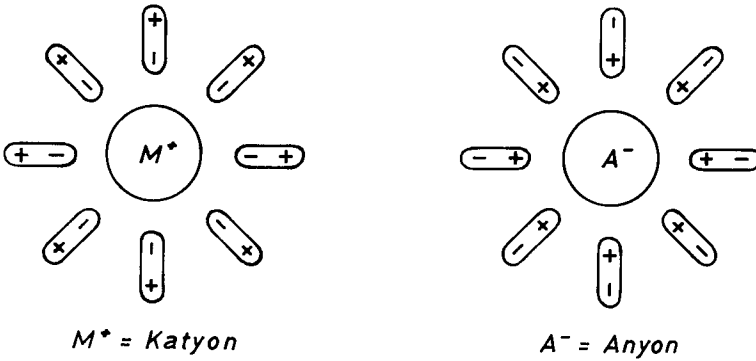
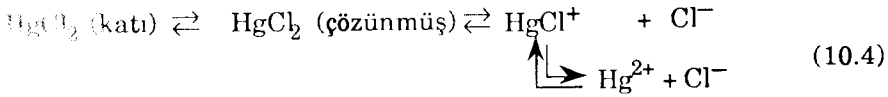
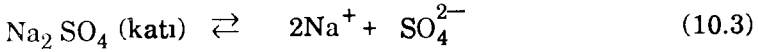
Çözünme olayı

Bir katının molekül veya iyonları arasında karşılıklı çekim kuvvetleri vardır ve bu kuvvetler katının kristal yapısının ve biçiminin korunmasını sağlarlar. Bir katı bir çözücü içine konulduğunda çözücü molekülleri ile katının yüzeyindeki molekül veya iyonlar arasında karşılıklı çekim kuvvetleri ortaya çıkar ve bu kuvvetler katıyı birarada tutan kuvvetler ile yarışmaya başlar. Katıyı oluşturan taneciklerin birbirleri arasındaki çekme kuvvetlerinin çözücü moleküllerinin uyguladığı çekme kuvvetinden küçük olması durumunda katının yüzeyindeki tanecikler çözücü içine geçerler ve böylece katının yapısı dağılır veya başka bir deyimle katı çözünür. Çözünme olayı, çözücünün çözebileceği maksimum madde miktarı çözücüye geçinceye kadar, yani doymuş çözelti oluşuncaya kadar sürer. Çözünen madde için,



dengesi kuruluncaya kadar çözünme sürer. Bu çözünme dengesi dinamik bir dengedir ve doymuş çözeltiliye karşılıktır.

Anorganik maddelerin çoğu elektrolittir ve bunlar artı ve eksi iyonlar biçiminde çözeltiliye geçerler. Bazı anorganik maddeler ise moleküller biçiminde çözeltiliye geçerler. Çözeltiliye geçen iyon veya moleküller hidrate biçimde bulunurlar. (Şekil - 59). Örneğin Na_2SO_4 gibi kuvvetli bir elektrolit çözeltilide hidrate sodyum iyonları $(\text{Na}\cdot x\text{H}_2\text{O})^+$ ve hidrate sülfat iyonları $(\text{SO}_4\cdot y\text{H}_2\text{O})^{2-}$ biçiminde bulunur ve bu iyonlar çözeltili içinde bütünüyle birbirinden bağımsız olarak davranırlar. Öte yandan, örneğin HgCl_2 gibi zayıf bir elektrolit çözeltilide başlıca hidrate HgCl_2 molekülleri biçiminde bulunur ($\text{HgCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Çözünmüş moleküllerden sadece bir bölümü hidrate iyonlar biçimindedir. Bu çözünme reaksiyonlarına ilişkin denklemler aşağıda verilmiştir:



Şekil - 59 : Sulu çözeltilide hidrate durumda bulunan iyonların şematik gösterilişi.

Doymuş çözeltili

Katı madde ile dengede olan çözeltiliye *doymuş çözeltili* adı verilir. Doymuş çözeltilinin konsantrasyonu da *doymunluk konsantrasyonu* olarak adlandırılır. Katı madde ile dengede bulunan doymuş bir çözeltilide çözünme ve çökme olayları sürekli olarak meydana gelir, fakat birim zamanda çözünen ve çözeltiliden katı durumda ayrılan tanecik (iyon veya

molekül) sayısı birbirine eşit olduğundan çözünme dengesi statik bir denge olmayıp dinamik bir dengedir. Başka bir deyişle, bir zaman birimi içinde katı maddeden çözünerek çözeltiliye geçen miktarda madde çözeltiliden katı olarak ayrılır fakat çözeltilide çözünmüş olarak bulunan madde miktarı değişmez.

Doymuş bir çözeltili hazırlamak için, çözücü içine fazla miktarda katı madde katılıp iyice çalkalanır ve çözünme dengesinin kurulması için yeterli süre beklenir. Bu sırada dipte bir miktar çözünmemiş katı madde bulunmalıdır. Daha sonra çözeltili süzülür.

10.2. MADDELERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Bütün maddelerin belirli bir çözünürlüğü vardır. Çözünen madde miktarının herhangi bir kimyasal reaksiyon ile saptanamayacak kadar az ve ihmal edilebilecek düzeyde olduğu durumlarda *çözünmez* deyimini kullanılır.

Analitik kimya açısından maddelerin çözünürlüklerinin sınıflandırılması (Çizelge – 42) de verilmiştir.

ÇİZELGE – 42

Analitik kimya açısından maddelerin çözünürlüklerinin sınıflandırılması

| Çözünürlük derecesi | Çözünürlük (g/100 mL çözücü) |
|---------------------|------------------------------|
| Kolay çözünür | > 5 g |
| Oldukça çözünür | 1 – 5 g |
| İyi çözünmez | 0,1 – 1 g |
| Güç çözünür | 0,001 – 0,1 g |
| Pratikçe çözünmez | < 0,001 g |

Farklı amaçlarla farklı çözünürlük sınıflandırmaları yapılır. Eczacılıkta çözünürlük dereceleri, 1 g katı veya 1 mL sıvı maddeyi 20 °C de çözebilmek için gerekli çözücünün mL cinsinden hacmine göre tanımlanır. Gerekli çözücü miktarı genellikle *kısım* olarak belirtilir. Örneğin, salisilik asit 550 kısım suda çözünür. Bunun anlamı, 20 °C de 1 g salisilik asidi çözmek için 550 mL su gereklidir. Maddelerin eczacılık açısından çözünürlük derecelerinin sınıflandırılması (Çizelge – 43) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 43

Eczacılık açısından maddelerin çözünürlüklerinin sınıflandırılması
(Türk Farmakopesi 1974, XVII)

| Çözünürlük derecesi | 1 kısım madde için gerekli çözücü miktarı (kısım) | |
|------------------------|---|----------------|
| Çok çözünür | 1 | kısımdan az |
| Kolay çözünür | 1 - 10 | kısım |
| Çözünür | 10 - 30 | kısım |
| Az çözünür | 30 - 100 | kısım |
| Güç çözünür | 100 - 1000 | kısım |
| Çok güç çözünür | 1000 - 10000 | kısım |
| Pratik olarak çözünmez | 10000 | kısımdan fazla |

10.3. ÇÖZÜNÜRLÜK ÜZERİNE ETKİYEN ETKENLER

Bir katının bir sıvıdaki çözünürlüğü üzerine etkili olan etkenlerin başlıcaları çözünen maddenin türü, çözücünün türü, sıcaklık, ortak veya reaktif iyon etkisi, inert elektrolit etkisi (iyonik kuvvet etkisi), zaman ve çözünen maddenin tanecik büyüklüğüdür.

Çözünenin türü

Çözünürlük geniş oranda çözünen maddenin türüne bağlıdır. Çözünme konusunda yukarıda yapılan açıklamalar benzer yapıli maddelerden birinin çok ve ötekinin az çözünmesinin nedenlerini açıklayamaz. Örneğin, $AgNO_3$, K_2SO_4 ve $BaCl_2$ suda çözünür, buna karşılık $AgCl$ ve $BaSO_4$ suda çözünmez. İyonlar ve moleküller arasındaki çekme kuvvetleri çok özgül olduklarından maddelerin yapıları ile çözünürlükleri arasında genel kurallar ortaya konulamamıştır. Bu konuda deneysel sonuçlar ile yetinme zorunluluğu vardır. Aşağıda (Çizelge - 44) de başlıca anorganik maddelerin sudaki çözünürlükleri gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 44

Anorganik maddelerin sudaki çözünürlükleri

| Bileşik | Sudaki çözünürlük |
|--|--|
| Halogenürler (klorür, bromür iyodür) | Kurşun, talyum, gümüş, cıva(I) ve bakır(I) halogenürler çözünmez, öteki metallerin halogenürleri çözünür |
| Nitrat ve asetat | Bütün nitrat ve asetatlar çözünür |
| Sülfat | Kalsiyum, baryum, stronsiyum, kurşun ve cıva(I) sülfatlar çözünmez, öteki metallerin sülfatları çözünür |
| Karbonat ve fosfat | Yalnız amonyum ve alkali metallerin fosfat ve karbonatları çözünür, öteki metallerinkiler çözünmez |
| Silikat | Yalnız alkali metallerin silikatları çözünür, öteki metallerinkiler çözünmez |
| Sülfür ve hidroksit | Yalnız amonyum, alkali ve toprak alkali metallerinin sülfür ve hidroksitleri çözünür, öteki metallerinkiler çözünmez |

Çözücünün türü

Genellikle, maddeler kendilerine benzer yapıdaki çözücülerde daha çok çözünürler. Anorganik maddeler iyonik yapılıdır ve bunların en iyi çözücüsü polar yapılı sudur. Genel olarak anorganik maddeler organik çözücülerde suda olduğundan daha az çözünürler. Bir tuzun iki çözücü karışımındaki çözünürlüğü, genellikle olmamakla birlikte, çoğu kez bu tuzun karışımı oluşturan çözücülerdeki ayrı ayrı çözünürlüklerinin arasındadır. Tuzların organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin azlığı çeşitli analitik işlemlerin temelini oluşturur. Aşağıda (Çizelge - 45) de bazı tuzların çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri verilmiştir.

Örneğin, stronsiyum gravimetrik olarak $SrSO_4$ biçiminde çöktürülerek tayin edilir. $SrSO_4$ suda orta derecede çözünür, buna karşılık alkolde çözünmez. Çökeltinin alkol - su karışımında çöktürülmesi ve yıkanması çözünürlük kayıplarını azaltır. Bununla birlikte, tayin edilen maddenin çözünürlüğünün bu yöntemle çok fazla

ÇİZELGE - 45

Bazı tuzların çeşitli çözücülerde oda sıcaklığındaki molar çözünlükleri
(Olson, 98)

| Tuz | Çözücü ve çözünlük (mol/L) | | |
|--------------------|----------------------------|---|--------------------------------|
| | Su (H ₂ O) | Etanol (C ₂ H ₅ OH) | Kloroform (CHCl ₃) |
| NH ₄ Cl | 7,4 | 0,13 | 0,0 |
| AgCl | 1,7 · 10 ⁻⁵ | 2,2 · 10 ⁻¹⁴ | - |
| HgI ₂ | 2,2 · 10 ⁻¹⁰ | 4,9 · 10 ⁻² | 8,8 · 10 ⁻⁴ |

azaltılmaya çalışılması ortamda safsızlık olarak bulunan öteki elektrolitlerin de çözünlüğünü azaltır ve bunun sonucunda çökeltinin kirlenmesi artar. Başka bir örnek sodyum ile potasyumun ayrılmasıdır. Etanol veya etil asetat içinde KClO₄, NaClO₄ e oranla bağlı olarak daha az çözünür. Başka bir örnek olarak demir(III) klorürün klorür asitli sulu çözeltiden eter veya su ile karışmayan başka organik çözücüler yardımıyla ekstraksiyonudur. Böylece demir, klorürleri bu yolla ekstrakte edilemeyen çok sayıda metalden ayrılmış olur. Bir çözücü ile ekstraksiyon analitik ayırmalarda geniş oranda kullanılır.

Çok az çözünen maddelerin çözünlükleri de farklı çözücülerde bağlı olarak büyük oranlarda değişebilir. Bu tür maddeler arasında en çok incelenmiş olanlarından biri de baryum sülfattır. Baryum sülfatın çeşitli koşullardaki çözünlüğü değişik araştırmacılar tarafından çok farklı olarak tayin edilmiştir. Taze çöktürülmüş baryum sülfatın çok küçük tanecikleri eskimiş çökeltilerin daha büyük taneciklerinden önemli oranda daha çok çözünür. Çökeltinin eskiliğine bağlı olarak literatürde verilen çözünlük değerleri çok geniş sınırlar içinde değişebilir. Baryum sülfatın sudaki ve değişik asitlerin çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerindeki çözünlükleri (Çizelge - 46) da verilmiştir.

Sıcaklık

Maddelerin çoğunluğunun çözünlüğü artan sıcaklık ile birlikte artar. Örneğin, KClO₃ sıcak suda soğuk suya oranla çok daha fazla

ÇİZELGE - 46

Baryum sülfatın çözünürlüğü (mg BaSO₄/L)
(Ayres, 235)

| Sıcaklık (°C) | Sudaki çözünürlük | Asidin molaritesi | HCl deki çözünürlük | HNO ₃ deki çözünürlük |
|------------------|----------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 1,2 | 0,05 | – | 14 |
| 10 | 2,0 | 0,10 | 10 | 26 |
| 20 | 2,4 | 0,30 | 29 | 76 |
| 30 | 2,8 | 0,50 | 47 | 123 |
| 50 | 3,4 | 1,0 | 87 | 237 |
| 100 | 3,9 | 2,0 | 146 | 393 |

çözünür. NaCl ve MgCl₂ gibi bazı maddelerin çözünürlüğü ise artan sıcaklıkla birlikte azalır. Maddelerin çoğu için, katıyı oluşturan taneciklerin çekilerek birbirinden ayrılması için gerekli ısı, bu taneciklerin solvasyonu sonucu ortaya çıkan ısıdan daha büyüktür ve bunun sonucunda çözünme sırasında ısı absorplanır yani çözünme olayı endotermiktir. Le Chatelier ilkesine göre ısı alarak çözünen maddelerin çözünürlükleri artan sıcaklık ile birlikte artar. NaCl gibi bazı maddeler için yukarıda belirtilen iki ısı birbiri ile iyi dengelenmiştir ve böyle maddelerin çözünürlükleri sıcaklık ile fazla değişmez. Çok az sayıda madde için çözünme olayı ısı verir. Isı vererek çözünen Li₂SO₄, CaSO₄ ve Na₂SO₄ gibi maddelerin çözünürlükleri artan sıcaklık ile birlikte azalır.

Bir maddenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimine Van't Hoff denklemi uygulanabilir. Buna göre,

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (10.5)$$

olur. Burada, S = maddenin çözünürlüğü ve ΔH = çözünme ısıdır. Bu denklem integre edilirse,

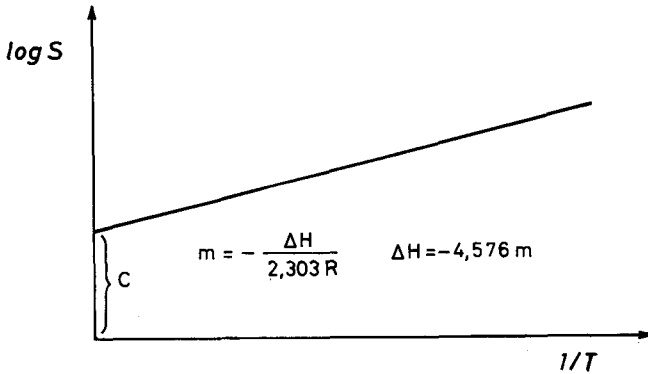
$$d \ln S = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (10.6)$$

$$\int d \ln S = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (10.7)$$

$$\ln S = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (10.8)$$

$$\text{veya } \log S = -\frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (10.9)$$

bulunur. Burada, $\log S = Y$, $1/T = X$ ve $-\Delta H/2,303R = m$ alınırsa $Y = mx + C$ biçiminde bir doğru denklemi elde edilir. (Şekil - 60).



Şekil - 60 : $\log S = f(1/T)$ grafiği.

Çözünme ısısının T_1 ile T_2 sıcaklıkları arasında sabit olduğu varsayılırsa, T_1 sıcaklığındaki çözünürlük S_1 ve T_2 sıcaklığındaki çözünürlük de S_2 ise,

$$\int_{S_1}^{S_2} d \ln S = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (10.10)$$

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10.11)$$

Buradan 10 tabanına göre logaritmaya geçilip, $2,303 \cdot R = 2,303 \cdot 1,98 = 4,576$ alınarak,

$$\log \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (10.12)$$

bulunur. Bu denklem yardımıyla bir maddenin farklı iki sıcaklıktaki çözünürlüğü bilindiğinde çözünme ısı veya çözünme ısı ile belirli bir sıcaklıktaki çözünürlüğü bilinirse başka bir sıcaklıktaki çözünürlüğü hesaplanabilir.

ÖRNEK : Süksinik asidin iki farklı sıcaklıktaki çözünürlüğü aşağıda verilmiştir. Bu sıcaklıklar arasında süksinik asidin molar çözünme ısını bulunuz.

| Sıcaklık (°C) | Çözünürlük (Mol kesri) |
|---------------|------------------------|
| 0 | 0,00418 |
| 25 | 0,01258 |

Çözüm : Molar çözünme ısı,

$$\log \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

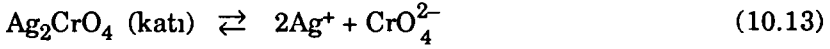
formülünden

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{4,576 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{S_2}{S_1} = \frac{4,576 \cdot 298,2 \cdot 273,2}{25} \cdot \log \frac{0,01258}{0,00418} = \\ &= 7135 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

bulunur. Bu ısı, bu iki sıcaklık arasında bir mol süksinik asidin doymuş sulu çözeltisi elde edildiğinde absorplanan ısıdır ve çözünme ısından daha büyüktür. Çözünme ısı, bir mol maddenin fazla miktarda çözücüde çözüldüğünde ortaya çıkan ısı olup süksinik asit için 6400 - 6800 cal/mol arasındadır.

Ortak veya reaktif iyon etkisi

Ortak veya reaktif iyonların etkisi çözünürlüğü büyük oranda etkiler. Bu etki çözünürlüğün yüzlerce veya binlerce kat artması veya azalması yönünde olur. Ag_2CrO_4 gibi az çözünen bir tuzun doymuş bir çözelti vererek çözünmesini göz önüne alalım:



Bu çözeltiye Ag_2CrO_4 ile ortak iyonu bulunan $AgNO_3$ veya K_2CrO_4 gibi kuvvetli bir elektrolit katılırsa Le Chatelier ilkesine göre denge sol yanın lehine döner ve bunun sonucunda Ag_2CrO_4 ün çözünürlüğü azalır. Bu etkiye *ortak iyon etkisi* adı verilir. Ortak iyon etkisinin ayrıntıları çözünürlük çarpımı bölümünde (Bölüm – 11) incelenecektir. Bu etkiden çöktürme sırasında ana çözeltiye çöktürücü iyonun aşırı katılarak veya çökeltilerin yıkanmasında yıkama sularına ortak iyon katılarak çözünürlük kayıplarını azaltmada yararlanılır. Örneğin, kalsiyumun CaC_2O_4 biçiminde çöktürülerek gravimetrik yoldan tayininde çökelti seyreltik $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisi ile yıkanır. Çökeltide kalan amonyum oksalat kurutma ve kızdırma sırasında uçtuğundan herhangi bir hataya neden olmaz.

Ortamda çökelti ile veya çökeltiyi oluşturan iyonlardan herhangi biri ile reaksiyona giren maddelerin bulunması durumunda çözünürlük artar. Örneğin, ortamda Ag^+ iyonu ile reaksiyona giren NH_3 gibi bir maddenin veya CrO_4^{2-} iyonu ile reaksiyona giren bir kuvvetli asidin bulunması durumunda Ag_2CrO_4 ün çözünürlüğü artar. Le Chatelier ilkesi ortak veya reaktif iyonların çözünürlüğü arttırması veya azaltması konusunda bir öndeyişte bulunmamızı sağlamakla birlikte çözünürlüğün artış veya azalış miktarı ancak çözünürlük çarpımı yardımıyla hesaplanabilir.

İnert elektrolit etkisi

Ortama az çözünen tuz ile ortak iyonu bulunmayan veya bununla bir reaksiyona girmeyen kuvvetli elektrolitlerin katılması durumunda ortamın iyonik kuvveti artar ve bunun sonucunda az çözünen tuzun

çözünürlüğü de artar. Bu etki çözünürlük çarpımı bölümünde (Bölüm - 11) incelenecektir.

Zaman ve tanecik büyüklüğü

Katı bir maddenin çözünme hızı çözücü ile temasta bulunan yüzeyin büyüklüğüne bağlıdır. Buna karşılık, maddenin çözünürlüğü çözünme hızına bağlı değildir. Aynı katı maddenin ince toz edilmiş biçimi kaba taneli olanına oranla daha hızlı çözünür, fakat her iki durumda da çözünürlük aynıdır. Çok ince tanecikli maddelerin aşırı çözünürlüğü ileride incelenecektir. (Bölüm - 12). Uygulamada çözünme hızının arttırılması için madde ince toz biçimine getirilir, gereğinde sürekli karıştırılır ve ısıtılır. Aşırı doymuş çözeltilerin oluşması olasılığına karşı ısıtmaktan olanak oranında kaçınılmalıdır. Çözünen madde yeterli süre çözücü ile temasta bırakılırsa çözelti denge koşullarına karşılık olan bileşimi gösterir. Dengeye ulaşmada zaman etkeni bazı analiz işlemleri için yararlı olduğu kadar bazı analiz işlemleri için de zararlıdır. $MgNH_4PO_4$ ve fosfomolibdatlar gibi bazı çökeltilerin oluşumunda çökmenin tamamlanması yani sistemin dengeye ulaşması için saatlerce beklemek gereklidir. Buna karşılık, MgC_2O_4 ile CaC_2O_4 bileşiklerinin her ikisi de az çözünür olmakla birlikte, MgC_2O_4 ün aşırı doymuş çözelti oluşturma eğiliminin büyük olması kalsiyum ile magnezyumun ayrılmasına olanak sağlar. Oldukça hızlı bir biçimde oluşan CaC_2O_4 çökeltisi süzülerek ayrılır MgC_2O_4 ise çok daha sonra çöker.

10.4. ÇÖZÜNÜRLÜK EĞRİLERİ

Bir maddenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini gösteren eğrilere *çözünürlük eğrisi* adı verilir. Çözünürlük eğrileri çöktürme koşullarının belirlenmesi ve kristallenme olayları bakımından çok önemlidir. Bir katının kendi çözeltisi ile yeterli süre temasta bırakılması durumunda çözelti doymadığı sürece çözünme sürer veya çözelti aşırı doymuş ise çözeltinin zararına kristal büyümesi olur. Her iki durumda da çözünürlük eğrisi denge koşullarını gösterir. Çözünürlük az oranda da olsa çözünen maddenin tanecik büyüklüğü ile basınca bağlı olarak

değişmekle birlikte asıl önemli olan etken sıcaklıktır. Genellikle ilk iki etkenin etkisi önemsenmeyecek kadar küçüktür. Uygun çözünürlük birimleri kullanılarak çizilen çözünürlük eğrileri kristallenme olayları sırasındaki madde değişimlerini iyi bir biçimde gösterirler.

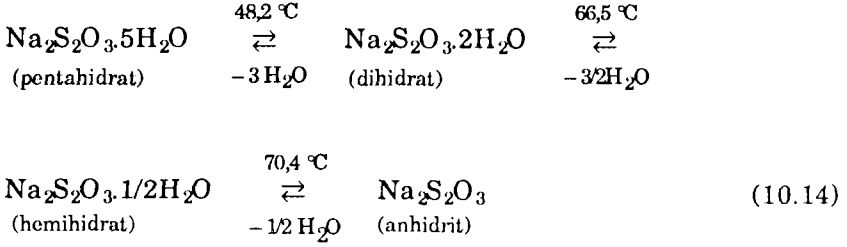
Çözünürlük eğrileri katı fazın doğasında bir değişme olmadığı sürece sürekli bir görünümde dirler. Katı fazın doğasında ortaya çıkan değişmeler eğri üzerinde bir kırılma ile kendini gösterir. Kırılma noktasından başlayarak yeni bir çözünürlük eğrisi ortaya çıkar. Katı fazın doğasında ortaya çıkan değişiklik bir kristal biçiminden başka bir kristal biçimine dönüşme, bir hidratın bir başka hidrata dönüşmesi veya bir hidratın susuz tuza dönüşmesi biçiminde olabilir. Katı fazın doğasındaki değişikliklerin ortaya çıktığı sıcaklıklara *geçiş* (veya *transisyon*) *noktası* (veya *sıcaklığı*) adı verilir.

Çeşitli türdeki çözünürlük eğrilerini daha ayrıntılı olarak inceleyelim. (Şekil - 61) deki çözünürlük eğrileri daima kararlı (stabil) denge koşullarını gösterirler. Metastabil (kararsız) denge durumu koşullarını belirten eğriler kesik çizgilerle gösterilmiştir.

En çok karşılaşılan çözünürlük eğrisi tipi (Eğri - 1) dir. Bu eğri potasyum nitratın çözünürlük eğrisini göstermektedir. Çözünürlük sıcaklık ile hızlı bir biçimde artmaktadır. Eğrinin sürekli oluşu, bir hidratın oluşmadığını ve bu sıcaklık aralığında karşılaşılan tek katı fazın KNO_3 olduğunu göstermektedir. Bu tip çözünürlük eğrilerinin özel bir durumu sodyum klorürün çözünürlük eğrisini gösteren (Eğri - 2) dir. Burada gene tek bir katı faz vardır ve çözünürlük sıcaklıkla birlikte sürekli olarak artmaktadır. Bununla birlikte eğrinin özelliği düz ve yatık oluşudur. Başka bir deyimle çözünürlük sıcaklıkla birlikte yavaş olarak artmaktadır. 100 g suda 0 °C de 35,7 g ve 100 °C de 39,8 g NaCl çözünür.

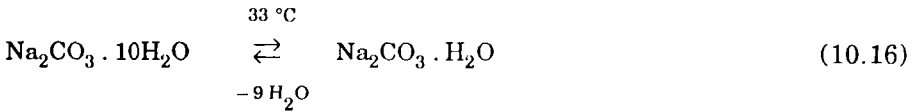
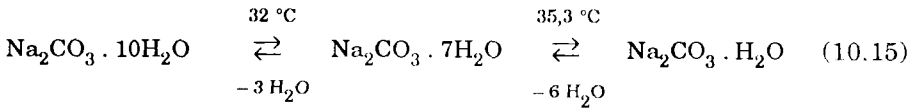
Oldukça az karşılaşılan bir çözünürlük eğrisi tipi lityum sülfatın çözünürlük eğrisini gösteren (Eğri - 3) tür. Burada çözünürlük sıcaklık artışı ile birlikte yavaşça azalmaktadır. Genel olarak çözünürlüğün sıcaklık ile birlikte hızla azalması durumuna rastlanmaz.

Çok karışılan bir çözünürlük eğrisi tipi sodyum tiyosülfatın çözünürlük eğrisini gösteren (Eğri - 4) dür. Sodyum tiyosülfatın çözünürlüğü sıcaklıkla hızla artmakla birlikte eğri üzerindeki kırılmalar çeşitli hidratların varlığını gösterir:

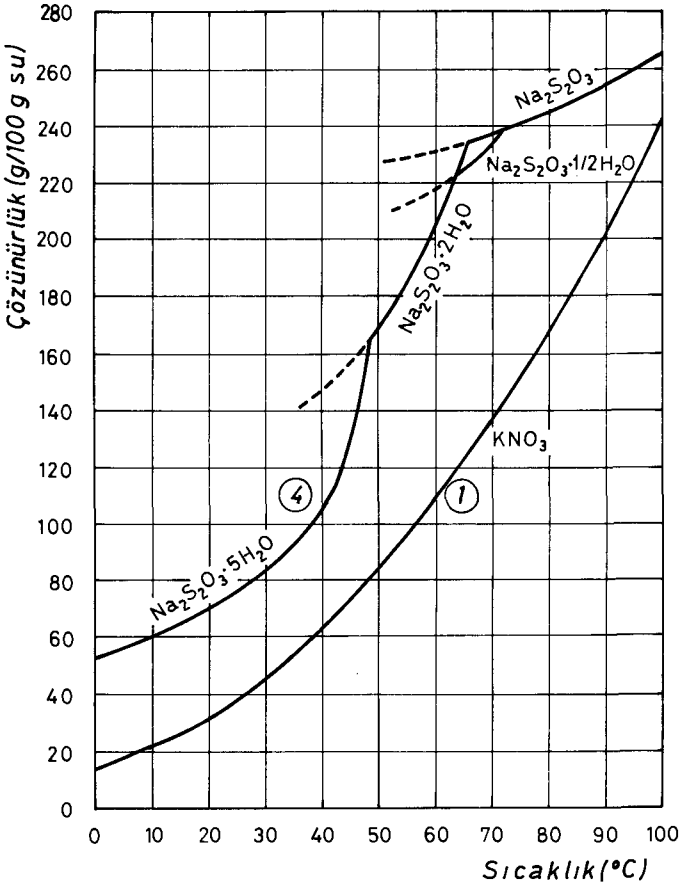
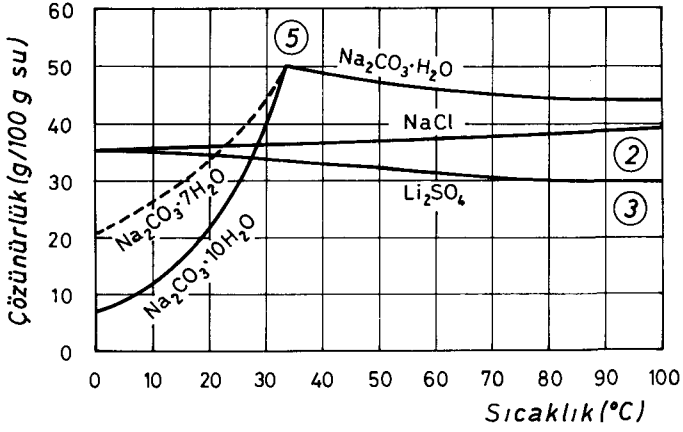


Buna göre, 0 - 48,2 °C arasında pentahidrat, 48,2 - 66,5 °C arasında dihidrat, 66,5 - 70,4 °C arasında hemihidrat ve 70,4 °C nin üzerinde de susuz tuz kararlıdır. Başka bir deyimle, sodyum tiyosülfat çözeltisinden bu sıcaklık aralıklarında kristallenme olursa karşılık olan hidratlar çökerek ayrılır. Hemihidrat durumu çoğu kez ortaya çıkmayabilir.

Başka bir çözünürlük eğrisi tipi sodyum karbonatın çözünürlüğüne ilişkin olan (Eğri - 5) dir. Burada çözünürlük belirli bir sıcaklığa kadar artar ve daha sonra azalmaya başlar.



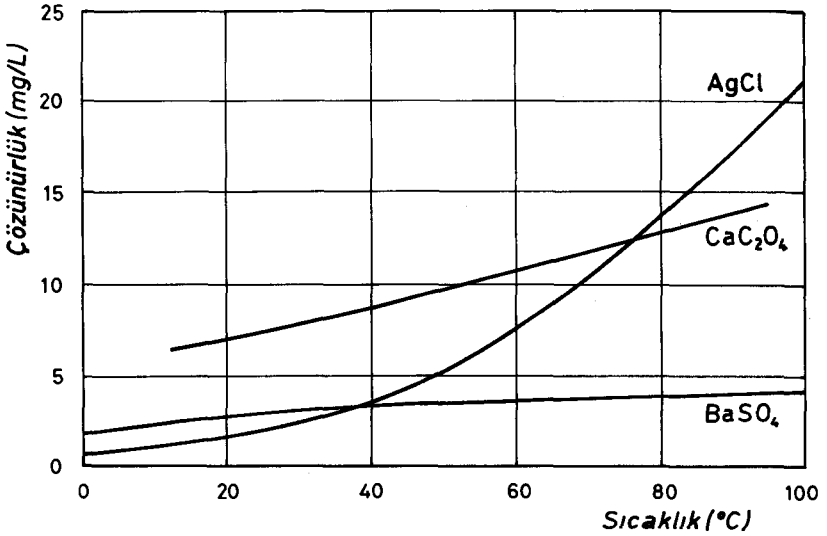
Buna göre, 0 - 32 °C arasında kararlı olan faz $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 32 - 35,3 °C arasında kararlı olan faz $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 35,3 °C nin üzerinde kararlı olan faz da $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dur. Kararlılık aralığı çok dar olan yedi mol su içeren hidrat biçimi çoğu kez ortaya çıkmayabilir. Bu durumda on mol su içeren hidrattan bir mol su içeren hidrata dönüşüm 33 °C de ortaya çıkar. Monohidratın çözünürlüğü sıcaklık



Şekil - 61 : Çeşitli çözünürlük eğrileri.

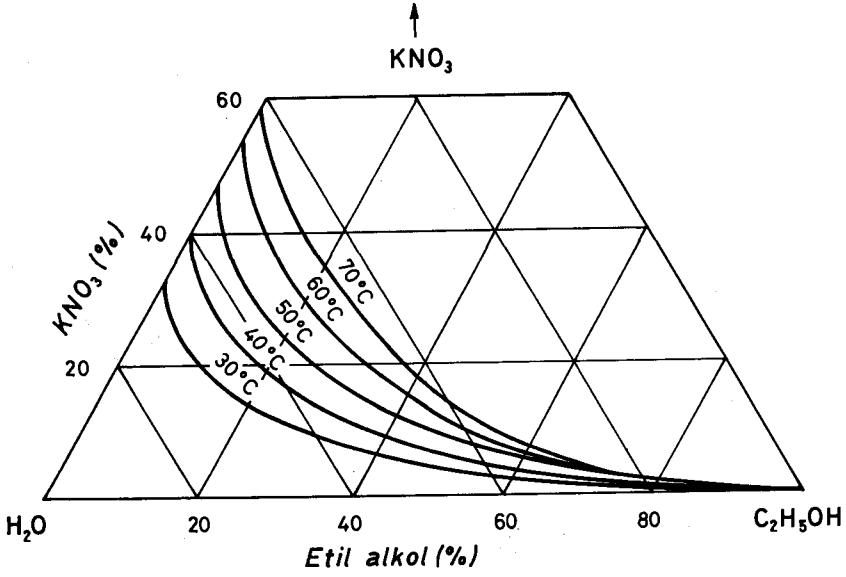
artışı ile birlikte azalır. Monohidrat 100 g suda 35,3 °C de 49,7 g ve 100 °C de 45,5 g çözünür. Sodyum sülfatın ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çözünürlük eğrisi de benzer biçimdedir. Burada hidratize tuz 32,7 °C de susuz tuza dönüşür ve bu sıcaklığa kadar artan çözünürlük bu sıcaklıktan sonra azalmaya başlar.

Aşağıda (Şekil – 62) de gravimetrik analizde çok karşılaşılan bazı çöktellerin çözünürlük eğrileri verilmiştir. Eğrilerin incelenmesi sonucunda, AgCl nin sıcak suda (100 °C) soğuk suya (25 °C) oranla yaklaşık on kat daha fazla çözüldüğü, buna karşılık BaSO_4 ün çözünürlüğünün 1,5 kat arttığı görülür. Bu durum, BaSO_4 çöktelisinin sıcak su ile yıkanabilmesine karşılık AgCl çöktelinin sıcak su ile yıkanamamasının nedenini açıklar.



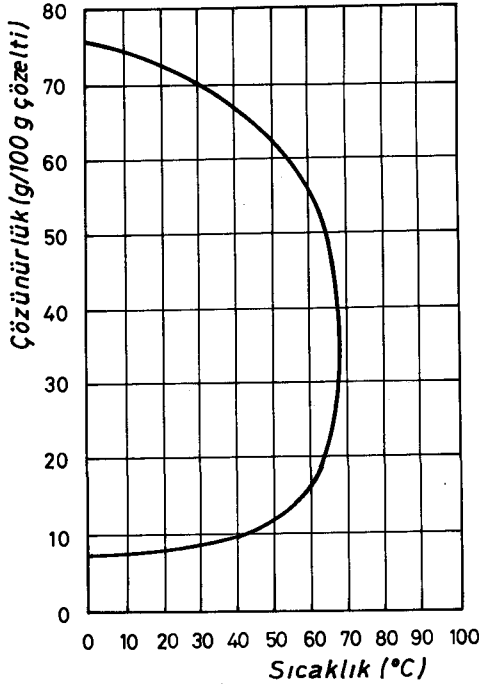
Şekil - 62 : Az çözünen bazı tuzların çözünürlüklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. (Blaedel ve Meloche, 162).

Bir maddenin iki çözücünün karışımındaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimine ilişkin çözünürlük eğrileri farklı biçimde gösterilir. Buna bir örnek olarak potasyum nitratın su - etanol karışımlarındaki çözünürlüğünün çözücü karışımının bileşimine ve sıcaklığa bağlı olarak değişimini verilebilir. (Şekil - 63). Çözünürlüğü gösteren bu tür eğrilere *çözünürlük izotermi* adı verilir.



Şekil - 63 : Potasyum nitrat için su - etanol karışımındaki çözünürlük izotermeleri.

Bazı maddeler için farklı çözünürlük eğrileri ile karşılaşılır. Bu tür eğrilere tipik bir örnek fenolün çözünme eğrisidir. (Şekil - 64). Bu eğrinin



Şekil - 64 : Fenol - su sisteminin çözünürlüğü.

alt bölümü fenolün sudaki ve üst bölümü de suyun fenoldeki çözünürlüğünü gösterir. 66 °C de fenol ve su birbiri ile karışırlar. Bu nedenle belirli bir çözünürlük ancak 66 °C nin altındaki sıcaklıklar için söz konusudur.

10.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

10.1. *Gümüş klorürün iki farklı sıcaklıktaki çözünürlükleri aşağıda verilmiştir:*

| Sıcaklık (°C) | Çözünürlük (mol/L) |
|---------------|-----------------------|
| 17,51 | $0,914 \cdot 10^{-5}$ |
| 34,12 | $1,911 \cdot 10^{-5}$ |

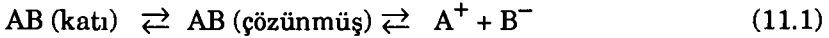
Bu sıcaklıklar arasında bir mol gümüş klorürün doymuş çözeltisinin elde edilmesi sırasında absorplanan ısıyı bulunuz.

(Yanıt: $\Delta H = 15750 \text{ cal / mol}$)

ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

11.1. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI KAVRAMI

Az çözünen fakat yüksek oranda iyonlaşan elektrolitlerin disosiyasyonuna ilişkin denge sabitine *çözünürlük çarpımı* adı verilir. Az çözünen bir AB tuzunu göz önüne alalım. Bu tuz sulu çözeltide,



dengesi uyarınca çözünerek iyonlaşacaktır. Çözeltide A^+ kationları ile B^- anyonlarının yanında AB iyon çiftleri de vardır. Çözünmüş olarak çözeltide bulunan AB iyon çiftleri hem çözünmemiş katı AB tuzu ile ve hem de çözeltideki A^+ ve B^- iyonları ile dengededir. Nernst orantılı dağılım yasasına göre, çözeltide bulunan AB iyon çiftlerinin çözünmemiş katı AB ile dengede bulunabilmesi için belirli ve sabit bir konsantrasyonda olması gerekir. Buna göre, çözünme dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygularsak,

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (11.2)$$

olur. Çözünmüş olarak bulunan AB iyon çiftlerinin konsantrasyonu sabit olduğundan,

$$K_s = K[AB] = [A^+][B^-] \quad (11.3)$$

yazılabilir. Burada K_s denge sabitine *çözünürlük çarpımı* veya *doygunluk çarpımı* adı verilir. Buna göre, çözünürlük çarpımı, doymuş bir tuz çözeltisinde bulunan iyonların konsantrasyonları çarpımıdır. Buradaki konsantrasyonlar *mol/L (iyon gram/L)* cinsindedir ve çözünürlük çarpımının birimi de mol/L nin çeşitli kuvvetleridir. Çözünürlük çarpımına ilişkin hesaplamalarda molar konsantrasyonların kullanılması yaygındır. Bununla birlikte, çözeltideki iyonların konsantrasyonları başka herhangi bir birim ile gösterilebilir. Literatürdeki K_s değerleri molar konsantrasyonlara göre verilmiştir. Çözünürlük çarpımının eksi logaritması pK_s olarak gösterilir :

$$pK_s = -\log K_s \quad (11.4)$$

Çözünürlük çarpımı kavramı çok çözünen kuvvetli elektrolitlerin veya çözeltide oldukça büyük oranda iyonlaşmamış biçimde bulunan $HgCl_2$ gibi bileşiklerin davranışlarını tanımlamada kullanılamaz.

A_aB_b genel formülü ile gösterilen az çözünen bir tuz için,



dengesi yazılabilir ve çözünürlük çarpımı ifadesi de,

$$K_s = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b \quad (11.6)$$

olur. Bu tuzun mol/L cinsinden çözünürlüğü,

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_s}{a^a \cdot b^b}} \text{ mol/L} \quad (11.7)$$

formülü ile bulunur. Örneğin, $Ca_3(PO_4)_2$ için $a = 3$ ve $b = 2$ dir.

Tuzların çözünürlüğü sıcaklık ile birlikte arttığından çözünürlük çarpımının değeri de sıcaklık ile birlikte büyür.

Bir çözeltideki iyonların konsantrasyonları çarpımı çözünürlük çarpımından küçük ise tuz doygunluğa kadar çözünmesini sürdürür. İyonların konsantrasyonları çarpımı çözünürlük çarpımına eşit ise çözelti doymuştur ve daha büyük ise çözelti aşırı doymuştur. Aşırı doy-

muş çözeltiler dengesiz olduklarından karıştırma veya çalkalama sonucu çözeltide bulunan madde fazlası katı durumda yani kristallenerek çözeltiden ayrılır. Buna göre, doymuş bir çözeltide iyonların birinin konsantrasyonu arttırılırsa, iyonların konsantrasyonları çarpımı çözünürlük çarpımından daha büyük olacağından yani çözünürlük çarpımı aşılacağından tuzun bir bölümü çökerek ayrılır. Bu olaya *ortak iyon etkisi* adı verilir. Doygunluğun aşılmasında etkin olan ayrı ayrı iyonların konsantrasyonları olmayıp bu konsantrasyonların çarpımıdır.

Çözünürlük çarpımının çeşitli bileşiklere uygulanışı (Çizelge – 47) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE – 47

Çeşitli bileşiklerin çözünme dengeleri ve çözünürlük çarpımları

| Madde | Çözünme dengesi | Çözünürlük çarpımı |
|---|--|--|
| AgCl | $AgCl (katı) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ | $K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,78.10^{-10} \text{ mol}^2/L^2$ |
| Cr(OH) ₃ | $Cr(OH)_3 (katı) \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^-$ | $K_s = [Cr^{3+}][OH^-]^3 = 6,3.10^{-31} \text{ mol}^4/L^4$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $Ag_2CrO_4 (katı) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ | $K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1,1.10^{-12} \text{ mol}^3/L^3$ |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | $Ca_3(PO_4)_2 (katı) \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$ | $K_s = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 2,0.10^{-29} \text{ mol}^5/L^5$ |
| A _m B _n | $A_mB_n (katı) \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$ | $K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ |

Çözeltide bulunan herhangi bir türün molar konsantrasyonu bu türün ortamdaki toplam konsantrasyonunu gösterir. Bu konsantrasyonlar üzerine az çözünen tuzun dışında ortamda bulunan başka maddelerin de katkısı vardır. Örneğin, bir K₂CrO₄ çözeltisi Ag₂CrO₄ ile doyurulursa ortamdaki CrO₄²⁻ iyonu konsantrasyonu iki farklı maddeden yani K₂CrO₄ ile Ag₂CrO₄ den kaynaklanan kromat iyonları konsantrasyonlarının toplamına eşittir. Ayrıca, eğer Ag₂CrO₄ bir HNO₃ çözeltisinde çözülmüşse kromat iyonlarının bir bölümü zayıf HCrO₄⁻ asidi biçiminde bağlanır ve bu biçimde bulunan kromat iyonlarının ortamdaki CrO₄²⁻ iyonlarının molar konsantrasyonu üzerine herhangi bir katkısı yoktur.

11.2. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI HESAPLARI

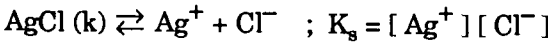
Çözünürlükten çözünürlük çarpımının bulunması

ÖRNEK : Gümüş klorürün 25°C deki çözünürlüğü $1,434 \cdot 10^{-4}$ g / 100 mL dir. Buradan gümüş klorürün çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm : Gümüş klorürün mol/L cinsinden çözünürlüğü,

$$S = \frac{1,434 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{(143,4 \text{ g/mol}) \cdot (0,1 \text{ L})} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

dir. Gümüş klorür için çözünme dengesi,



olarak yazılabilir. Buna göre, bir formül birimi AgCl den iyonlaşma sonucunda bir tane Ag^+ iyonu ve bir tane Cl^- iyonu oluştuğundan ve gümüş klorürün de kuvvetli bir elektrolit olarak sulu çözeltide bütünüyle iyonlarına ayrıştığı varsayıldığından,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

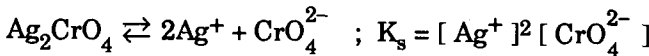
bulunur.

ÖRNEK : 25°C de 100 mL çözeltide 2,3 mg Ag_2CrO_4 çözünmüş olarak bulunduğu göre çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm : Önce gümüş kromatın mol/L cinsinden çözünürlüğünü bulalım :

$$S = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{(331,73 \text{ g/mol}) \cdot (0,1 \text{ L})} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Gümüş kromat için iyonlaşma dengesi,



dir. İyonlaşma sonucunda bir formül birimi Ag_2CrO_4 den iki tane Ag^+ iyonu ile bir tane CrO_4^{2-} iyonu oluştuğundan,

$$[\text{Ag}^+] = 2S = 2(6,9 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/L} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

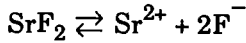
olur ve bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konularak,

$$K_s = (1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})^2 \cdot (6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) = 1,31 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

bulunur.

ÖRNEK : Belirli bir sıcaklıkta, SrF_2 nin çözünürlüğü $9,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dir. SrF_2 için bu sıcaklıktaki çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

Çözüm : SrF_2 için,



dengesi yazılabilir. İyonlaşma sonucunda bir formül birimi SrF_2 den bir tane Sr^{2+} ve iki tane F^- iyonu oluştuğundan,

$$[\text{Sr}^{2+}] = 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{F}^-] = 2 (9,25 \cdot 10^{-4}) = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

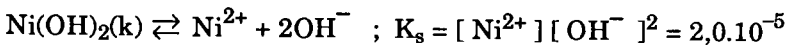
$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Sr}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = (9,25 \cdot 10^{-4}) (1,85 \cdot 10^{-3})^2 \\ &= 3,17 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3 \end{aligned}$$

bulunur.

Çözünürlük çarpımından çözünürlüğün bulunması

ÖRNEK : Nikel hidroksidin çözünürlük çarpımı $K_s = 2,0 \cdot 10^{-5}$ dir. Doymuş çözeltinin 200 mL sinde kaç mg Ni^{2+} çözünmüş olarak bulunabilir?

Çözüm : Nikel hidroksit için çözünme ve iyonlaşma dengesi,



dir. Nikel hidroksidin molar çözünürlüğü S mol/L ise, bir formül birimi Ni(OH)_2 den bir tane Ni^{2+} ve iki tane OH^- iyonu oluştuğundan $[\text{Ni}^{2+}] = S \text{ mol/L}$ ve $[\text{OH}^-] = 2S \text{ mol/L}$ olur. Bu değerler çözünürlük

çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s = (S)(2S) = 4S^3$$

olur ve buradan,

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

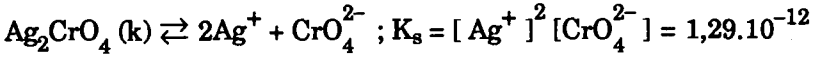
bulunur. Buna göre g/200 mL cinsinden çözünürlük,

$$S = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} = (1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}) \cdot \frac{200}{1000} \cdot (58,71 \text{ g/mol}) \cdot (1000) = 200,8 \text{ mg Ni}^{2+}/200 \text{ mL}$$

bulunur.

ÖRNEK : Gümüş kromatın 25°C deki çözünürlük çarpımı $1,29 \cdot 10^{-12}$ dir. (a) Gümüş kromatın saf sudaki molar çözünürlüğünü bulunuz ; (b) 250 mL doymuş çözeltide kaç mg Ag^+ çözülmüş olarak bulunur?

Çözüm : Gümüş kromat için çözünme ve iyonlaşma dengesi,



dir.

(a) Gümüş kromatın molar çözünürlüğü S mol/L ise, bir formül birimi Ag_2CrO_4 den bir tane CrO_4^{2-} ve iki tane Ag^+ iyonu olduğundan $[\text{Ag}^+] = 2S$ mol/L ve $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$ mol/L olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s = (2S)^2 (S) = 4S^3$$

olur ve buradan,

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,29 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

bulunur.

(b) Çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonu,

$$[\text{Ag}^+] = 2S = 2(6,9 \cdot 10^{-5}) = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

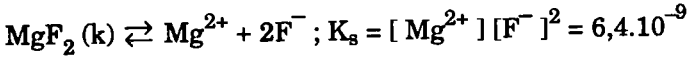
dir. 250 mL çözeltide bulunan mg cinsinden Ag^+ miktarı da,

$$(1,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}) \cdot (107,87 \text{ g/mol}) \cdot \left. \begin{array}{l} \frac{250}{1000} \\ \rightarrow \text{g/L} \end{array} \right\} \cdot 1000 = 3,72 \text{ mg/250 mL}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : MgF_2 için çözünürlük çarpımı $K_s = 6,4 \cdot 10^{-9}$ dur. Doymuş çözeltinin mL sinde kaç gram Mg^{2+} ve kaç gram F^- iyonu çözünmüş olarak bulunur?

Çözüm : Magnezyum fluorün için,



yazılabilir. MgF_2 nin molar çözünürlüğü S mol/L ise,

$$[Mg^{2+}] = S \text{ mol/L}$$

$$[F^-] = 2 S \text{ mol/L}$$

dir. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

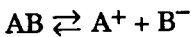
$$K_s = (S) (2S)^2 = 4 S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,4 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, doymuş çözeltinin 1 mL sinde, $(1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}) \cdot (24,32 \text{ g/mol}) / 1000 = 2,845 \cdot 10^{-5} \text{ g } Mg^{2+}$ iyonu ve $[F^-] = 2 S \text{ mol/L}$ olduğundan, $2 \cdot (1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}) \cdot (19,00 \text{ g/mol}) / 1000 = 4,445 \cdot 10^{-5} \text{ g } F^-$ iyonu vardır.

ÖRNEK : Çözünürlük çarpımları sayısal olarak eşit olan AB ve A_2C maddelerinin molar çözünürlükleri arasındaki ilişkiyi bulunuz.

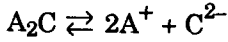
Çözüm : AB bileşiği için çözünme dengesi,



dür. Çözünürlüğü S mol/L ise denge durumunda $[A^+] = [B^-] = S \text{ mol/L}$ ve çözünürlük çarpımı,

$$K_s = [A^+] [B^-] = (S) (S) = S^2$$

olur. A_2C bileşiği için çözünme dengesi,



dir. Çözünürlüğü S' mol/L ise denge durumunda $[A^+] = 2S'$ mol/L, $[C^{2-}] = S'$ mol/L ve çözünürlük çarpımı,

$$K_s = [A^+]^2 [C^{2-}] = (2S')^2 \cdot (S') = 4S'^3$$

olur. Her iki maddenin çözünürlük çarpımları sayısal olarak eşit olduğundan,

$$S^2 = 4S'^3$$

bulunur.

11.3. ÇÖKME VE ÇÖKME KOŞULLARI

Çözünürlük çarpımı, iki çözeltinin birbiri ile karıştırılması durumunda bir çökeltinin oluşup oluşmayacağına önceden belirlenmesi amacıyla kullanılır. Bunun için, oluşması olanağı olan az çözünen tuzun (A_mB_n) iyonlarının konsantrasyonları çarpımı (iyon çarpımı ; Q) hesaplanır. Bu çarpım, $K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ çözünürlük çarpımı ifadesinin sağ yanıdır. Burada üç farklı durum ile karşılaşılabilir :

1. $Q < K_s$: İyon çarpımı çözünürlük çarpımından küçüktür ve çözelti doymamıştır. Bu nedenle çökelti oluşmaz ve oluşmuş bir çökelti varsa çözünür.

2. $Q > K_s$: İyon çarpımı çözünürlük çarpımından büyüktür ve çözelti aşırı doymuştur. Bu durumda bir çökelti oluşur ve önceden varolan bir çökelti ise çözünmez.

3. $Q = K_s$: İyon çarpımını çözünürlük çarpımına eşit olduğundan çözelti doymuştur yani dengededir. Bu denge karışımında bir çökelti oluşmaz ve önceden oluşmuş bir çökelti de çözünmez.

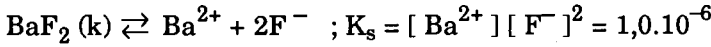
Akkali ve toprak alkali metallerinin hidroksitleri dışındaki metal hidroksitleri suda az çözünürler. Bir metal tuzu çözeltisinden metal hidroksidin çökebilmesi için ortamdaki OH^- iyonu konsantrasyonunun belirli bir değere ulaşması veya başka bir deyimle çözeltinin pH'ının belirli

bir değere ulaşması gereklidir. Bu nedenle metal hidroksitlerinin çökmeye başlaması ortamdaki metal iyonu konsantrasyonuna ve ortamın pH'ına bağlıdır.

ÖRNEK : *Baryum fluorürün çözünürlük çarpımı $K_s = 1,0 \cdot 10^{-6}$ dir. 0,001 mol/L Ba^{2+} içeren bir çözeltide çökmenin başladığı andaki F^- iyonu konsantrasyonu nedir?*

Çözüm : Bir çözeltiden az çözünen bir bileşiğin çökebilmesi için bu bileşiğe ilişkin iyonların konsantrasyonlarının çarpımının çözünürlük çarpımından büyük olması gerekir. İyon çarpımı çözünürlük çarpımından küçük kaldığı sürece bir çökme olayı olmaz. Tam çökmenin başladığı anda iyon çarpımı en az çözünürlük çarpımına eşit olmalıdır. Hesaplamalarda bu sınır durum göz önüne alınır.

Baryum fluorür için çözünme dengesi,



dır. Çökmenin başladığı andaki F^- iyonu konsantrasyonu çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$[F^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ba^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{0,001}} = 0,03162 \text{ mol/L}$$

olarak bulunur.

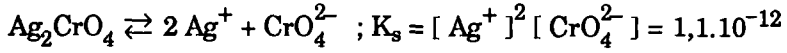
ÖRNEK : *200 mL $2,00 \cdot 10^{-3} M AgNO_3$ çözeltisine 1,00 mg Na_2CrO_4 katılıyor. Bir çökelti oluşur mu?*

Çözüm : Önce başlangıçtaki $[Ag^+]$ ve $[CrO_4^{2-}]$ konsantrasyonlarını bulalım :

$$[Ag^+] = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L (verilen değer)}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{(161,97 \text{ g/mol}) (0,200 \text{ L})} = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Oluşabilecek çökelti Ag_2CrO_4 olduğundan bunun için,



yazılabilir. Verilen koşullar için iyon çarpımı,

$$Q = (2,00 \cdot 10^{-3})^2 (3,09 \cdot 10^{-5}) = 1,24 \cdot 10^{-10}$$

dur. $Q > K_s$ olduğundan bir çökelti oluşur.

ÖRNEK : 1,0 g NaCl içeren 1 litre çözelti ile 2,0 g AgNO_3 içeren 3 litre çözelti karıştırıldığında AgCl çöker mi?

Çözüm : Karıştırma sonucunda çözeltinin toplam hacmi $1 + 3 = 4$ L olur. Bu durumda ortamdaki maddelerin başlangıç konsantrasyonları,

$$[\text{AgNO}_3] = [\text{Ag}^+] = \frac{2,0 \text{ g}}{(169,873 \text{ g/mol}) (4 \text{ L})} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = \frac{1,0 \text{ g}}{(58,443 \text{ g/mol}) (4 \text{ L})} = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

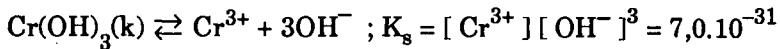
olarak bulunur. Çözeltideki iyonların konsantrasyonları çarpımı,

$$Q = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (2,94 \cdot 10^{-3}) \cdot (4,28 \cdot 10^{-3}) = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

dir. Bu değer gümüş klorürün çözünürlük çarpımı olan $K_s = 1,0 \cdot 10^{-10}$ dan büyük olduğundan AgCl çöker.

ÖRNEK : 0,005 mol/L CrCl_3 içeren bir çözeltide çökme hangi pH da başlar?

Çözüm : Göz önüne alınacak denge krom(III) hidroksidin çözünme dengesidir :



Çökmenin başladığı andaki OH^- iyonu konsantrasyonu çözünürlük çarpımı ifadesinden,

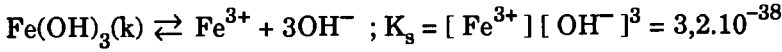
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Cr}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{7,0 \cdot 10^{-31}}{0,005}} = 5,19 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur. Buna göre, $\text{pOH} = 9,28$ ve $\text{pH} = 4,72$ olur.

ÖRNEK : 0,0100 M FeCl_3 ile 0,0100 M MgCl_2 içeren bir

çözeltiliye hacminde önemli bir değişmeye neden olmaksızın katı durumda NaOH katılıyor : (a) $Fe(OH)_3$ ün çökmeye başladığı andaki pH nedir? ; (b) $Mg(OH)_2$ nin çökmeye başladığı andaki pH nedir ? ; (c) $Mg(OH)_2$ çökmeye başlamadan hemen önce çözeltilide kalmış bulunan Fe^{3+} konsantrasyonu ne kadardır?

Çözüm : (a) $Fe(OH)_3$ için çözünme dengesi,

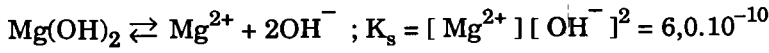


dir. Çökmenin başladığı andaki OH^- iyonu konsantrasyonu çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{0,0100}} = 1,47 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, $pOH = 11,83$ ve $pH = 2,17$ olur.

(b) $Mg(OH)_2$ için çözünme dengesi,



dur. Çökmenin başladığı andaki OH^- iyonu konsantrasyonu çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,0100}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, $pOH = 3,61$ ve $pH = 10,39$ olur.

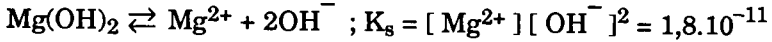
(c) Magnezyum hidroksidin çökmeye başladığı andaki OH^- iyonu konsantrasyonu $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dir. Bu değer demir(III) hidroksidin çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konularak çözeltilide bulunan Fe^{3+} konsantrasyonu,

$$[Fe^{3+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^3} = \frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{(2,45 \cdot 10^{-4})^3} = 2,176 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,200 M Mg^{2+} ile 0,200 M Mn^{2+} içeren bir çözeltiden Mg^{2+} iyonlarının çözeltide kalması ve $Mn(OH)_2$ nin tümünün çökmesi için pH ne olmalıdır?

Çözüm : Göz önüne alınacak denge $Mg(OH)_2$ nin çözünme dengesi-
dir :



0,200 M Mg^{2+} içeren bir çözeltiden $Mg(OH)_2$ nin çökmeye başladığı an-
daki OH^- iyonu konsantrasyonu ve buna karşılık olan pH değeri,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{0,200}} = 9,49 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

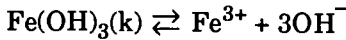
$$pOH = 5,02$$

$$pH = 14,00 - 5,02 = 8,98$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L Fe^{3+} içeren bir çözeltide $pH = 10$ olduğu
zaman çözünmüş olarak bulunan Fe^{3+} miktarını g/L cinsinden hesap-
layınız.

Çözüm : Göz önüne alınacak denge,



ve çözünürlük çarpımı da,

$$K_s = [Fe^{3+}] [OH^-]^3 = 6,0 \cdot 10^{-38}$$

dir. $pH = 10$ olduğuna göre, $pOH = 14 - pH = 14 - 10 = 4$ olur ve bura-
dan $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4}$ mol/L bulunur. Bu değeri çözünürlük
çarpımı ifadesinde yerine koyarsak,

$$\begin{aligned} [Fe^{3+}] &= \frac{6,0 \cdot 10^{-38}}{[OH^-]^3} = \frac{6,0 \cdot 10^{-38}}{(10^{-4})^3} \\ &= 6,0 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

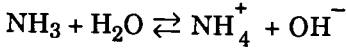
bulunur. g/L cinsinden çözünmüş olarak bulunan Fe^{3+} miktarı ise,

$$(6,0 \cdot 10^{-26} \text{ mol/L}) (55,85 \text{ g/mol}) = 3,351 \cdot 10^{-24} \text{ g/L}$$

dir.

ÖRNEK : 250 mL $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine 1,00 mL $0,0100 \text{ M}$ NH_3 çözeltisi katılıyor. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ çöker mi?

Çözüm : Önce başlangıçtaki Mn^{2+} ve OH^- konsantrasyonlarını bulalım. Bir zayıf baz olan NH_3 için,



iyonlaşma dengesini göz önüne alalım. İyonlaşmadan önceki NH_3 konsantrasyonu seyreltme bağıntısından,

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{(0,0100 \text{ mol/L}) (1 \text{ mL})}{251 \text{ mL}} = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

olarak bulunur. Denge durumunda, $X = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ ve $[\text{NH}_3] = (4,00 \cdot 10^{-5} - X)$ olduğundan,

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{X^2}{4,00 \cdot 10^{-5} - X} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

yazılır. Burada $4 \cdot 10^{-5}$ yanında X ihmal edilemeyeceğinden bir ikinci derece denklemi olarak çözülerek,

$$X = [\text{OH}^-] = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

bulunur.

Başlangıçtaki Mn^{2+} konsantrasyonu seyreltme bağıntısından,

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{(2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}) (250 \text{ mL})}{251 \text{ mL}} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur. Oluşabilecek çökelti $\text{Mn}(\text{OH})_2$ olduğundan bunun için

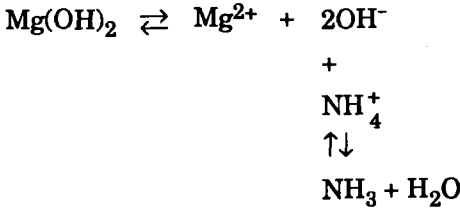
iyon çarpımı,

$$Q = [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (2,00 \cdot 10^{-4}) (1,91 \cdot 10^{-5})^2 = 7,29 \cdot 10^{-14}$$

dür. $K_s = 1,9 \cdot 10^{-13}$ olduğundan $Q < K_s$ dir ve bir çökelti oluşmaz.

ÖRNEK: 0,100 mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile 0,100 mol $\text{Mn}(\text{OH})_2$ içeren bir çökeltideki $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NH_4Cl içeren 500 mL 0,100 M NH_3 çözeltisi ile çözülmek isteniliyor. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nin tümünün çözünmesi ve $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nin çözünmemesi için NH_3 çözeltisine kaç gram NH_4Cl katılmalıdır?

Çözüm: Bu tür problemlerde hesaplamalar çözünürlüğü daha büyük olan bileşenin [burada $\text{Mg}(\text{OH})_2$] çözünürlük çarpımına göre yapılır. Burada iki denge söz konusudur: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nin çözünürlüğü (yatay denklem) ve NH_3 ün iyonlaşması (düşey denklem). Her iki denge için OH^- konsantrasyonu ortaktır.



Çözünürlük dengesinden,

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}$$

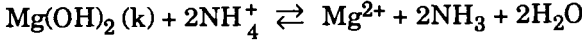
ve NH_3 ün iyonlaşma dengesinden,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{veya} \quad [\text{OH}^-]^2 = \frac{K^2[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$$

yazılabilir. Her iki eşitlik birleştirilirse,

$$\frac{K_s}{K^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{(1,76 \cdot 10^{-5})^2} = 0,0581$$

bulunur ve bu,



toplam çözünme dengesinin denge sabitidir.

Çökeltideki Mg(OH)_2 nin tümünün çözündüğü anda çözelti Mg(OH)_2 ile doyar ve $[\text{Mg}^{2+}] = 0,200 \text{ M}$ olur. Çözünme sırasında her bir Mg^{2+} iyonuna karşılık 2NH_3 olduğundan çözeltideki NH_3 konsantrasyonunu $0,400 \text{ mol/L}$ artar ve önceden de $0,100 \text{ mol/L}$ ortamda bulunduğundan toplam NH_3 konsantrasyonu $0,500 \text{ mol/L}$ olur. Bu değerler yerine konularak,

$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt{\frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{0,0581}} = \sqrt{\frac{(0,20)(0,50)^2}{0,0581}} = 0,93 \text{ mol/L}$$

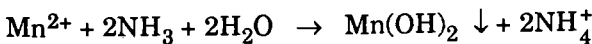
bulunur. Çökeltinin çözünmesi sırasında oluşan her Mg^{2+} iyonuna karşılık 2NH_4^+ iyonu harcanır. Oluşan Mg^{2+} iyonu konsantrasyonu $0,200 \text{ mol/L}$ olduğundan harcanan NH_4^+ konsantrasyonu $0,400 \text{ mol/L}$ dir ve bu konsantrasyon $1,14 \text{ mol/L}$ ye eklenmelidir. Buna göre, başlangıç çözeltisindeki NH_4^+ iyonu konsantrasyonu $0,93 + 0,40 = 1,33 \text{ mol/L}$ olmalıdır ve gerekli NH_4Cl miktarı,

$$(1,33 \text{ mol/L}) (0,500 \text{ L}) (53,49 \text{ g/mol}) = 35,57 \text{ g}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : $0,200 \text{ M Mg}^{2+}$ ile $0,200 \text{ M Mn}^{2+}$ içeren 500 mL çözeltide $1,00 \text{ M NH}_3$ bulunduğu zaman Mn^{2+} nin Mn(OH)_2 biçiminde çökmesi ve Mg^{2+} nin çözeltide kalması için ortama kaç gram NH_4Cl katılmalıdır?

Çözüm : Bu problem bir öncekine benzemekle birlikte burada NH_3 konsantrasyonunun Mn(OH)_2 in çökmesi sonucunda azalması söz konusudur:



$0,200 \text{ mol/L Mn}^{2+}$ nin çökmesi sırasında $0,400 \text{ mol/L NH}_3$ harcanır ve $[\text{NH}_3] = 1,000 - 0,400 = 0,600 \text{ M}$ olur. Buna karşılık $[\text{NH}_4^+] = 0,400 \text{ mol/L}$ olacak biçimde artar.

$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt{\frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{0,0581}} = \sqrt{\frac{(0,20)(0,60)^2}{0,0581}} = 1,113 \text{ mol/L}$$

bulunur. Eğer NH_4^+ iyonunun son konsantrasyonu 1,113 mol/L olursa Mg^{2+} çökmeden kalır. NH_4^+ iyonlarının 0,400 mol/L lik bölümü reaksiyon sırasında olduğundan başlangıçta çözeltide $1,113 - 0,400 = 0,713$ mol/L NH_4^+ iyonu bulunmalıdır. Buna göre, çözeltiliye katılması gereken NH_4Cl miktarı,

$$(0,713 \text{ mol/L}) (0,500 \text{ L}) (53,49 \text{ g/mol}) = 19,069 \text{ g}$$

dır.

Fraksiyonlu çöktürme

Bir çöktürme aracı, bununla çökelti verebilecek iyonlar içeren bir çözeltiliye katıldığı zaman çözünürlüğü en az olan önce çöker. İkinci iyonun çökmeye başladığı nokta çözünürlük çarpımlarının oranından hesaplanabilir.

ÖRNEK : *0,1 mol/L Ba^{2+} ve 0,1 mol/L Pb^{2+} içeren bir çözeltiliye yavaş yavaş Na_2CO_3 çözeltisi katılıyor. İkinci katyon çökmeye başladığı anda çözeltinin 400 mL sinde ilk çöken katyondan kaç mg çözülmüş olarak bulunur?*

Çözüm : Önce çözünürlük çarpımı daha küçük olan PbCO_3 çöker ve daha sonra BaCO_3 çökmeye başlar. İki çözünürlük çarpımı arasındaki oran,

$$\frac{K_s(\text{PbCO}_3)}{K_s(\text{BaCO}_3)} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-9}}$$

dur. Böylece her iki çökeltinin bulunduğu durumda,

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1,47 \cdot 10^{-5}$$

oranı vardır. Bu oran kurulduğu zaman iki çökelti birlikte çökmeye başlar. Yani bu nokta BaCO_3 in çökmeye başladığı noktadır. $[\text{Ba}^{2+}] =$

0,1 mol/L değerini burada yerine koyarsak,

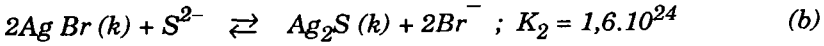
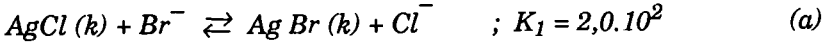
$$\frac{[Pb^{2+}]}{0,1 \text{ mol/L}} = 1,47 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan $[Pb^{2+}] = 1,47 \cdot 10^{-6}$ mol/L bulunur. Bu noktada iki katyon hemen hemen tümüyle birbirinden ayrılabilir. Çözeltinin 400 mL sinde :

$$(1,47 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}) \cdot (207,19 \text{ g/mol}) \cdot (0,400 \text{ L}) = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,122 \text{ mg Pb}^{2+}$$

çözünmüş olarak kalır.

ÖRNEK : *AgCl nin çözünürlük çarpımı $1,78 \cdot 10^{-10}$ ve*



dür. Bu bilgilerden yararlanarak Ag_2S nin çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm : Çözünürlük çarpımından,

$$K_s = [Ag^{+}] [Cl^{-}] = 1,0 \cdot 10^{-10} \quad (c)$$

(a) dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygulayarak,

$$K_1 = \frac{[Cl^{-}]}{[Br^{-}]} = 2,0 \cdot 10^2 \quad (d)$$

ve (b) dengesine kütlelerin etkimesi yasasını uygulayarak,

$$K_2 = \frac{[Br^{-}]^2}{[S^{2-}]} = 1,6 \cdot 10^{24} \quad (e)$$

yazılabilir. (c) nin karesini alıp, sırasıyla (d) nin karesi ve (e) ile bölersek,

$$[Ag^{+}]^2 [Cl^{-}]^2 + \frac{[Cl^{-}]^2}{[Br^{-}]^2} + \frac{[Br^{-}]^2}{[S^{2-}]} = \frac{K_s^2}{K_1^2 \cdot K_2}$$

olur ve buradan,

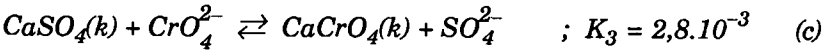
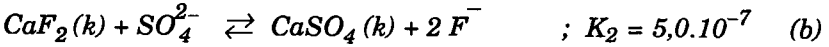
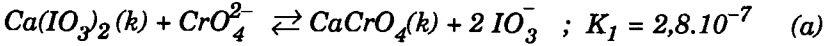
$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = \frac{K_s^2}{K_1 \cdot K_2} =$$

bulunur. Sabitlerin değerlerini burada yerine koyarsak,

$$\begin{aligned} K_s(\text{Ag}_2\text{S}) &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = \frac{K_s^2}{K_1 \cdot K_2} = \frac{(1,78 \cdot 10^{-10})^2}{(2,0 \cdot 10^2)^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{24})} \\ &= 4,95 \cdot 10^{-49} \text{ mol}^3 / \text{L}^3 \end{aligned}$$

bulunur.

ÖRNEK : CaF_2 nin çözünürlük çarpımı $4,0 \cdot 10^{-11}$ dir.



dengeleri veriliyor. Bu bilgilerden yararlanarak $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ nin çözünürlük çarpımını bulunuz.

Çözüm : Çözünürlük çarpımından,

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 4,0 \cdot 10^{-11} \quad (d)$$

ve yukarda verilen dengelere kütlelerin etkimesi yasasını uygula-yarak :

$$K_1 = \frac{[\text{IO}_3^-]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 2,8 \cdot 10^{-7} \quad (e)$$

$$K_2 = \frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-7} \quad (f)$$

$$K_3 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = 2,8 \cdot 10^{-3} \quad (g)$$

yazılabilir. (d) ve (e) birbiri ile çarpılıp, (f) ve (g) ile sırayla bölünürse,

$$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 \cdot \frac{[IO_3^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} + \frac{[F^-]^2}{[SO_4^{2-}]} + \frac{[SO_4^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{K_s \cdot K_1}{K_2 \cdot K_3}$$

olur ve buradan,

$$[Ca^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = \frac{K_s \cdot K_1}{K_2 \cdot K_3}$$

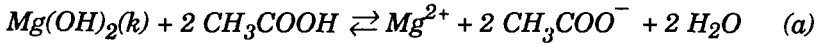
bulunur. Burada sabitlerin değerlerini yerine koyarsak,

$$K_s [Ca(IO_3)_2] = [Ca^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = \frac{(4,0 \cdot 10^{-11}) \cdot (2,8 \cdot 10^{-7})}{(5,0 \cdot 10^{-7}) \cdot (2,8 \cdot 10^{-3})}$$

$$= 8,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 / \text{L}^3$$

bulunur.

ÖRNEK : İyonlaşma sabitleri ve çözünürlük çarpımları yardımıyla aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız :



Çözüm : Verilen reaksiyona kütlelerin etkimesi yasasını uygularsak,

$$K = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [CH_3COO^-]^2}{[CH_3COO]^2} \quad (b)$$

olur. Verilen reaksiyonu aşağıdaki dengelerin bir toplamı olarak düşünebiliriz :



$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 6,0 \cdot 10^{-10} \quad (d)$$



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (f)$$



$$K_{\text{su}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (\text{h})$$

(d) yi (f) nin karesi ile çarpıp ve (h) nın karesine bölersek,

$$\frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}]^2} = \frac{K_{\text{s}} \cdot K_{\text{a}}^2}{K_{\text{su}}^2}$$

olur. Verilen değerler yerine konularak denge sabiti,

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} = \frac{K_{\text{s}} \cdot K_{\text{a}}^2}{K_{\text{su}}^2} \\ &= \frac{(6,0 \cdot 10^{-10}) \cdot (1,74 \cdot 10^{-5})^2}{(1,0 \cdot 10^{-14})^2} = 1,82 \cdot 10^9 \end{aligned}$$

olarak bulunur.

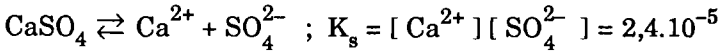
11.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÜZERİNE ORTAK İYON ETKİSİ

Az çözünen bir maddenin çözeltisine bu madde ile ortak iyonu (anyon veya katyon) bulunan başka bir tuz katılırsa, ortak iyon genellikle çözünürlüğü azaltıcı yönde etki eder. Bu olaya *ortak iyon etkisi* adı verilir. Bununla birlikte, ortak iyonun az çözünen madde ile kompleks oluşturması durumunda çözünürlük azalacak yerde artar. Ayrıca, ortam ortak iyonun çok aşırısının katılması iyonik kuvveti artırır ve bu da çözünürlüğü arttırıcı yönde etki eder. Çözünürlük çarpımı, çözünen madde için çözünürlükten daha temel bir özelliktir. Bir maddenin çözünürlüğü belirli bir sıcaklık ve belirli bir çözücü için bile çok değişken bir özelliktir. Çözeltide bulunan ortak iyonlardan ve çözeltinin iyonik kuvvetinden büyük oranda etkilenir. Buna karşılık K_{s} , ortak veya reaktif iyonların konsantrasyonlarından yaklaşık olarak bağımsızdır ve çözünürlüğün ortak veya reaktif iyonların konsantrasyonlarına nasıl

bağlı olduğunun hesaplanmasında geniş oranda kullanılır. Ortak iyonların çözünürlük üzerine olan etkisi aşağıdaki örneklerde açıklanmıştır.

ÖRNEK : Kalsiyum sülfatın çözünürlük çarpımı $K_s = 2,4 \cdot 10^{-5}$ dir. Kalsiyum sülfatın 1,2 M Na_2SO_4 çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

Çözüm : Kalsiyum sülfat için çözünürlük dengesi,



dir. Le Chatelier ilkesine göre, ortama Ca^{2+} veya SO_4^{2-} iyonları katılacak olursa denge sol yanın lehine döner ve bunun sonucu olarak kalsiyum sülfatın çözünürlüğü azalır. Genellikle, bir kompleks iyonun oluşmadığı durumlarda katyonun katılması çözünürlüğü azaltacak yönde etki eder.

Na_2SO_4 içeren çözeltide $CaSO_4$ ün çözünürlüğü S mol/L ise, çözeltideki Ca^{2+} iyonlarının tümü $CaSO_4$ dan kaynaklandığından, $[Ca^{2+}] = S$ mol/L olur. Buna karşılık, ortamdaki sülfat iyonlarının bir bölümü $CaSO_4$ dan ve bir bölümü de Na_2SO_4 dan kaynaklanmaktadır. Buna göre, $[SO_4^{2-}] = (S + [Na_2SO_4]) = (S + 1,2)$ mol/L $\cong 1,2$ mol/L olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

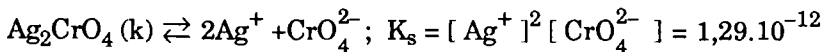
$$K_s = (S) (1,2) = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan $S = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L bulunur. Buna göre g/L cinsinden çözünürlük, $(2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}) \cdot (136,15 \text{ g/mol}) = 2,723 \cdot 10^{-3}$ g/L olur.

Kalsiyum sülfatın saf sudaki çözünürlüğü X mol/L ise, çözünürlük çarpımı ifadesinden, $(X) \cdot (X) = 2,4 \cdot 10^{-5}$ ve $X = 4,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L bulunur. Buna göre, kalsiyum sülfatın çözünürlüğü ortak iyon etkisi nedeniyle yaklaşık 200 kez azalmıştır.

ÖRNEK : 25°C de Ag_2CrO_4 ile doymuş 0,100 M K_2CrO_4 çözeltisinin 250 mL sinde kaç mg Ag^+ çözünmüş olarak bulunur?

Çözüm : Ag_2CrO_4 ün çözünürlük dengesi,



dir. Çözeltide bulunan Ag^+ iyonları yalnız Ag_2CrO_4 den ve CrO_4^{2-} iyonları da Ag_2CrO_4 ve K_2CrO_4 den kaynaklanmaktadır. Buna göre, gümüş kromatın bu koşullardaki çözünürlüğü X mol/L ise,

$$[\text{Ag}^+] = X \text{ mol/L}$$

$$\text{ve } [\text{CrO}_4^{2-}] = \left(0,100 + \frac{X}{2} \right) \text{ mol/L} \cong 0,100 \text{ mol/L}$$

\downarrow
 \downarrow Ag_2CrO_4 den gelen
 \downarrow K_2CrO_4 den gelen

olur. Gümüş kromatın çözünürlüğü az olduğundan, Ag_2CrO_4 den gelen kromat konsantrasyonu K_2CrO_4 den gelen kromat konsantrasyonu yanında, yani $X/2$ terimi 0,100 yanında, ihmal edilebilir. Bu değerleri çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine koyarsak,

$$(X)^2 \cdot (0,100) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

olur ve buradan $X = 3,59 \cdot 10^{-6}$ mol/L bulunur. Buna göre, 250 mL çözeltideki Ag^+ miktarı,

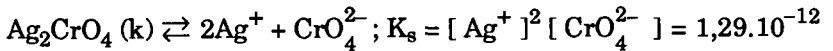
$$(3,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}) \cdot \left[\frac{250}{1000} \cdot (107,87 \text{ g/mol}) \cdot (1000) \right] = 0,097 \text{ mg Ag}^+ / 250 \text{ mL}$$

\downarrow g $\text{Ag}^+ / 250 \text{ mL}$
 \downarrow mol $\text{Ag}^+ / 250 \text{ mL}$
 \downarrow mol Ag^+ / L

olarak bulunur.

ÖRNEK : Gümüş kromatın 0,00030 M K_2CrO_4 çözeltisinde 25°C deki çözünürlüğünü hesaplayınız.

Çözüm : Ag_2CrO_4 için çözünürlük dengesi,



dir. Gümüş kromatın 0,00030 M K_2CrO_4 çözeltisindeki çözünürlüğü X mol/L ise, bu koşullarda, $[\text{Ag}^+] = 2X$ mol/L ve $[\text{CrO}_4^{2-}] = (X + 0,00030)$ mol/L olur. Bu değerleri çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine koyarsak,

$$(2X)^2 (X + 0,00030) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

olur. Bu denklemde, gümüş kromattan kaynaklanan kromat konsantrasyonunu 0,00030 yanında küçük olduğunu varsayarak ihmal edersek,

$$(2X)^2 (0,00030) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

olur ve buradan $X = 0,33 \cdot 10^{-4}$ M bulunur. Bu sonuç iyi bir sonuç değildir ve X değeri 0,00030 dan çok küçük olmadığından bir ilk yaklaşım olarak alınabilir. İkinci bir yaklaşım olarak,

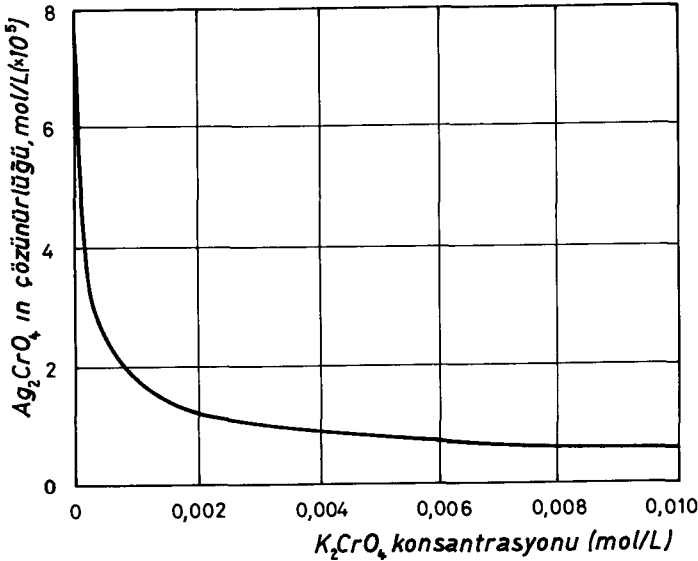
$$(X + 0,00030) = 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,00030 = 0,000333$$

alınıp bu değer çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konularak,

$$(2X_2)^2 (0,000333) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

ve buradan $X_2 = 0,31 \cdot 10^{-4}$ mol/L bulunur. Üçüncü ve daha sonraki yaklaşımlarda da X için $0,31 \cdot 10^{-4}$ mol/L değeri elde edilir.

Yukardaki iki örnekte izlenen yollarla gümüş kromatın çeşitli konsantrasyonlardaki potasyum kromat çözeltilerindeki çözünürlükleri hesaplanmış ve sonuçlar (Şekil - 65) de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil - 65 : Gümüş kromatın çözünürlüğü üzerine potasyum kromatın etkisi (25°C).

Bu grafiğin incelenmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir :

1. Belirli bir noktadan sonra oldukça büyük miktarlarda K_2CrO_4 katılması Ag_2CrO_4 ün çözünürlüğünü önemli oranda azaltmaz.

2. Ortak iyonun ne kadar aşırısı katılırsa katılsın çökme hiç bir zaman mutlak olarak tamamlanmaz.

Kantitatif analizde, çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilen maddenin çözeltide kalan miktarının işlemin kabul edilebilir hatasından daha düşük düzeyde bir hataya neden olacak kadar olması durumunda çökme "tamamlanmış" olarak kabul edilir. Örneğin, bir çökeltinin miktarı 1 g ise ve kabul edilebilir hata da % 0,1 ise, bu maddenin bir miligramın binde birkaçı miktarında çöktürmenin yapıldığı ana çözeltide kalması veya yıkama sularında çözünmüş olması ihmal edilebilir.

ÖRNEK : 50,0 mL 0,100 M $AgNO_3$ çözeltisi ile 25,0 mL 0,156 M K_2CrO_4 çözeltisi birbirine karıştırılıyor. Denge durumunda çözeltinin bileşimini, çöken Ag_2CrO_4 miktarını ve çözeltide kalan gümüş yüzdesini bulunuz.

Çözüm : Karıştırmadan sonra çözeltinin toplam hacmi 50,0 + 25,0 = 75,0 mL olur. Karıştırmadan sonra fakat çökme reaksiyonundan önce ortamdaki mol sayıları,

$$AgNO_3 \text{ mol sayısı} = 0,100 \cdot \frac{50,0}{1000} = 0,00500$$

$$K_2CrO_4 \text{ mol sayısı} = 0,156 \cdot \frac{25,0}{1000} = 0,00390$$

dır. Burada bir K_2CrO_4 aşırısı olduğundan bir ilk yaklaşımla Ag^+ nın çökmesinin tam olduğu varsayılabilir. Bir mol Ag^+ dan 1/2 mol Ag_2CrO_4 çökeltisi oluştuğundan,

$$\text{Çöken } Ag_2CrO_4 \text{ mol sayısı} = 1/2 \cdot 0,00500 = 0,00250$$

$$\text{Çöken } Ag_2CrO_4 \text{ gram miktarı} = (0,00250) \cdot (331,73) = 0,83 \text{ g}$$

olur. Çözeltide kalan K_2CrO_4 mol sayısı = 0,00390 - 0,00250 = 0,00140 dir. Toplam hacim 75,0 mL olduğundan K_2CrO_4 konsantrasyonu,

$$0,00140 \cdot \frac{1000}{75,0} = 0,0187 \text{ mol/L}$$

olarak bulunur. Bu ilk yaklaşım sadece reaksiyondan sonra çözeltinin bileşiminin bulunması amacıyla yapılmıştır. Gerçekte, Ag_2CrO_4 ün az da olsa çözünmesi nedeniyle çözeltide bir miktar Ag^+ iyonu bulunur. Denge durumunda,

$$[\text{Ag}^+] = X \text{ mol/L}$$

ve $[\text{CrO}_4^{2-}] = \left(\frac{X}{2} + 0,0187\right) \text{ mol/L}$

olur. Bu değerler gümüş kromatın çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (X)^2 \left(\frac{X}{2} + 0,0187\right) = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

olur ve buradan $X = [\text{Ag}^+] = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ bulunur. Buna göre, denge durumunda,

$$\text{Çöken } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ mol sayısı} = 0,00250 - \frac{1}{2} \left(8,3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{75,0}{1000}\right) \cong 0,00250$$

$$[\text{Ag}^+] = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,0187 + \frac{1}{2} \left(8,3 \cdot 10^{-6}\right) \cong 0,0187 \text{ mol/L}$$

$$[\text{K}^+] = 2 \cdot 0,156 \cdot \frac{25,0}{75,0} = 0,104 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,100 \cdot \frac{50,0}{75,0} = 0,067 \text{ mol/L}$$

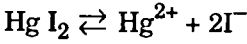
olur. Çözeltide kalan toplam gümüş yüzdesi,

$$8,3 \cdot 10^{-6} \left[\cdot \frac{75}{1000} \right] \left[\cdot \frac{100}{0,00500} \right] = \% 0,0125$$

\downarrow Başlangıçta varolan toplam Ag^+ mol sayısı
 \rightarrow mol $\text{Ag}^+/75 \text{ mL}$
 \rightarrow mol Ag^+/L

ÖRNEK : Cıva(II) iyodürün 0,001 M HgCl_2 çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

Çözüm : HgI_2 için iyonlaşma dengesi,



ve çözünürlük çarpımı ifadesi de,

$$K_s = [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 4,0 \cdot 10^{-29}$$

dur. Denge durumunda ortamdaki konsantrasyonlar,

$$[\text{Hg}^{2+}] = (S + 0,001) \cong 0,001 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 2S \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konularak,

$$K_s = (0,001) (2S) = 4,0 \cdot 10^{-29}$$

$$S = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-29}}{4(0,001)}} = 1,0 \cdot 10^{-19}$$

$$= (1,0 \cdot 10^{-13}) (454,40) = 4,544 \cdot 10^{-11} \text{ g/L}$$

bulunur.

11.5. KANTİTATİF ANALİZDE ÇÖZÜNÜRLÜK KAYIPLARI

Kantitatif analizde ve özellikle gravimetrik tayinlerde temel amaç çözünürlük kayıplarının ihmal edilebilir bir düzeye indirilmesidir. Göz önüne alınan çökeltinin ana çözelti ve yıkama çözeltilerindeki çözünürlük kayıpları çözünürlük çarpımından hesaplanabilir. Buradan hesaplanan çözünürlük kayıpları, yıkama çözeltilisinin doymuş duruma geçecek kadar bir süre çökelti ile temasta kalmaması koşuluyla, maksimum kayıplar olarak güvenle alınabilir. Bununla birlikte, bütün durumlarda nötral elektrolit etkisi nedeniyle bu yolla hesaplanan çözünürlük kayıpları sadece kaba bir yaklaşım olarak alınabilir. Çöktürme işlemleri sırasında hata düzeyini düşük tutmak, girişimleri gidermek ve çökmenin olanak oranında tam olmasını yani tayin edilen maddenin yüksek oranda kazanılmasını sağlamak için çöktürme koşulları özenle ve dikkatle seçilmelidir. Böyle bir yöntemin ortaya konulmasında

çözünürlük çarpımı ve öteki denge sabitlerini kapsayan hesaplamalardan geniş oranda yararlanılır.

Uygulamada çöktürme işlemlerinde çözünürlük kayıplarının azaltılması için aşağıdaki yollara başvurulur:

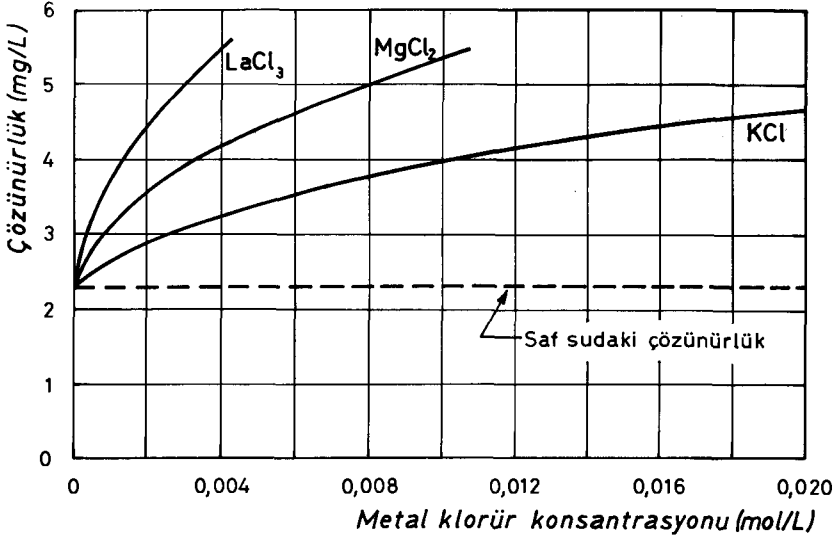
1. En etkin yol olarak eğer olanak varsa ana çözeltide ve yıkama çözeltisinde ortak iyon etkisinden yararlanılır.
2. Minimum miktarda yıkama çözeltisi kullanılır.
3. Yıkama işlemleri zorunluluk olmadıkça soğuk yıkama çözeltileri kullanılarak yapılır.
4. Yıkama çözeltisine örneğin alkol gibi su ile karışan bir organik çözücü katılarak çözünürlük azaltılır.
5. Çöken maddenin aşırı doymuş çözelti verme eğilimi varsa çökmenin tamamlanmasına yetecek bir süre beklenmelidir.

11.6. ÇÖZÜNÜRLÜK ÜZERİNE İYONİK KUVVETİN ETKİSİ

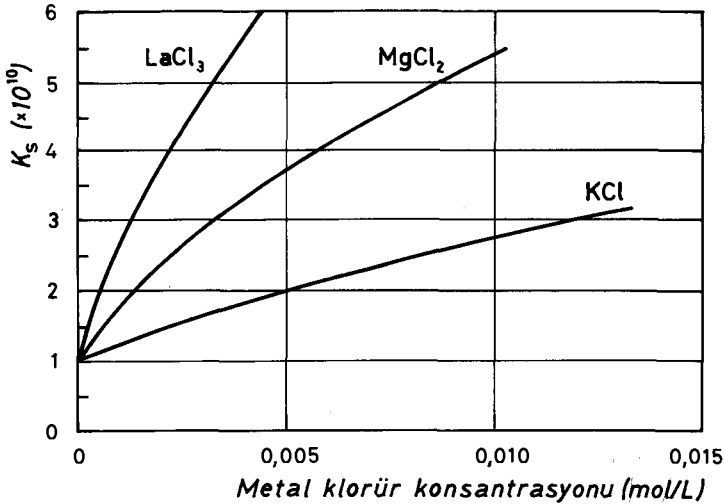
Çözünürlük çarpımına ilişkin olarak daha önceki hesaplamalarda çözünürlük çarpımının (K_s) ortamda bulunan öteki elektrolitlerin konsantrasyonundan bağımsız olduğu varsayılmıştı. Bu durum sadece yaklaşık olarak doğrudur. Aşağıda (Şekil – 66) da çeşitli elektrolitlerin varlığında $BaSO_4$ için çözünürlük eğrileri verilmiştir. Ortak veya reaktif iyon içermeyen bir inert elektrolitin konsantrasyonunun artışı sonucunda az çözünen tuzun (örneğin $BaSO_4$) çözünürlüğünün artışına *inert elektrolit etkisi* adı verilir. Bu etki grafikten görüldüğü gibi, elektrolitin iyonlarının yükünün büyümesi ile birlikte artar. İnert elektrolit etkisi düşük inert elektrolit konsantrasyonları için bile çözünürlüğü bir kaç katına çıkartacak oranda büyüktür. Bu etkiye bağlı olan çözünürlük artışı daha önce verilen çözünürlük çarpımı tanımından belirlenemez. Çözünürlük çarpımının tanımına göre $BaSO_4$ ın çözünürlüğü sabit kalmalı ve grafikteki yatay noktalı çizgiyi izlemelidir.

$BaSO_4$ için çözünürlük eğrileri yardımıyla aşağıdaki örnekte olduğu gibi K_s değerleri hesaplanabilir. Bu değerler (Şekil – 67) de grafik

olarak gösterilmiştir. Bu grafiğin incelenmesinden K_s nin sabit olmadığı ve inert elektrolit konsantrasyonu ile birlikte arttığı görülmektedir. Buna göre, daha önce yapıldığı biçimde çözünürlük çarpımından giderek çözünürlüklerin hesaplanması durumunda inert elektrolit etkisine bağlı olarak seyreltik çözeltilerde bile ve özellikle yükleri büyük olan iyonların



Şekil - 66 : Baryum sülfatın 25°C de çeşitli elektrolitlerdeki çözünürlüğü.



Şekil - 67 : Baryum sülfatın çeşitli elektrolitlerdeki çözünürlük çarpımı.

varlığı söz konusu olduğunda oldukça büyük boyutlarda hata içeren sonuçlar elde edilir. Çözünürlük ve buna bağlı olarak K_s değerlerinde ortaya çıkan artış kısmen çözeltideki inert elektrolitin iyonları ile katının kristal örgüsündeki iyonlar arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanır.

ÖRNEK : *Baryum sülfatın 0,0110 M KCl çözeltisindeki çözünürlüğünden yararlanara çözünürlük çarpımını hesaplayınız.*

Çözüm : Baryum sülfatın bu koşullardaki çözünürlüğü grafikten 0,0040 mg/l olarak bulunur. Buna göre, mol/L cinsinden çözünürlük, $(0,0040 \text{ mol/l}) / (233,40 \text{ g/mol}) = 1,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ bulunur. Bu değer çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konularak,

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1,71 \cdot 10^{-5}) (1,71 \cdot 10^{-5}) = 2,9 \cdot 10^{-10}$$

bulunur. Bu değer, K_s nin saf sudaki değerinden yaklaşık üç kez daha büyüktür.

Gerçek çözünürlük çarpımı

Daha önce konsantrasyonlara göre tanımlanan denge sabitlerine konsantrasyon denge sabiti ve aktifliklere göre tanımlanan denge sabitlerine de gerçek denge sabiti veya termodinamik denge sabiti adının verildiğini görmüştük. Çözünürlük çarpımı sabiti de bir denge sabiti olduğundan, BaSO_4 için,

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{Konsantrasyon sabiti}) \quad (11.8)$$

$$K_s^\circ = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{Aktiflik sabiti}) \quad (11.9)$$

Aktifliklere göre ifade edilen K_s° tam anlamıyla sabittir ve inert elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Bir (i) iyon türü için bunun aktifliği (a_i) konsantrasyonu (c_i) ile aktiflik katsayısının (f_i) çarpımına eşit olduğundan,

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (11.10)$$

dir. Buna göre (11.9) bağıntısı,

$$K_s^\circ = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (11.11)$$

biçiminde yazılabilir. (11.8) ve (11.11) bağıntılarından,

$$K_s = \frac{K_s^\circ}{f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (11.12)$$

elde edilir. Benzer yoldan genel olarak A_nB_m formülündeki bir tuz için,

$$K_s^\circ = (f_{A^{m+}})^n [A^{m+}]^n (f_{B^{n-}})^m [B^{n-}]^m \quad (11.13)$$

$$K_s = \frac{K_s^\circ}{(f_{A^{m+}})^n (f_{B^{n-}})^m} \quad (11.14)$$

bağıntıları elde edilir. K_s° değerinin gerçek bir sabit olmasına karşılık K_s değerinin elektrolit konsantrasyonunun artması ile birlikte artması, elektrolit konsantrasyonunun yani ortamın iyonik kuvvetinin artması sonucunda aktiflik katsayılarının azalmasından kaynaklanır. Aktiflik katsayılarının azalması sonucunda (11.12) ve (11.14) bağıntılarının paydaları küçüleceğinden K_s nin değeri büyür. Artan inert elektrolit konsantrasyonu ile birlikte aktiflik katsayılarının azalması iyonların etkin konsantrasyonlarında bir azalma olarak alınabilir. Az çözünen madde- nin bir iyonu bir zaman bölümü için yeterli sayıda karşıt yüklü iyonlar ile sarılır ve böylece davranışı nötral bir molekül gibi olur. Aktiflik kat- sayıları göz önüne alınarak yapılan çözünürlük çarpımı hesapları kon- santrasyonlar kullanılarak yapılanlara oranla çok daha doğru sonuçlar verir.

ÖRNEK : BaSO_4 için $K_s^\circ = 1,00 \cdot 10^{-10}$ dur. Baryum sülfatın 0,015 M KCl çözeltisindeki çözünürlüğünü, (a) aktiflik etkilerini göz önüne almadan ; (b) aktiflik katsayılarını kullanarak hesaplayınız ve (c) sonuçları (Şekil - 67) de verilen deneysel değerler ile karşılaştırınız.

Çözüm : (a) Baryum sülfatın molar çözünürlüğü S mol/L olarak alınır, denge durumunda S mol/L olur ve bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s^\circ = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (S) (S) = 1,00 \cdot 10^{-10}$$

olur ve buradan,

$$S = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 2,33 \text{ mg/L BaSO}_4$$

olarak bulunur.

(b) Çözeltinin iyonik kuvveti,

$$I = 1/2 (0,015 \cdot 1^2 + 0,015 \cdot 1^2) = 0,015$$

dir. İyonik kuvvetin hesaplanmasında konsantrasyonunun çok küçük nedeniyle baryum sülfatın iyonik kuvvete olan katkısı ihmal edilmiştir. Sonucun bulunmasından sonra bu yaklaşımın denetlenmesi gereklidir.) Bu iyonik kuvvete karşılık olan aktiflik katsayıları $f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,63$ ve $f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,62$ olarak bulunur. Baryum sülfatın molar çözünürlüğü S' mol/L ise denge durumunda $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S'$ mol/L dir. Bu değerler aktifliklere göre yazılan çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$K_s^\circ = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (0,63)(S')(0,62)(S') = 1,00 \cdot 10^{-10}$$

olur ve buradan,

$$S' = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 3,74 \text{ mg/L}$$

olarak bulunur.

(c) Bulunan S' değeri S değerine oranla deneysel değer olan 4,3 mg/L ile çok daha iyi bir uyum içindedir. Yükleri daha büyük olan iyonlar için aradaki fark daha da artar.

11.7. ÇÖZÜNÜRLÜK ÜZERİNE KOMPLEKS OLUŞUMUNUN ETKİSİ

Az çözünür tuz ile çözünür bir kompleks oluşturan bir iyonun varlığında çözünürlük kompleks oluşumuna bağlı olarak artar. Bazı durumlarda, ortak iyon etkisi yoluyla çözünürlüğü azaltmak amacıyla ortama katılan bir iyon belirli bir konsantrasyondan sonra kompleks oluşturmaya başlayarak çözünürlüğün artmasına neden olur. Örneğin, gümüş klorürün çözünürlüğünü azaltmak için ortama katılan klorür iyonları belirli bir konsantrasyona kadar çözünürlüğü azaltıcı olarak etkir (ortak iyon etkisi) ve bu konsantrasyondan sonra kompleks oluşumunun öne geçmesiyle gümüş klorürün çözünürlüğü artmaya başlar. Başka bir

deyimle, gümüş klorür derişik klorür çözeltilerinde çözüdür :

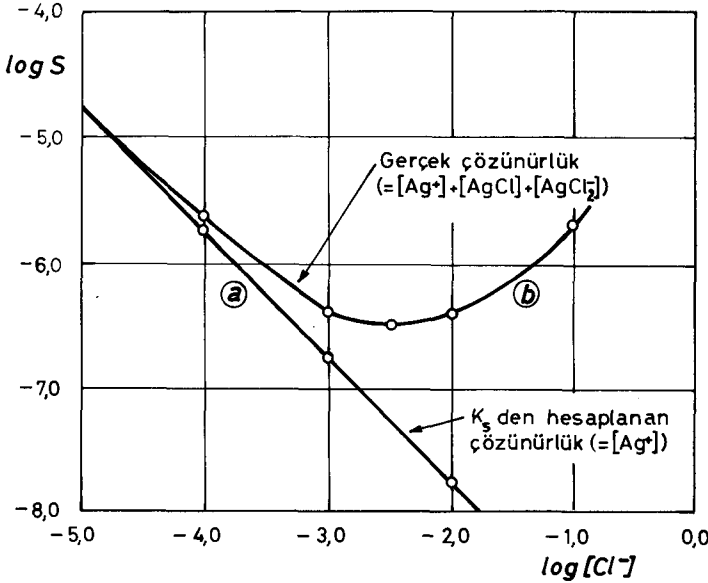


Gümüş klorürün klorin asidi ve sodyum klorün çözeltilerindeki çözünlüğü (Çizelge – 48) ve (Şekil – 68) de verilmiştir.

ÇİZELGE – 48

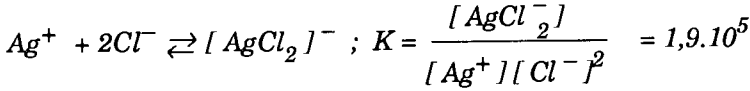
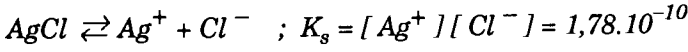
Gümüş klorürün klorür çözeltilerinde 25°C deki çözünlüğü
(Ayres, 231)

| HCl Kons. (mol/L) | Çözünlük (mg/L) | NaCl kons. (mol/L) | Çözünlük (mg/L) |
|----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| (Su) | 1,7 | (Su) | 1,7 |
| 0,01 | 0,002 | 0,004 | 0,10 |
| 0,05 | 0,003 | 0,036 | 0,27 |
| 0,10 | 55 | 0,50 | 4,0 |
| | | 1,93 | 56 |



Şekil - 68 : AgCl nin HCl deki çözünlüğü. Önce azalan çözünlük kompleks oluşması nedeniyle bir minimumdan geçtikten sonra hızla artmaktadır, yani AgCl derişik HCl de çözünmektedir.

ÖRNEK: (a) Aşağıdaki konsantrasyonlarda NaCl içeren çözeltilerde gümüş klorürün çözünürlüğünü hesaplayınız : 0,0010 ; 0,010 ; 0,10 M. Sonuçları (Şekil – 68) deki değerler ile karşılaştırınız. Aktiflik etkileri göz önüne alınmayacak ve yalnız aşağıdaki iki dengenin başlıca dengeler olduğu varsayılacaktır.



(b) Aynı çözünürlükleri $[AgCl_2]^-$ kompleksinin oluşumunu ihmal ederek hesaplayınız ve bulunan sonuçları öncekilerle ve (Şekil – 68) deki değerlerle karşılaştırınız.

(c) Gümüş klorürün saf suda çözülmesi durumunda $[AgCl_2]^-$ kompleksinin oluşumunun ihmal edilebilecek düzeyde olduğunu gösteriniz.

Çözüm : (a) Gümüş klorürün çözünürlük dengesinden $[Ag^+] = [Cl^-]$ olur ve buna göre saf sudaki çözünürlük, $S = \sqrt{K_s} = 1,334 \cdot 10^{-5}$ mol/L bulunur. Bu konsantrasyon NaCl konsantrasyonları yanında çok küçük olduğundan ortamdaki klorürün tümünün NaCl den kaynaklandığı varsayılabilir. Buna göre, $[Cl^-] = 0,0010 + 1,334 \cdot 10^{-5} \cong 0,0010$ mol/L olur. Denge durumunda, kompleks oluşum dengesi göz önüne alınarak,

$$[AgCl_2^-] = X \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = 0,0010 - 2X \cong 0,0010 \text{ mol/L}$$

$$[Ag^+] = (1,334 \cdot 10^{-5} - X) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler kompleksin oluşum sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2} = \frac{X}{(1,334 \cdot 10^{-5} - X)(0,0010)^2} = 1,91 \cdot 10^5$$

olur ve buradan $X = [AgCl_2^-] = 2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L bulunur. Buna göre, bu

koşullarda gümüş klorürün çözünürlüğü,

$$[\text{Ag}^+] = 1,334 \cdot 10^{-5} - 2,14 \cdot 10^{-6} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur.

(b) Kompleks oluşumu ihmal edildiğinde yalnız çözünürlük dengesi göz önüne alınarak ortak iyon etkisine göre hesaplama yapılır. Bu durumda, $[\text{Ag}^+] = 1,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ bulunur.

(c) Gümüş klorürün saf suda çözülmesi durumunda ortamdaki Ag^+ ve Cl^- iyonları gümüş klorürün çözünürlük dengesinden kaynaklanır ve $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,334 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ dir. Bu değerler kompleksin oluşum sabiti ifadesinde yerine konularak $[\text{AgCl}_2^-] = 4,53 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ bulunur. Bu değer kolaylıkla ihmal edilebilecek düzeydedir.

11.8. HİDROKSİT ÇÖKTÜRMELERİ

Az çözünen metal hidroksitlerinin çöktürülmesi için alkali hidroksitlerin çözeltilerinden veya amonyak çözeltisinden yararlanılır. Amonyak su ile protoliz sonucunda OH^- iyonu verir :

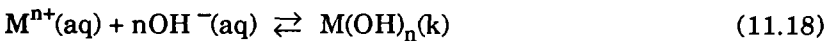


Bir çözeltide bulunan OH^- iyonlarının konsantrasyonu,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (11.17)$$

bağıntısı ile ortamın asitliğine veya başka bir deyimle pH ına bağımlıdır ve tampon çözeltiler kullanılarak istenilen değere kolaylıkla ayarlanabilir. Bundan yararlanılarak az çözünen hidroksit oluşturan katyonlar ayrılabilir. Bazı metal hidroksitlerinin kolliodal biçimde çökmesi güçlükler yaratmakla birlikte bu tür ayırma işlemleri oldukça yaygın bir biçimde kullanılır.

Bir metal hidroksidin çökmesini göz önüne alalım :



Metal hidroksidin çözünürlük çarpımı,

$$K_{\text{s}} = [\text{M}^{n+}] [\text{OH}^-]^n \quad (11.19)$$

dir. Bu bağıntının her iki yanının logaritması alınıp -1 ile çarpılarak,

$$pM = pK_s - npOH \quad (11.20)$$

ve burada $pOH = 14 - pH$ alınarak,

$$pM = pK_s - 14n + npH \quad (11.21)$$

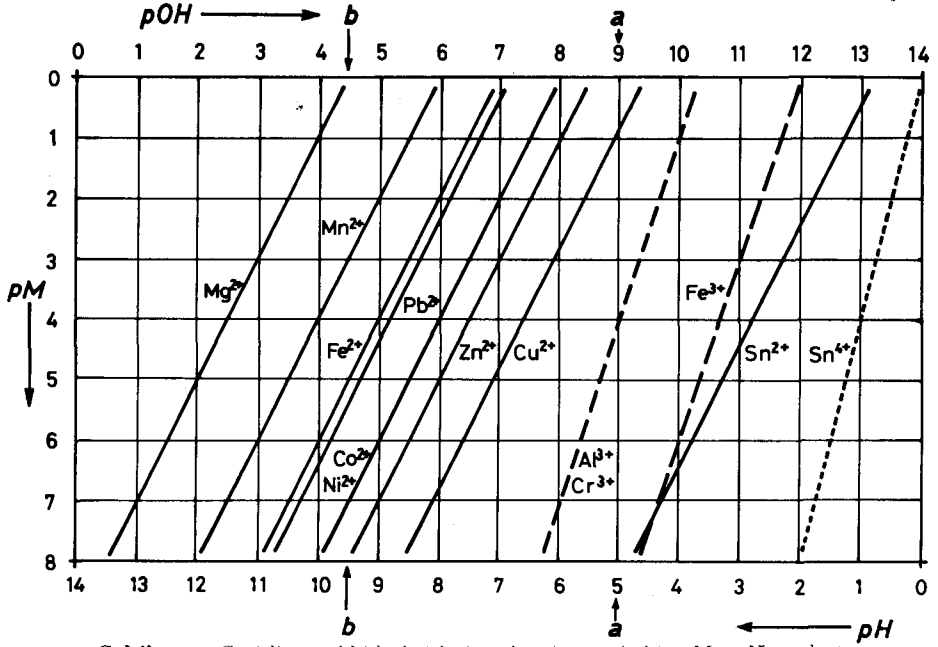
bağıntısı elde edilir.

Metal hidroksitlerin çöktürme ve ayırma koşullarının incelenmesi için $pM - pOH$ veya $pM - pH$ diyagramlarının çizilmesi yararlıdır (Şekil - 69). Elde edilen logaritmik diyagramlar çeşitli nedenlerle kantitatif bir bilgi vermezler. Bu nedenlerin arasında, çökme sırasında çökeltinin eskimesi sonucunda K_s değerinin değişmesi ve diyagramdaki doğruların hidroksitler için çizilmiş olmasına karşılık çözünürlük çarpımları farklı olan bazik tuzların da çökmesidir. Çökme sırasında çözünürlük çarpımının eskime nedeniyle değişimi metal hidroksitlerin hesaplanandan daha düşük pH değerlerinde çözünmesi ile sonuçlanır. Bütün bunlara karşın, diyagramların incelenmesinden kalitatif anlamda çeşitli sonuçlar çıkartılabilir.

Hidroksitlerin bir bölümünün kuvvetli asitli çözeltilerde bile çökmesine karşılık (örneğin, Sn^{2+} , Sn^{4+}) bazıları da (örneğin, Mg^{2+}) ancak kuvvetli bazik çözeltide çökerler. Yüksek değerlikli katyonlar düşük değerlikli olanlarına oranla daha düşük pH değerlerinde çökerler ve bazı üç değerlikli metallerin hidroksitleri ile dört veya beş değerlikli metallerin hidroksitleri veya oksit hidratları kuvvetli asitli çözeltilerde bile karardır. Bunlar arasında, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $PbO_2.aq$, $SnO_2.aq$ ve $MnO_2.aq$ sayılabilir. Bu nedenle, bu metallerin bir bölümü sulu çözeltide ancak $SnCl_6^{2-}$ veya $SbCl_4^-$ gibi kompleksler biçiminde bulunabilirler.

Hidroksit çöktürmelerinde OH^- iyonunun aşırısı ortak iyon etkisi yaparak çözünürlüğü azaltır. Ancak, hidroksitlerin bir bölümü OH^- iyonunun aşırısı ile kompleks oluşturarak çözündüklerinden bu konuda dikkatli davranmak gerekir.

Hidroksitler için verilen çökme başlangıç pH ları metalin çözeltide serbest iyonlar biçiminde bulunması durumu içindir. Metal iyonlarının



Şekil - 69 : Çeşitli metal hidroksitlerin çökmelerine ilişkin pM - pH eğrileri. Görüldüğü gibi, (a) noktasına karşılık olan pH ≈ 5 de 3 ve 4 değerlikli kationlar hidroksitleri biçiminde çöktürülerek 2 değerlikli kationlardan ayrılabilir. Buna karşılık, (b) noktasına karşılık olan pH ≈ 9,5 da bütün öteki kationlar hid-roksitleri biçiminde çöktürülerek Mg²⁺ den ayrılabilirler. (Alpaut, 101).

az veya çok kuvvetli kompleksler oluşturması durumunda ortamdaki serbest metal iyonu konsantrasyonu azalır ve bunun sonucunda çökmenin başlangıcı daha büyük pH değerlerine doğru kayar. Aşağıda (Çizelge - 49) da 0,1 M Fe³⁺ çözeltisi için bu durumun etkisi gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 49

Kompleks oluşumuna bağlı olarak 0,1 M Fe³⁺ iyonu içeren bir çözeltiden Fe(OH)₃ ün çökmeye başladığı pH ların değişimi

| Ortamdaki anyonlar | Kompleks oluşumu | Çökme başlangıcı (pH) | | | |
|--|------------------|-----------------------|---|--------------|------|
| ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ | Yok | 1,8 | | | |
| Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ SCN ⁻ | Zayıf | 2,0 2,5 2,7 | | | |
| | | | C ₂ O ₄ ²⁻ | Kuvvetli | 7,7 |
| | | | CN ⁻ | Çok kuvvetli | > 14 |

ÇİZELGE - 50

Bazı metal hidroksitlerin 1 M ve 0,01 M metal iyonu içeren çözeltilerden çökme ve yeniden çözünme pH alanları
(Lurie, 273)

| Hidroksit | pH değerleri | | | | |
|----------------------|--|-------|---|--|---|
| | Çökmenin başlaması (Metal iyonunu başlan- gıç konsantrasyonu nuna göre) | | Çökmenin ta- mamlanması (Çözeltide ka- lan metal 10 ⁻⁵ M den az) | Çökeltinin çö- zünmeye başla- ması (Çökme bütünüyle durur) | Çökeltinin çözün- mesinin tamamlanması |
| | 1 M | 0,01M | | | |
| Sn(OH) ₄ | 0 | 0,5 | 1 | 13 | 15 |
| TiO(OH) ₂ | 0 | 0,5 | 2,0 | — | — |
| Sn(OH) ₂ | 0,9 | 2,1 | 4,7 | 10 | 13,5 |
| ZrO(OH) ₂ | 1,3 | 2,25 | 3,75 | — | — |
| HgO | 1,3 | 2,4 | 5,0 | 11,5 | — |
| Fe(OH) ₃ | 1,5 | 2,3 | 4,1 | 14 | — |
| Al(OH) ₃ | 3,3 | 4,0 | 5,2 | 7,8 | 10,8 |
| Cr(OH) ₃ | 4,0 | 4,9 | 6,8 | 12 | 15 |
| Be(OH) ₂ | 5,2 | 6,2 | 8,8 | — | — |
| Zn(OH) ₂ | 5,4 | 6,4 | 8,0 | 10,5 | 12-13 |
| Ag ₂ O | 6,2 | 8,2 | 11,2 | 12,7 | — |
| Fe(OH) ₂ | 6,5 | 7,5 | 9,7 | 13,5 | — |
| Co(OH) ₂ | 6,6 | 7,6 | 9,2 | 14,1 | — |
| Ni(OH) ₂ | 6,7 | 7,7 | 9,5 | — | — |
| Cd(OH) ₂ | 7,2 | 8,2 | 9,7 | — | — |
| Mn(OH) ₂ | 7-8 | 8,8 | 10,4 | 14 | — |
| Mg(OH) ₂ | 9,4 | 10,4 | 12,4 | — | — |

ÖRNEK : 250 mL 0,2 M asetik asit çözeltisinde toplam asetat konsantrasyonu 5,0 M olacak biçimde sodyum asetat çözülmesiyle elde edilen çözeltide kaç mg Fe³⁺ çözülmüş olarak kalabilir ?

Çözüm : Oluşan asetik asit – sodyum asetat tampon çözeltisindeki OH⁻ iyonu konsantrasyonu,

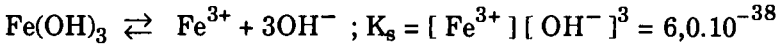
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Tuz}]}{[\text{Asit}]}$$

$$pH = 4,76 + \log \frac{5,0}{0,2} = 6,16$$

$$pOH = 14 - pH = 7,84$$

$$[\text{OH}^-] = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

bulunur. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ için çözünme dengesi ve çözünürlük çarpımı ifadesi,



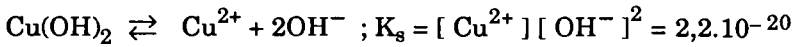
dir. Bundan, çözeltide çökmeden kalan Fe^{3+} miktarı,

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{6,0 \cdot 10^{-38}}{(1,44 \cdot 10^{-8})^3} \\ &= 2,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} \\ &= 5,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol/250 mL} \\ &= (5,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol/250 mL}) (55,85 \text{ g/mol}) (1000) \\ &= 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mg Fe}^{3+} / 250 \text{ mL} \end{aligned}$$

bulunur.

ÖRNEK : Bakır(II) hidroksidin çözünürlük çarpımı $K_s = 2,2 \cdot 10^{-20}$ dir. $\text{pH} = 9,0$ olan bir çözeltinin 100 mL sinde kaç mg Cu^{2+} çözülmüş olarak bulunabilir ?

Çözüm : Bakır(II) hidroksit için çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpım ifadesi,



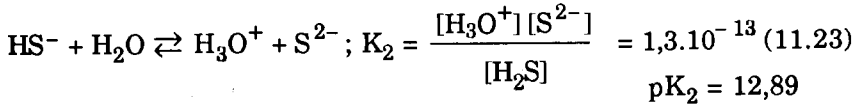
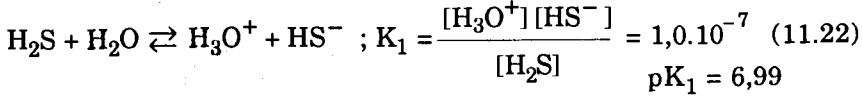
dir. Çözeltide $\text{pH} = 9,0$ olduğundan $\text{pOH} = 5,0$ ve $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ dir. Buradan, çözeltide çözülmüş olarak kalan Cu^{2+} miktarı,

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{(10^{-5})^2} \\ &= 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} \\ &= 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/100 mL} \\ &= (2,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/100 mL}) (63,546 \text{ g/mol}) \\ &= 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/100 mL} \\ &= 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mg/100 mL} \end{aligned}$$

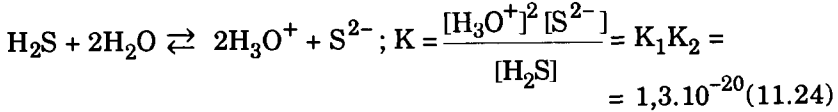
bulunur.

11.9. SÜLFÜR ÇÖKTÜRMELERİ

Zayıf bir asit olan H₂S sulu çözeltide iki basamakta disosiyeye olur:



(11.22) ve (11.23) bağıntılarının birleştirilmesinden,



bulunur. Buradan sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{(1,3 \cdot 10^{-20})[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (11.25)$$

olur. Oda sıcaklığında doymuş H₂S çözeltisinde ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$), $[\text{H}_2\text{S}] \cong 0,1 \text{ mol/L}$ dir. Bu değer (11.25) de yerine konulursa,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (11.26)$$

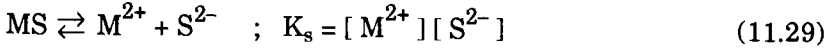
bulunur. Buna göre, sülfür iyonu konsantrasyonu H₃O⁺ iyonu konsantrasyonunun karesi ile ters orantılıdır. Bu bağıntının her iki yanının logaritması alınıp - 1 ile çarpılırsa,

$$-\log [\text{S}^{2-}] = -\log (1,3 \cdot 10^{-21}) + 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11.27)$$

$$\text{ve } pS = pK - 2pH \quad (\text{veya } pS = 20,88 - 2pH) \quad (11.28)$$

bulunur.

Metallerin çoğu güç çözünen sülfürler oluştururlar ve bu sülfürlerin çözünürlükleri birbirinden çok farklıdır. İki değerlikli bir metalin sülfürü için çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı,



olur buradan çökmenin başlayabilmesi için gerekli sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[M^{2+}]} \quad (11.30)$$

olarak bulunur. Bu bağıntı,

$$[M^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} \quad (11.31)$$

biçiminde yazılıp her iki yanının logaritması alınarak - 1 ile çarpıldıktan sonra gerekli değerler yerine konularak,

$$pM = pK_s - pS \quad (11.32)$$

elde edilir.

Metal sülfürlerinin çökmesi sırasında gerekli sülfür iyonu konsantrasyonu H_2S tarafından sağlandığından ve bu da ortamdaki H_3O^+ iyonu konsantrasyonuna (veya ortamın pH'ına) bağlı olduğundan (11.26) ve (11.31) bağıntılarının birleştirilmesiyle,

$$\frac{K_s}{[M^{2+}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[H_3O^+]^2} \quad (11.33)$$

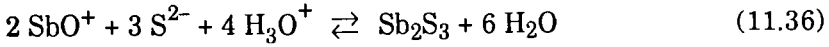
ve
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(1,3 \cdot 10^{-21}) [M^{2+}]}{K_s}} \quad (11.34)$$

bulunur. Bu bağıntı yardımıyla herhangi bir metal sülfürün çöktürülebilmesi için gerekli olan H_3O^+ iyonu konsantrasyonu hesaplanabilir. (11.28) deki pS değerinin (11.32) de yerine konulmasıyla,

$$pM = pK_s - pK + 2pH = pK_s - 20,88 + 2pH \quad (11.35)$$

logaritmik bağıntısı elde edilir. Değerliği ikiden farklı olan metallerin sülfürleri için de benzer bağıntılar çıkartılabilir.

Arsenik ve antimonun çöktürülmesinde özel bir durum vardır. Antimon,



denklemine göre çöker ve çözünürlük çarpımı,

$$K_s = [\text{SbO}^+]^2 [\text{S}^{2-}]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \quad (11.37)$$

dür. Buradan,

$$[\text{SbO}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]^3 [\text{H}_3\text{O}^+]^4}} \quad (11.38)$$

bulunur. Burada, (11.26) bağıntısından bulunan $[\text{S}^{2-}]$ değeri yerine konulursa,

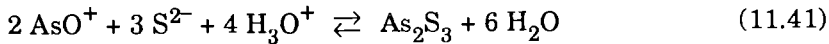
$$[\text{SbO}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] \sqrt{\frac{K_s}{2,197 \cdot 10^{-63}}} \quad (11.39)$$

olur ve bu ifadenin logaritmik biçime getirilmesiyle,

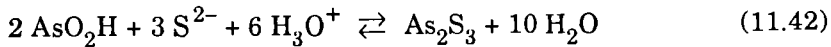
$$\text{pM} = 1/2 \text{pK}_s - 3/2 \text{pK} + \text{pH} \quad (11.40)$$

denklemini elde edilir.

Arsenik için $\text{pH} < 0$ durumunda çökme reaksiyonu,



biçimindedir. Çökme reaksiyonu $\text{pH} > 0$ durumunda,



biçiminde yürür. Uygulamada çöktürme $\text{pH} > 0$ olan alanda yapıldığından bu denklemden yola çıkılarak,

$$\text{pM} = 1/2 \text{pK}_s - 3/2 \text{pK} \quad (11.43)$$

elde edilir. Buna göre, bu bölgede pM değeri pH dan bağımsızdır.

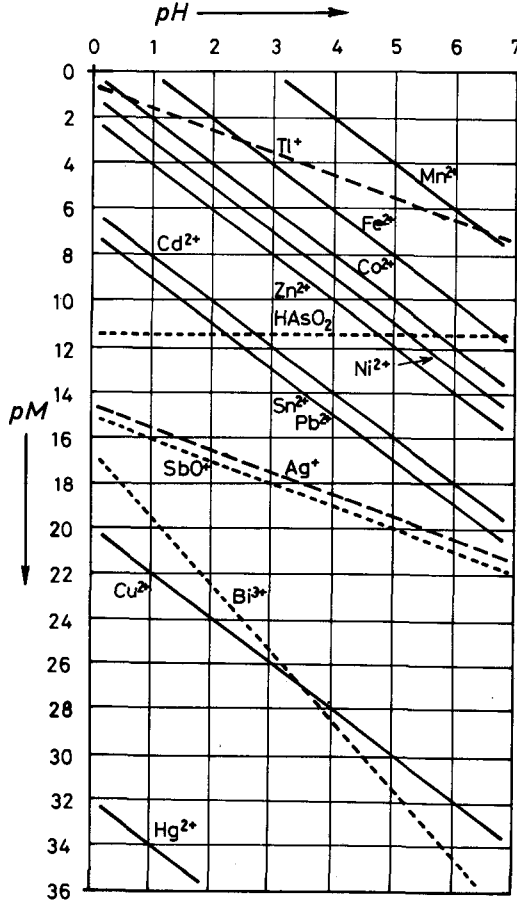
Yukarıda çıkartılan (11.35), (11.40) ve (11.43) denklemleri yardımıyla sülfür çöktürmelerine ilişkin logaritmik diyagramlar çizilebilir. (Şekil - 70). Bu diyagramların incelenmesi sonucunda, $\text{pH} = 1$ de Hg(II) , Bi(III) , Cu(II) , Sb(III) , Ag(I) , Sn(II) , Pb(II) , Cd(II) ve As(III) sülfürlerin bütünüyle çöktüğü ve buna karşılık Zn(II) , Ni(II) , Co(II) , Fe(II) , Tl(I) ve Mn(II) sülfürlerin ise kısmen çöktüğü veya çökmediği görülmektedir. Bundan yararlanılarak kalitatif analizde çözünmeyen sülfür oluşturan katyonlar H_2S grubu katyonları ve amonyum sülfür grubu katyonları olarak iki gruba ayrılırlar. Amonyum sülfür

grubu kationlarını çöktürebilmek için sülfür iyonu konsantrasyonu H_2S den çok daha yüksek olan $(NH_4)_2S$ çözeltisinden yararlanılır.

Kalitatif analizde II. grup kationları Noyes-Swift yöntemine göre 0,3 N asit içeren bir ortamda sülfürleri biçiminde çöktürülürler. Bu durumda, $[H_3O^+] = 0,3 \text{ mol/L}$ ve (11.26) bağıntısına göre $[S^{2-}] = 1,44 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}$ olur. İki değerlikli metal kationlarının konsantrasyonlarının $[M^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ olduğu düşünülürse, (11.29) bağıntısına göre,

$$[M^{2+}][S^{2-}] = (1,0 \cdot 10^{-3})(1,44 \cdot 10^{-20}) = 1,44 \cdot 10^{-23} \quad (11.44)$$

olur. Buna göre, çözünürlük çarpımları 10^{-23} den küçük olan metal sülfürleri çöker.



Şekil - 70 : Çeşitli metal sülfürlerinin çökmelerine ilişkin pM - pH diyagramları. (Alpaut, 108).

ÇİZELGE - 51
Çeşitli çöktürme belirteçlerindeki sülfür iyonu konsantrasyonu

| Belirteç | [S ²⁻] mol/L |
|---|---------------------------|
| 0,1 M H ₂ S | 1.10 ⁻¹³ |
| 0,1 M H ₂ S (pH = 3) | 1.10 ⁻¹⁵ |
| 0,1 M H ₂ S (pH = 2) | 1.10 ⁻¹⁷ |
| 0,1 M H ₂ S (pH = 1) | 1.10 ⁻¹⁹ |
| 0,1 M H ₂ S (pH = 0) | 1.10 ⁻²¹ |
| 0,1 M (NH ₄) ₂ S | 2.10 ⁻⁵ |
| 0,1 M Na ₂ S | 5.10 ⁻² |

ÇİZELGE - 52
Metal sülfürlerin çözünürlük çarpımları

| Metal sülfür | K _s | pK _s |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Ag ₂ S | 6,3.10 ⁻⁵⁰ | 49,20 |
| Bi ₂ S ₃ | 1,0.10 ⁻⁹⁷ | 97,00 |
| CdS | 7,9.10 ⁻²⁷ | 26,10 |
| CuS | 6,3.10 ⁻³⁶ | 35,20 |
| Cu ₂ S | 2,5.10 ⁻⁴⁸ | 47,60 |
| CoS | 4,0.10 ⁻²¹ | 20,40 |
| FeS | 5,0.10 ⁻¹⁸ | 17,30 |
| HgS (siyah) | 1,6.10 ⁻⁵² | 51,80 |
| HgS (kırmızı) | 4,0.10 ⁻⁵³ | 52,40 |
| Hg ₂ S | 1,0.10 ⁻⁴⁷ | 47,00 |
| MnS (ten rengi) | 2,5.10 ⁻¹⁰ | 9,60 |
| MnS (yeşil) | 2,5.10 ⁻¹³ | 12,60 |
| NiS | 3,2.10 ⁻¹⁹ | 18,50 |
| PbS | 2,5.10 ⁻²⁷ | 26,60 |
| Sb ₂ S ₃ | 1,6.10 ⁻⁹³ | 92,80 |
| SnS | 1,0.10 ⁻²⁵ | 25,00 |
| ZnS | 1,6.10 ⁻²⁴ | 23,80 |

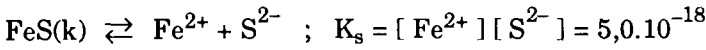
Bu durumda, çözünürlük çarpımı sırasına göre HgS, CuS, PbS, CdS ve SnS çöker. Öteki sülfürlerin çözünürlük çarpımları 10^{-23} den büyük olduğundan bunlar çökmezler. Bunun ardından ortamdaki H_3O^+ iyonu konsantrasyonu azaltılırsa yani pH arttırılırsa sülfür konsantrasyonu artacağından $[M^{2+}][S^{2-}]$ çarpımı büyür ve öteki metal sülfürleri de çöker. Bu işlem uygulamada ortama amonyak veya amonyum sülfür katılarak yapılır. Ortamın nötral yapıldığını varsayalım. Bu durumda $[H_3O^+] = 10^{-7}$ mol/L ve $[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/L olur ve $[M^{2+}][S^{2-}] = (1,0 \cdot 10^{-3})(1,3 \cdot 10^{-7}) = 1,3 \cdot 10^{-10}$ olacağından çözünürlük çarpımları aşılmış olan ZnS, CoS, NiS, FeS ve MnS sırasıyla çöker. Bu işlemden kalitatif analizde II. ve III. grup katyonlarının ayrılmasında yararlanır.

ÖRNEK : 100 mL sinde 0,001 g $FeCl_2$ içeren bir çözelti H_2S ile doyuruluyor. Demir(II) sülfürün (FeS) çökmemesi için ortamın pH ı ne olmalıdır?

Çözüm : Önce çözeltideki Fe^{2+} iyonu molar konsantrasyonunu bulalım :

$$[Fe^{2+}] = \frac{0,001 \text{ g}}{(126,75 \text{ g/mol})(0,1 \text{ L})} = 7,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Demir(II) sülfürün çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı,



dir. Çözünürlük çarpımından çökmenin başladığı andaki sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Fe^{2+}]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-18}}{7,89 \cdot 10^{-5}} = 6,34 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, çökmenin başladığı andaki H_3O^+ iyonu konsantrasyonu,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{6,34 \cdot 10^{-14}}} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

olur. Buradan,

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,43 \cdot 10^{-4}) = 3,84$$

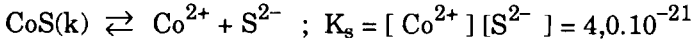
olarak bulunur. Bu değer sınır durumu gösterdiğinden $pH \leq 3,84$ olmalıdır.

ÖRNEK : 0,002 mol/L $CoSO_4$ ile 0,0001 mol/L HCl içeren bir çözelti H_2S ile doyurulduğunda CoS çöker mi?

Çözüm : Bu koşullarda ortamdaki sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[S^{2-}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[H_3O^+]^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{(10^{-4})^2} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

dir. Kobalt sülfürün çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı,



dir. Ortamdaki iyonların konsantrasyonları çarpımı,

$$[Co^{2+}] [S^{2-}] = (0,002) (1,3 \cdot 10^{-13}) = 2,6 \cdot 10^{-16}$$

olur ve bu değer çözünürlük çarpımından büyük olduğundan CoS çöker.

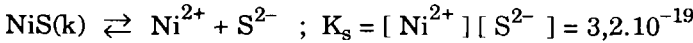
ÖRNEK : H_2S ile doyurulmuş ve $pH = 4$ olan bir çözeltide nikel sülfürün çözünürlüğü ne kadardır?

Çözüm : $pH = 4$ olduğuna göre, $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4} \text{ mol/L}$ dir.

Buna göre, ortamdaki sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[S^{2-}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{(10^{-4})^2} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

olur. Nikel sülfür için çözünürlük dengesi ve çözünürlük çarpımı,



dur. Nikel sülfürün molar çözünürlüğü $S \text{ mol/L}$ ise,

$$[Ni^{2+}] = S \text{ mol/L}$$

$$[S^{2-}] = (S + 1,3 \cdot 10^{-13}) \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulursa,

$$(S) (S + 1,3 \cdot 10^{-13}) = 3,2 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{ve } S^2 + 1,3 \cdot 10^{-13} S - 3,2 \cdot 10^{-19} = 0$$

olur ve bu denklemin çözümünden, $S = 5,65 \cdot 10^{-10}$ mol/L olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,020 M Cd^{2+} ile 0,020 M Fe^{2+} içeren bir çözelti H_2S ile doyuruluyor. Bu çözeltide FeS çökeltisi oluşmaksızın maksimum miktarda CdS çökmesi için pH ne olmalıdır?

Çözüm : Bütün hesaplamayı sülfürü daha fazla çözünen Fe^{2+} konsantrasyonu belirler. Demirin çökmeye başladığı andaki S^{2-} iyonu konsantrasyonu çözünürlük dengesinden,

$$FeS \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-} ; K_s = [Fe^{2+}] [S^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-18}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Fe^{2+}]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-18}}{0,020} = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur. Bu S^{2-} iyonu konsantrasyonu verilen koşulları sağlama açısından ortamda bulunabilecek en yüksek konsantrasyondur. Bu konsantrasyona karşılık olan en küçük H_3O^+ iyonu konsantrasyonu H_2S in iyonlaşma dengesinden,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{2,5 \cdot 10^{-16}}} = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

olarak bulunur. Buna göre,

$$pH = -\log(2,28 \cdot 10^{-3}) = 2,64$$

olur. Eğer, H_3O^+ iyonu konsantrasyonu $2,28 \cdot 10^{-3}$ M dan küçük (veya pH > 2,64) ise S^{2-} iyonu konsantrasyonu $2,5 \cdot 10^{-16}$ M dan büyük olur ve FeS çökeltisi oluşur. Ortam pH = 2,64 olarak tamponlandığında $[S^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-16}$ M olur ve çözeltide kalan Cd^{2+} konsantrasyonu, CdS in çözünürlük çarpımından,

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-27}}{2,5 \cdot 10^{-16}} = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, Fe^{2+} çökmeksizin Cd^{2+} nin çok büyük bir bölümü çöktürülerek iyi bir ayırma sağlanabilir.

11.10. ÇÖZÜNÜRLÜK ÜZERİNE pH ETKİSİ

Zayıf asitlerin az çözünen tuzlarının çözünürlüğü üzerine ortamın pH'ının etkisini incelemek için bir monoprotik zayıf asidin az çözünen bir tuzunu göz önüne alalım. Çözeltide bu tuzun iyonlaşmasına ilişkin,



dengesi vardır. Tuzun anyonu bir zayıf asit anyonu yani kuvvetli bir baz olduğundan ortamdaki H^+ iyonları ile birleşerek,



dengesi uyarınca HA zayıf asidini oluşturur. Ortama bir asit katıldığında dengedeki A^- iyonları zayıf asit oluşturarak ortamdan çekileceğinden Le Chatelier ilkesine göre dengenin yeniden kurulabilmesi için çözünme dengesinin sağ yana doğru dönmesi gereklidir. Bu durum az çözünen tuzun çözünürlüğünün artması ile sonuçlanır. Genel olarak, zayıf asitlerin az çözünen tuzlarının çözünürlüğü ortamın asitliğinin artması veya başka bir deyimle pH'ının azalması ile artar. Aşağıda (Çizelge – 53) de çeşitli tuzların çözünürlüğü üzerine ortamın asitliğinin etkisi gösterilmiştir.

ÇİZELGE – 53

Az çözünen tuzların çözünürlüğü üzerine hidrojen iyonunun etkisi

| Tuz | Oluşan zayıf asit | Etki |
|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Perklorat | Yok | Önemsenecek bir etki yok |
| Nitrat | Yok | |
| Halogenür (Fluorür dışındakiler) | Yok | |
| İyodat, klorat, bromat | Yok | |
| Sülfat | HSO_4^- | Sınırlı etki |
| Fluorür | HF | |
| Karbonat | HCO_3^- ve H_2CO_3 | Bu asitlerin tuzları |
| Kromat | $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ | |
| Sülfür | HS^- ve H_2S | orta derişiklikte veya |
| Oksalat | $HC_2O_4^-$ ve $H_2C_2O_4$ | derişik asit çözeltilerinde |
| Fosfat (Arsenat) | HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ ve H_3PO_4 | genellikle çözünenler |
| Organik asitlerin tuzları | Karşılık olan organik asit | |

Ortamdaki A türlerinin toplam konsantrasyonu C_A ise, $C_A = [A^-] + [HA]$ dır ve toplam A nın iyonlaşmış bölümünün kesri α_1 ise, $[A^-] = \alpha_1 \cdot C_A$ dır ve buna göre çözünürlük çarpımı,

$$K_s = [M^{n+}] [A^-]^n = [M^{n+}] \alpha_1^n C_A^n \quad (11.47)$$

olur. Burada,

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (11.48)$$

dır. Ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonunun bilinmesi durumunda α_1 hesaplanarak yerine konulabilir. Tuzun belirli bir asitlikteki *görünür çözünürlük çarpımı* da,

$$K'_s = [M^{n+}] C_A^n = \frac{K_s}{\alpha_1} \quad (11.49)$$

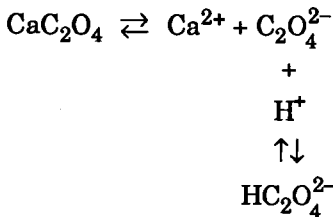
olur. Bu bağıntı çözünürlüğün pH a bağlı olarak hesaplanmasında kullanılır. Diprotik asitler için, $[A^{2-}] = \alpha_2 C_A$ dır ve burada,

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (11.50)$$

olarak alınır.

ÖRNEK : 1 L 0,100 M HCl çözeltisinde kaç mol CaC_2O_4 çözünür?

Çözüm : Burada iki denge söz konusudur : CaC_2O_4 ün çözünmesi (yatay denklem) ve $HC_2O_4^-$ iyonunun iyonlaşması (düşey denklem). $C_2O_4^{2-}$ iyonu konsantrasyonu her iki denge için ortaktır:



Çözünme dengesi için,

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]}$$

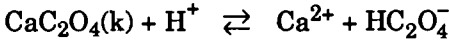
ve iyonlaşma dengesi için,

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K [HC_2O_4^-]}{[H^+]}$$

yazılabilir. Her iki bağıntıda $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonları eşit olduğundan bunların birleştirilmesiyle,

$$\frac{K_s}{K} = \frac{[Ca^{2+}][HC_2O_4^-]}{[H^+]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 4,26 \cdot 10^{-5}$$

elde edilir ve bu çözünmeye ilişkin,



dengesinin denge sabiti ifadesidir. Eğer CaC_2O_4 ün çözünlüğü S mol/L ise çözeltilde $[Ca^{2+}] = [HC_2O_4^-] = S$ mol/L olur ve $(0,100 - S)$ mol/L H^+ iyonu kalır. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$\frac{S^2}{0,100 - S} = 4,26 \cdot 10^{-5}$$

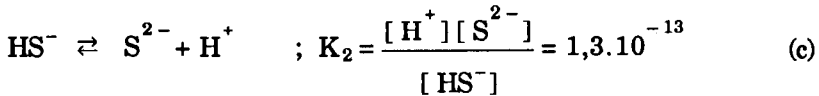
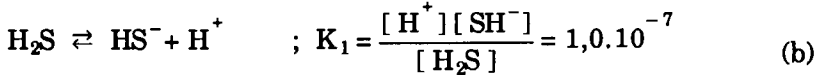
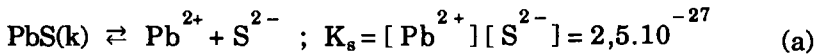
yazılır ve $0,100 - S \cong 0,100$ alınarak,

$$S = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

bulunur. Buna göre, 1 L çözeltilde $2,06 \cdot 10^{-3}$ mol CaC_2O_4 çözüdür.

ÖRNEK : Kurşun sülfürün saf sudaki, $pH = 1$ ve $pH = 3$ olarak tamponlanmış çözeltilerdeki çözünlüklerini mol/L cinsinden bulunuz.

Çözüm : Çözeltildeki dengeler,



dür. Kurşun sülfürün tamponlanmış çözeltildeki çözünlüğü S' mol/L ise bu aynı zamanda ortamdaki bütün sülfür türlerinin konsantrasyonları toplamına eşittir :

$$S' = [S^{2-}] + [SH^{-}] + [H_2S] \quad (d)$$

(b) ve (c) bağıntılarından $[SH^{-}]$ ve $[H_2S]$ değerleri hesaplanıp (d) de yerine konulursa,

$$S' = [S^{2-}] + \frac{[H^+][S^{2-}]}{K_2} + \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{K_1K_2} = [S^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} \right\} \quad (e)$$

bulunur. Buradan $[S^{2-}]$ değeri çekilip çözünürlük çarpımı ifadesi (a) da yerine konulursa,

$$K_s = [Pb^{2+}][S^{2-}] = (S') \cdot \frac{S'}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}} \quad (f)$$

olur ve buradan kurşun sülfürün çözünürlüğü,

$$S' = \sqrt{K_s \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} \right\}} \quad (g)$$

bulunur. K_s , K_1 ve K_2 bilindiğinden ve H^+ iyonu konsantrasyonu da pH dan bulunarak çözünürlük hesaplanır. Bilinen değerler yerine konularak ve gerekli ihmaller yapılarak pH = 1 için $S' = 4,38 \cdot 10^{-5}$ mol/L ve pH = 3 için $S' = 4,38 \cdot 10^{-7}$ mol/L olarak bulunur. Saf sudaki çözünürlük ise (a) bağıntısından, $S = \sqrt{K_s} = 5,0 \cdot 10^{-14}$ mol/L dir. Sonuçların karşılaştırılması pH ın artması ile birlikte çözünürlüğün azaldığını gösterir.

11.11. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Çözünürlükten çözünürlük çarpımının bulunması

11.1. Talyum klorürün belirli bir sıcaklıktaki çözünürlüğü $1,34 \cdot 10^{-2}$ mol/L dir. Buradan, $TlCl$ için bu sıcaklıktaki çözünürlük çarpımını bulunuz.

(Yanıt : $K_s = 1,79 \cdot 10^{-4}$)

11.2. Mangan sülfürün (MnS) $25^\circ C$ deki çözünürlüğü $2,723 \cdot 10^{-4}$ g/L dir. Bu bilgi yardımıyla mangan sülfürün bu sıcaklıktaki

çözünürlük çarpımını bulunuz.

(Yanıt : $K_s = 9,797.10^{-12}$)

11.3. 25°C de doymuş çözeltinin 250 mL sinde $2,0475.10^{-3}$ g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çözünmüş olarak bulunduğuna göre, çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

(Yanıt : $K_s = 1,108.10^{-11}$)

11.4. Belirli bir sıcaklıkta 0,250 litre çözeltide $1,406.10^{-6}$ mol Ag_3PO_4 çözünmüş olarak bulunduğuna göre çözünürlük çarpımını bulunuz.

(Yanıt : $K_s = 2,701.10^{-20}$)

11.5. Baryum sülfatın 40°C deki çözünürlüğü 3,0 mg/L olduğuna göre bu sıcaklıktaki çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

(Yanıt : $K_s = 1,65.10^{-10}$)

11.6. Gümüş karbonatın 15°C deki çözünürlüğü 34 mg/L olduğuna göre bu sıcaklıktaki çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

(Yanıt : $K_s = 7,50.10^{-12}$)

11.7. Aşağıda bazı maddelerin deneysel olarak bulunan çözünürlükleri g/100 mL çözelti olarak verilmiştir. Bu maddelerin çözünürlük çarpımlarını bulunuz:

(a) AgI ; $2,14.10^{-7}$ (c) BaCO_3 ; $4,63.10^{-4}$

(b) $\text{Cd}(\text{OH})_2$; $1,46.10^{-4}$ (d) Sb_2S_3 ; $3,63.10^{-18}$

[Yanıt : (a) $8,31.10^{-17}$; (b) $3,97.10^{-15}$; (c) $5,50.10^{-10}$;

(d) $3,01.10^{-93}$]

11.8. 100 mL suda 25°C de $8,34.10^{-4}$ g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çözüldüğüne göre çözünürlük çarpımını bulunuz.

(Yanıt : $K_s = 1,17.10^{-11}$)

11.9. $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ nin çözünürlüğü 7,895 g/L olduğuna göre çözünürlük çarpımını bulunuz.

(Yanıt : $K_s = 3,24.10^{-5}$)

- 11.10. 25 °C de doymuş çözeltinin 250 mL sinde $2,05 \cdot 10^{-3}$ g $Mg(OH)_2$ çözünmüş olarak bulunmaktadır. Bu bilgi yardımıyla $Mg(OH)_2$ için çözünürlük çarpımını ve çözeltinin pH ını hesaplayınız.
(Yanıt : $K_s = 1,112 \cdot 10^{-11}$; pH = 10,45)

Çözünürlük çarpımından çözünürlüğün bulunması

- 11.11. Aşağıdaki tuzlar için molar çözünürlük (S) ile çözünürlük çarpımı (K_s) arasındaki bağıntıları yazınız. (a) $AgCl$; (b) $BaSO_4$; (c) $Ba(IO_3)_2$; (d) A_2B_3 ($A_2B_3 \rightleftharpoons 2A^{3+} + 3B^{2-}$)
[Yanıt : (a) ve (b) $S = \sqrt{K_s}$ mol/L ; (c) $S = \sqrt[3]{K_s/4}$; (d) $S = \sqrt[5]{K_s/108}$]
- 11.12. Bakır sülfürün (CuS) çözünürlük çarpımı $K_s = 6,3 \cdot 10^{-36}$ dir. Bakır sülfürün çözünürlüğünü g/L ve mol/L cinsinden hesaplayınız.
(Yanıt : $2,51 \cdot 10^{-18}$ mol/L ve $2,4 \cdot 10^{-16}$ g/L)
- 11.13. Kurşun iyodürün (PbI_2) çözünürlük çarpımı $K_s = 1,1 \cdot 10^{-9}$ dir. Kurşun iyodürün çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.
(Yanıt : $6,50 \cdot 10^{-4}$ mol/L ve 0,2998 g/L)
- 11.14. Dört tuz ve bunların çözünürlük çarpımları WA (K_1), XB (K_2), YA_2 (K_3) ve ZB_2 (K_4) olarak verilmektedir. (a) $K_1 > K_2$ durumunda WA nın molar çözünürlüğünün XB ninkinden büyük olduğu ; (b) $K_3 > K_4$ olması durumunda YA_2 nin molar çözünürlüğünün ZB_2 ninkinden büyük olduğu ; (c) $K_1 > K_4$ olması durumunda WA nın molar çözünürlüğünün ZB_2 ninkinden büyük olduğu ; (d) $K_4 > K_1$ olması durumunda ZB_2 nin molar çözünürlüğünün WA ninkinden büyük olduğu doğrudur ?
[Yanıt : (a) doğru ; (b) doğru ; (c) doğru ; (d) doğru]
- 11.15. Aşağıdaki maddelerin sudaki çözünürlüklerini mol/L cinsinden hesaplayınız:
(a) HgS (c) PbI_2
(b) Ag_2S (d) $Zn(OH)_2$
[Yanıt : (a) $1,26 \cdot 10^{-26}$ M ; (b) $2,51 \cdot 10^{-17}$ M ; (c) $6,5 \cdot 10^{-4}$ M ; (d) $1,21 \cdot 10^{-6}$ M]

- 11.16. *Doymuş bir Ba(OH)₂ çözeltisinin pH'ını bulunuz.*
(Yanıt : pH = 13,33)

Çökme

- 11.17. *5,0.10⁻³ mol/L AgNO₃ içeren bir çözeltide gümüşün çökmeye başladığı andaki CN⁻ iyonu konsantrasyonu nedir ?*
(Yanıt : [CN⁻] = 2,80.10⁻¹⁴ mol/L)

- 11.18. *0,001 mol/L Ba²⁺ içeren bir çözeltiden baryumu çöktürebilmek için sülfat konsantrasyonu en az ne olmalıdır ?*
(Yanıt : [SO₄²⁻] = 1,1.10⁻⁷ mol/L)

- 11.19. *Aşağıdaki işlemlerin her biri için verilen koşullarda bir çökelti oluşup oluşmayacağını belirtiniz:*

(a) 1 L 0,0100 M Na₂SO₄ çözeltisine 1,00 mL 0,100 M AgNO₃ çözeltisi katılıyor.

(b) 100 mL 0,0100 M HCl çözeltisine 1,00 g Pb(NO₃)₂ katılıyor.

(c) 1 L 1,00.10⁻⁴ M Mg(NO₃)₂ çözeltisine 1,00 mL 1,00 M NaOH çözeltisi katılıyor.

(d) 1 L 1,00.10⁻⁴ M Mg(NO₃)₂ çözeltisine 1,00 mL 1,00 M NH₃ çözeltisi katılıyor.

(e) 1 L 0,100 M HF çözeltisine 1,00 mL 0,100 M Sr(NO₃)₂ çözeltisi katılıyor.

(f) 1 L 0,100 M NaHC₂O₄ çözeltisine 1,00 mL 0,0100 M Ba(NO₃)₂ çözeltisi katılıyor

(g) 100 mL suya 1,00 mg CaCl₂ ile 1,00 mg Na₂C₂O₄ katılıyor

[Yanıt : (a) çökme var ; (b) çökme yok ; (c) çökme var ; (d) çökme yok ; (e) çökme var ; (f) çökme yok ; (g) çökme var]

- 11.20. *Gümüş klorürün çözünürlük çarpımının bulunması amacıyla bir AgNO₃ çözeltisine çökelti oluşumu başlayıncaya kadar NaCl çözeltisi katılıyor. Bu andaki AgNO₃ konsantrasyonu 3,3.10⁻⁵ M ve NaCl konsantrasyonu da 0,8.10⁻⁵ M olduğuna göre gümüş klorürün çözünürlük çarpımını bulunuz ve bu değer neden do-*

layı yüksek olduğunu açıklayınız.

(Yanıt : $K_s = 2,64 \cdot 10^{-10}$)

11.21. 10 mg/mL konsantrasyonunda $Pb(NO_3)_2$ ve $AgNO_3$ içeren iki belirteç şişesinin etiketleri karışmıştır. Yalnız 0,01 M HCl çözeltisi kullanarak bu iki çözeltiyi nasıl farklıdırabiliriz ?

(Yanıt : Kurşun(II) nitrat çözeltisi 0,01 M HCl ile 1 : 1 oranında karıştırıldığında çökelti vermez, buna karşılık gümüş nitrat çözeltisi çökelti verir)

11.22. Aşağıdaki metallerin konsantrasyonu 1,00 mg/mL olan çözeltilerinden hidroksitleri biçiminde çökmeye başlamaları için ortamdaki OH^- iyonu konsantrasyonu en az ne olmalıdır ?

(a) Cu^{2+} (d) Sn^{2+}

(b) Cr^{3+} (e) Al^{3+}

(c) Zn^{2+}

[Yanıt : (a) $1,18 \cdot 10^{-9}$ M ; (b) $3,20 \cdot 10^{-10}$ M ; (c) $2,15 \cdot 10^{-8}$ M ; (d) $8,65 \cdot 10^{-14}$ M ; (e) $6,46 \cdot 10^{-11}$ M]

11.23. 0,0200 M Mg^{2+} ile 0,100 M NH_4NO_3 içeren bir çözeltide $Mg(OH)_2$ nin çökmeye başlaması için NH_3 konsantrasyonu ne olmalıdır?

(Yanıt : 0,171 M)

11.24. Bir örnekteki kalsiyum miktarı oksalat biçiminde çöktürülerek bulunmak isteniliyor. Bunun için 50,0 mg Ca^{2+} içeren 250 mL örnek çözeltisine oksalat iyonu konsantrasyonu 0,500 M olacak biçimde $(NH_4)_2C_2O_4$ katılıyor. Çökmeden kalan Ca^{2+} iyonu yüzdesi ne kadardır?

(Yanıt : % $9,22 \cdot 10^{-5}$)

11.25. 0,5 M amonyak çözeltisinin litresinde kaç mg Mg^{2+} iyonu $Mg(OH)_2$ biçiminde çökmeden kalabilir?

(Yanıt : 1,657 mg/L)

11.26. 3,00 g $Mg(NO_3)_2$ ile 5,00 g NH_3 içeren 500 mL çözeltiye $Mg(OH)_2$ nin çökmesini önlemek için en az kaç gram NH_4Cl katılmalıdır?
(Yanıt : 13,088 g)

11.27. Cl^- ve I^- iyonlarını içeren bir çözeltiye yavaşça $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. Ortamdaki iyodüre tam eşdeğer oranda $AgNO_3$ katıldığında, $AgCl$ biçiminde çökmeksizin çözeltide kalabilen Cl^- iyonu konsantrasyonu nedir ?
(Yanıt : $[Cl^-] = 0,0195 \text{ mol/L}$)

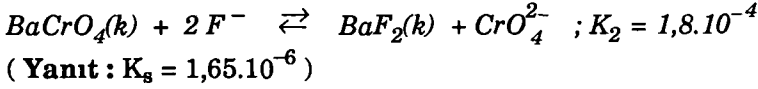
11.28. Katı durumdaki $AgCl$ ve $AgBr$ karışımı her ikisinin de çözünürlük çarpımlarını doyuracak biçimde saf damıtık su ile temasta bırakılıyor: (a) Ag^+ , Cl^- ve Br^- iyonları için denge konsantrasyonları bulunuz ; (b) Hangi tuz Ag^+ konsantrasyonuna başlıca katkı yapar ?
[Yanıt : (a) $[Ag^+] = [Cl^-] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ve $[Br^-] = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$; (b) $AgCl$]

11.29. 50,0 mL 0,10 M $AgNO_3$ çözeltisine 65,0 mL 0,120 M KCl çözeltisi katılıyor. Çökmeden kalan gümüş miktarını ve bunun toplam gümüşün yüzde kaç olduğunu bulunuz.
(Yanıt : $9,07 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$; $\% 1,68 \cdot 10^{-5}$)

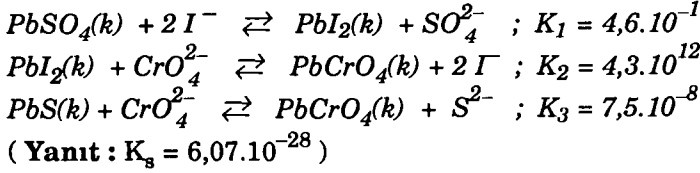
11.30. 3,0 mmol K_2SO_4 içeren 100,0 mL çözeltiye çökme için gerekli 0,0100 M $BaCl_2$ çözeltisinin $\% 10$ aşırısı katılıyor. Çözeltide kalan sülfatın yüzdesini bulunuz.
(Yanıt : $\% 0,0022$)

11.31. 0,0200 M $Pb(NO_3)_2$ ile 0,0200 M $Ba(NO_3)_2$ içeren bir çözeltiye yavaş yavaş K_2CrO_4 çözeltisi katılıyor:
(a) Önce hangi iyon çökmeye başlar ?
(b) İkinci iyonun çökmeye başladığı anda ortamdaki kromat iyonu konsantrasyonu ne olmalıdır ?
[Yanıt : (a) Önce Pb^{2+} çöker ; (b) $6,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$]

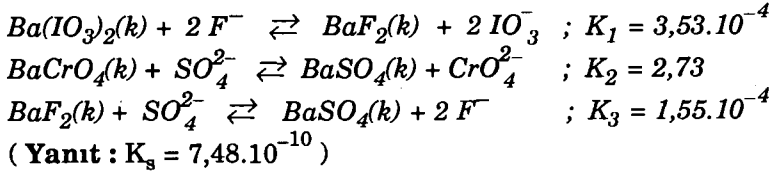
- 11.32. 100 mL doymuş $SrCrO_4$ çözeltisine 1,00 mL 0,100 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi katılıyor. Çözeltide çökmeden kalan Pb^{2+} kaç mg dır?
(Yanıt : $6,2 \cdot 10^{-8}$ mg)
- 11.33. Doymuş bir $CaSO_4$ çözeltisinden kalsiyumun çökmeye başlaması için $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonu ne olmalıdır ?
(Yanıt : $7,62 \cdot 10^{-7}$ M)
- 11.34. 0,5 L 0,02 M $ZnCl_2$ çözeltisi ile 0,25 L 0,0015 M Na_2CO_3 çözeltisi karıştırılıyor. Bu durumda $ZnCO_3$ çökermi?
(Yanıt : Çöker)
- 11.35. Bir çözeltinin 100 mL si 0,01 mol K_2SO_4 ve 0,001 mol K_2CO_3 içermektedir. Bu çözeltiliye yavaş yavaş bir Ca^{2+} tuzu çözeltisi katılıyor. Önce hangi anyon çöker ve öteki anyon çökmeye başladığında ilk anyondan kaç mg çözünmüş olarak kalır?
(Yanıt : Önce $CaCO_3$ çöker ; 0,316 mg CO_3^{2-} /100 mL)
- 11.36. 250 mL sinde 0,01 mol Ba^{2+} ve 0,02 mol Ca^{2+} içeren bir çözeltiliye yavaş yavaş K_2CrO_4 çözeltisi katılıyor. İkinci katyon çökmeye başladığında, ilk katyondan kaç mg çözünmüş olarak kalır?
(Yanıt : $4,643 \cdot 10^{-4}$ mg Ba^{2+} /250 mL)
- 11.37. 0,02 M Al^{3+} ; 0,03 M Fe^{3+} ve 0,035 M Cr^{3+} içeren bir çözeltide OH^- iyonu konsantrasyonu yavaş yavaş artırıldığında, hidrok-sitlerin çöküş sırasını belirtiniz.
[Yanıt : $Fe(OH)_3$; $Cr(OH)_3$; $Al(OH)_3$]
- 11.38. Baryum sülfatın çözünürlük çarpımı, $1,1 \cdot 10^{-10}$ dur. Aşağıda verilen dengeler ve denge sabitleri yardımıyla BaF_2 nin çözünürlük çarpımını bulunuz.
 $BaSO_4(k) + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons BaCrO_4(k) + SO_4^{2-}$; $K_1 = 0,37$



11.39. 25 °C de kurşun sülfatın çözünürlük çarpımı $1,6 \cdot 10^{-8}$ dir. Aşağıda verilen dengeler ve denge sabitleri yardımıyla PbS nin çözünürlük çarpımını bulunuz.

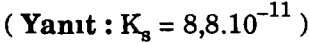


11.40. Baryum iyodatın çözünürlük çarpımı $1,5 \cdot 10^{-9}$ dur. Aşağıda verilen dengeler ve denge sabitleri yardımıyla BaCrO_4 ün çözünürlük çarpımını bulunuz.

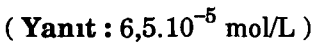


Ortak iyon etkisi

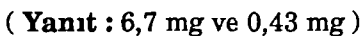
11.41. 0,001 M NaCl ile 0,002 M BaCl_2 içeren bir çözelti BaCl_2 ile doyuluyor. Çözeltideki Ba^{2+} konsantrasyonu 0,00038 M olarak bulunduğuna göre BaCl_2 ün çözünürlük çarpımını hesaplayınız.



11.42. Talyum iyodürün (TII) çözünürlük çarpımı $K_s = 6,5 \cdot 10^{-8}$ dir. Talyum iyodürün 0,001 M NaI çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L cinsinden hesaplayınız.



11.43. 300 mL saf suda ve 300 mL 0,010 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde kaç mg $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ çözünür?



11.44. $Pb(IO_3)_2$ ile doyurulmuş 0,010 M $Mg(IO_3)_2$ çözeltisinin bileşimini bulunuz.

(Yanıt : $[Mg^{2+}] = 0,010 M$; $[Pb^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-10} M$; $[IO_3^-] = 0,020 M$)

11.45. 0,1699 g $AgNO_3$ saf suda çözülerek 200 mL çözelti hazırlanıyor. Çözeltideki $AgNO_3$ miktarını 1,0 mg düzeyine indirmek için kaç gram K_2CrO_4 katılmalıdır?

(Yanıt : 0,5684 g)

11.46. % 62 oranında K_2CrO_4 içeren 0,9270 g örnek 100 mL çözelti verecek biçimde çözülüyor: (a) Çöktürme için gerekli 0,100 M $AgNO_3$ çözeltisinin hacmini % 10 fazlası ile hesaplayınız ; (b) Bu hacimde $AgNO_3$ çözeltisinin katılmasından sonra çökmeden kalan kromat yüzdesini bulunuz ; (c) Eğer çökelti 100 mL su ile yıkanırsa yıkamaya bağlı olarak kromat kaybının yüzdesi nedir?

[Yanıt : (a) 65,12 mL ; (b) % $1,19 \cdot 10^{-4}$; (c) % 0,36]

11.47. 1,0 M amonyak çözeltisinin litresinde kaç mg Mg^{2+} , $Mg(OH)_2$ biçiminde çökmeden kalabilir?

(Yanıt : 24,86 mg Mg^{2+}/L)

11.48. (X) M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi içinde bulunan $Pb(IO_3)_2$ nin molar çözünürlüğü (S) ile çözünürlük çarpımı K_s arasındaki ilişkiyi gösteriniz. (X) değeri (S) den çok daha büyük olduğunda log S değerlerine karşılık log X in değişimini gösteren grafik çizilirse nasıl bir eğri ele geçer?

(Yol gösterme: İlişki, $(S + X) (2S)^2 = K_s$ dir. $(S + X) \cong X$ olarak alınırsa bağıntı $(X) (2S)^2 = K_s$ biçimini alır. Bu bağıntının her iki yanının logaritması alınıp gerekli düzenlemeler yapılırsa, $\log X = -2 \log 2S + \log K_s$ denkleminde elde edilir. Bu denklem, $Y = mX + n$ biçiminde yazılabilen bir doğru denklemdir)

11.49. $Pb(IO_3)_2$ nin 0,010 M $Mg(IO_3)_2$ çözeltisindeki çözünürlüğünü bulunuz.

(Yanıt : $6,5 \cdot 10^{-10}$ mol/L)

11.50. Kurşun sülfatın 1,2 M $Al_2(SO_4)_3$ çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $4,44 \cdot 10^{-9}$ mol/L ; $1,35 \cdot 10^{-6}$ g/L)

11.51. $Ni(IO_4)_2$ nin çözünürlük çarpımı $1,4 \cdot 10^{-8}$ dir. 0,1 M KIO_4 çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız.

(Yanıt : $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L)

11.52. Kalsiyum sülfatın 1,25 M alüminyum(III) sülfat çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $2,427 \cdot 10^{-6}$ mol/L ; $3,30 \cdot 10^{-4}$ g/L)

11.53. $Mg_3(AsO_4)_2$ bileşiğinin 0,2 M $MgSO_4$ çözeltisindeki çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $8,1 \cdot 10^{-10}$ mol/L ; $2,84 \cdot 10^{-7}$ g/L)

11.54. $Co(OH)_2$ için $K_s = 6,3 \cdot 10^{-15}$ dir. pH = 8,5 için $Co(OH)_2$ nin çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $6,31 \cdot 10^{-4}$ mol/L ; 0,05865 g/L)

11.55. 1,00 litre : (a) suda ; (b) 0,100 M $Na_2C_2O_4$; (c) 0,0100 M $CaCl_2$; (d) 0,100 M $NaNO_3$ çözeltilerinde kaç gram CaC_2O_4 çözünür?

[Yanıt : (a) $6,14 \cdot 10^{-3}$ g ; (b) $2,95 \cdot 10^{-6}$ g ; (c) $2,95 \cdot 10^{-5}$ g ; (d) $6,14 \cdot 10^{-3}$ g dan hafifçe fazla]

Sülfürlerin çökmesi

11.56. Aşağıdaki metallerin $1,00 \cdot 10^{-4}$ M çözeltilerinin H_2S ile doyurulması durumunda çökmenin başlaması için en düşük pH ne olmalıdır?

(a) Pb^{2+} ; (b) Bi^{3+} ; (c) Co^{2+} ; (d) Mn^{2+}

[Yanıt : (a) - 0,86 ; (b) - 4,39 ; (c) 2,24 ; (d) 7,64]

11.57. Aşağıdaki metallerin sülfürleri biçiminde çökmeye başlaması için ortamdaki sülfür iyonu konsntrasyonu en az ne olmalıdır?

(a) 0,100 M $CuCl_2$

(d) $1,00 \cdot 10^{-3}$ M $Bi(NO_3)_3$

(b) $1,00 \cdot 10^{-4}$ M $AgNO_3$

(e) $1,00 \cdot 10^{-6}$ M $Hg(NO_3)_2$

(c) 0,0200 M $TlNO_3$

[Yanıt : (a) $6,30 \cdot 10^{-35}$ M ; (b) $6,30 \cdot 10^{-42}$ M ; (c) $1,25 \cdot 10^{-17}$ M ;

(d) $4,64 \cdot 10^{-31}$ M ; (e) $1,60 \cdot 10^{-46}$ M]

11.58. Doymuş bir H_2S çözeltisinde $[H_3O^+] = 0,1$ mol/L dir. Bu çözeltide çökmeden kalan SnS konsantrasyonu bulunuz.

(Yanıt : $7,69 \cdot 10^{-7}$ mol/L)

11.59. $pH = 4$ olan bir çözeltide demir sülfürün çözünürlüğünü mol/L ve g/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $3,846 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; $3,38 \cdot 10^{-3}$ g/L)

11.60. $pH = 4,5$ olan bir çözeltinin 250 mL sinde kaç gram FeS çözülmüş olarak bulunur?

(Yanıt : $8,45 \cdot 10^{-5}$ g)

11.61. 250 mL 0,125 M asetik asit çözeltisinde 0,01875 mol sodyum asetat çözülmesiyle hazırlanan bir tampon çözelti H_2S gazı ile doyuruluyor. Bu çözeltide çökmeden kalabilen Fe^{2+} iyonu miktarını mol/L cinsinden hesaplayınız.

(Yanıt : $3,226 \cdot 10^{-6}$ mol/L)

11.62. H_2S ile doyurulmuş ve $pH = 3$ olan bir çözeltide demir(II) sülfürün çözünürlüğünü mol/L cinsinden bulunuz.

(Yanıt : $3,846 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

- 11.63. $0,002 \text{ mol/L MnSO}_4$ ile $0,0003 \text{ mol/L HCl}$ içeren bir çözelti H_2S ile doyurulduğunda MnS çökermi ?
(Yanıt : Çökmez)
- 11.64. $0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ ve $0,05 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ içeren bir tampon çözelti H_2S ile doyuruluyor. Bu çözeltide çökmeden kalan Fe^{2+} miktarını mol/L cinsinden bulunuz.
(Yanıt : $4,65 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$)
- 11.65. 100 mL sinde $0,02 \text{ g ZnCl}_2$ içeren bir çözeltinin H_2S ile doyurulması durumunda ZnS in çökmemesi için ortamın pH değeri ne olmalıdır?
(Yanıt : $\text{pH} = -0,038$)
- 11.66. 250 mL çözeltide 1 mmol ZnCl_2 ve 2 mmol MnCl_2 bulunmaktadır. Çözeltiden H_2S gazı geçirildiğinde manganın çözeltide kalıp çinkonun çökmesi için ortamın pH değeri ne olmalıdır?
(Yanıt : $-0,256 \leq \text{pH} \leq 6,690$)
- 11.67. PbF_2 nin $\text{pH} = 1,0$ olarak tamponlanmış bir çözeltideki molar çözünürlüğünü bulunuz.
(Yanıt : $0,05289 \text{ mol/L}$)
- 11.68. Kobalt oksalatın (CoC_2O_4), (a) $\text{pH} = 4$ ve (b) $\text{pH} = 2$ olarak tamponlanmış çözeltilerdeki çözünürlüğünü bulunuz.
[Yanıt : (a) $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; (b) $3,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$]
- 11.69. 250 mL $0,100 \text{ M HNO}_3$ çözeltisinde kaç mol SrF_2 çözünür?
(Yanıt : $5,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$)



KRİSTALLENME

12.1. KATILARIN YAPISI VE KRİSTALLER

Katıların yapısı

Katılar, yapılarındaki düzen açısından iki temel gruba ayrılırlar. Katıyı oluşturan taneciklerin (molekül veya iyon) çeşitli nitelikteki kuvvetlerin etkisi ile belirli bir geometrik düzen içinde üç boyutlu olarak oluşturdukları yapıya *kristal yapı* adı verilir. Buna göre katılar, kristal yapıda olanlar ve kristal yapıda olmayanlar olarak iki gruba ayrılırlar. Kristal yapıda olmayan katılarda katıyı oluşturan tanecikler düzensiz bir biçimde dizilmişlerdir. Bu tür katılara *amorft katılar* adı verilir. Kristal yapıdaki katılar da katıyı oluşturan tanecikleri bir arada tutan kuvvetlerin niteliklerine göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Bunlar, *metalik katılar*, *iyonik katılar*, *ağ örgülü katılar* (kovalent yapılı) ve *moleküler katılar*'dır. Kristal yapılı katı türlerinin özellikleri (Çizelge - 54) de verilmiştir.

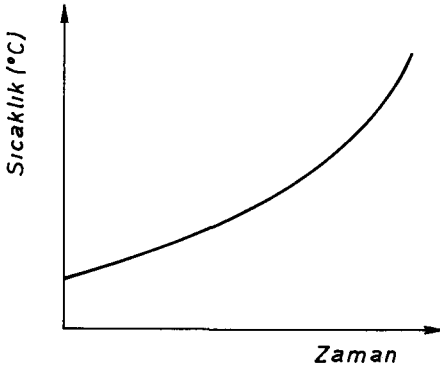
Amorf ve kristal yapılı katılar arasındaki başlıca fark bunların erime ve donmaları sırasında ortaya çıkar. Amorf bir maddenin ısıtılması durumunda madde gitgide yumuşar, akışkanlığı artar ve sonunda sıvılaşır. Amorf katılar donma sırasında da karşıt yolu izlerler. Buna karşılık, kristal yapılı katılar ısıtıldıklarında belirli bir sıcaklığa kadar katılıklarını korurlar ve bu sıcaklıkta katı durumdan sıvı duruma

geçerler. Erime adı verilen bu olay sırasında sıcaklık sabit kalır ve bu sıcaklığa katının *erime noktası* adı verilir. Bu tür katılar sıvı durumdan katı duruma geçerken de karşıt yolu izlerler. Bu durumda erime noktasına karşılık olan ve sıvı durumdan katı duruma geçişi belirleyen sıcaklık *donma noktası* olarak adlandırılır. Amorf bir maddenin ısıtılmasına ilişkin ısınma eğrisi (Şekil – 71) de ve kristal bir maddenin ısıtılmasına ilişkin ısınma eğrisi de (Şekil – 72) de gösterilmiştir.

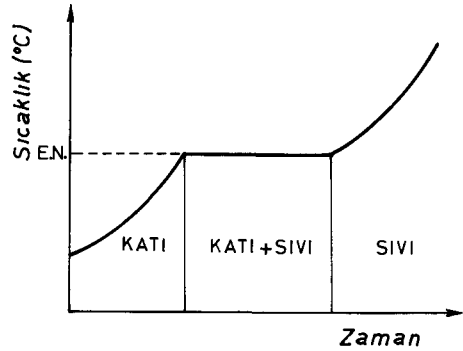
ÇİZELGE – 54

Kristal yapı katı türleri

| Özellikler | Katı türleri | | | |
|------------------------------|--|--|---------------------------|--|
| | Metalik | İyonik | Ağ örgülü | Moleküler |
| Birimler | (+) yüklü iyonlar | (+) ve (-) yüklü iyonlar | Atomlar | Moleküller |
| Kimyasal bağ (Çekme kuvveti) | (+) yüklü iyonlar ile elektron bulutu arasındaki elektrostatik çekme (Metalik bağ) | (+) ve (-) yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekme (İyonik bağ) | Kovalent bağ | Dipol - dipol çekmesi ve Vander Waals kuvvetleri |
| Isı ve elektrik iletkenliği | İletken | Katı durumda iletmez, sıvı durumda iletir | Yalıtkan | İletmez |
| Sertlik | Çeşitli sertlikte | Sert ve kırılgan | Çok sert (Grafit yumuşak) | Yumuşak |
| Örnekler | Na, Cu, Fe, Al | NaCl, CaF ₂ , MgO | Elmas, grafit, Si | Buz (H ₂ O), fosfor (P ₄), naftalin |

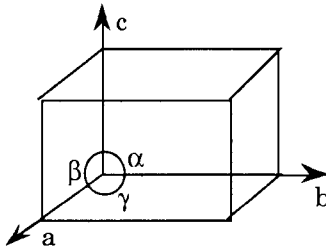


Şekil - 71 : Amorf bir maddenin ısıtılmasına ilişkin ısınma eğrisi.



Şekil - 72 : Kristal yapı bir maddenin ısıtılmasına ilişkin ısınma eğrisi.

Kristaller belirli bir geometrik biçime sahiptirler ve bu biçimlerini her koşul altında korurlar. Kristallerin belirli geometrik biçimlerini korumasını sağlayan yasa yüzeyler arasındaki açların sabit olmasıdır. Kristaller simetri özelliklerine göre çeşitli gruplar altında toplanırlar. Bu gruplara *kristal sistemleri* adı verilir. Bir kristalin yapı özelliklerinin tümünü gösteren üç boyutlu en küçük birimine *birim hücre* adı verilir. İlke olarak, bir kristal şebekesi birim hücrenin üç boyutta sonsuz olarak tekrarlanması sonucu oluşur. Birim hücrenin kenar uzunlukları veya boyutları, kristal şebekesinin eksenleri üzerinde özdeş durumdaki noktalar arasındaki uzaklıklara eşittir. Bir birim hücre (Şekil - 73) de gösterilmiştir.

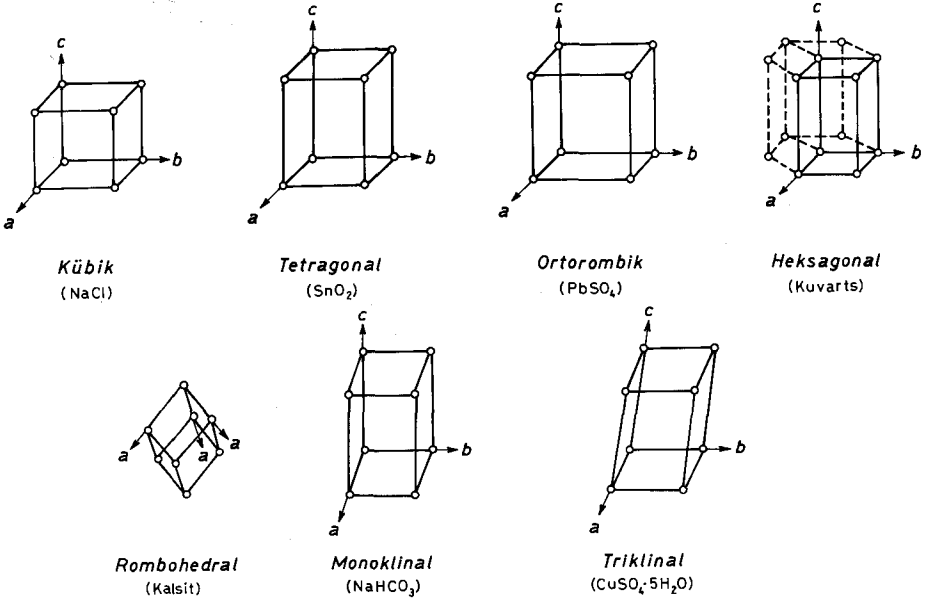


Şekil - 73 : Birim hücre.

Kristal sistemleri birim hücreyi oluşturan eksenlerin uzunluklarına ve bunların aralarındaki açılara göre yedi simetri grubuna ayrılırlar. Kristal sistemleri, bunların eksen uzunlukları, açı özellikleri ve birim hücreleri aşağıda (Çizelge - 55) ve (Şekil - 74) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 55
Kristal sistemleri

| Kristal sistemi | Eksen uzunlukları | Eksenler arası açılar |
|-----------------|-------------------|--|
| Kübik | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Ortorombik | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Monoklinal | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$ |
| Triklinal | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| Heksagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$ |
| Rombohedral | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |



Şekil - 74 : Kristal sistemlerine ilişkin birim hücreler.

Bir birim hücrede bulunan atom sayısının belirlenmesi için bitişik birim hücreler arasında paylaşılan atomlar göz önüne alınır ve aşağıdaki kurallar uygulanır.

1. Bir yüzeyde bulunan atomlar iki komşu hücre arasında eşit olarak paylaşılır ve bir birim hücreye düşen pay 1/2 atomdur.

2. Bir kenar üzerinde bulunun atomlar dört komşu hücre arasında eşit olarak paylaşılır ve bir birim hücreye düşen pay $1/4$ atomdur.

3. Bir birim hücrenin köşesinde bulunan atomlar sekiz komşu hücre arasında eşit olarak paylaşılırlar ve bir birim hücreye düşen pay $1/8$ atomdur.

4. Bütünüyle bir birim hücre içinde bulunan ve başkalarıyla paylaşılmayan atomlar durumunda bir birim hücreye düşen pay 1 atomdur.

Sertlik

Kristallerin sertliklerini belirtmek için çeşitli çizelgeler yapılmıştır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan bir tanesi *Mohs sertlik çizelgesi*'dir. Bu çizelgede doğada bulunan on tane mineral sertliklerine göre yumuşaktan serte doğru sıralanmıştır. Sırada bulunan bir mineral kendisinden daha yumuşak olanları çizer ve kendisinden daha sert olanlar tarafından çizilir.

Sertlik 1 : *Talk*

Sertlik 6 : *Ortoklas (Feldspat)*

Sertlik 2 : *Jips*

Sertlik 7 : *Kuvars*

Sertlik 3 : *Kalsit*

Sertlik 8 : *Topaz*

Sertlik 4 : *Fluorit*

Sertlik 9 : *Korund*

Sertlik 5 : *Apatit*

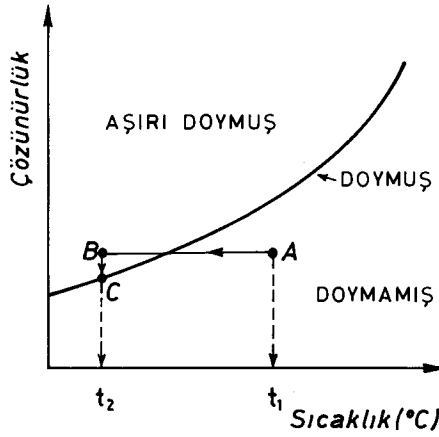
Sertlik 10 : *Elmas*

12.2. KRİSTALLENME

Çözünürlüğü sıcaklıkla artan bir maddenin sıcakta doymuş çözeltisi soğumaya bırakılırsa, soğukta doygunluk sınırı aşılabacağından bu sıcaklıktaki doygunluk sınırına varılıncaya kadar çözünmüş olarak bulunan maddenin bir bölümü katı durumda çözüldüğüden ayrılır. Aynı olay, doymuş bir çözeltinin sabit sıcaklıkta buharlaştırılması durumunda da ortaya çıkar. Bu olaya, yani belirli bir sıcaklıkta doygunluk sınırının üzerinde olan madde fazlasının çözüldüğüden katı durumda ayrılmasına *kristallenme* adı verilir.

Bazı maddelerin doymuş çözeltileri kristallenme olmadan da soğutulabilir. Bu durumda, aynı sıcaklıktaki doymuş çözüldüğüden oranla daha fazla miktarda madde içeren *aşırı doymuş çözelti* oluşur. Aşırı doymuş çözeltiler çok kararsızdırlar ve içine bir aşı kristali atılması veya kabın

iç yüzeyine bir cam bagetle sürtülmesi durumunda derhal kristallenme başlar. Bir çözeltinin doyma durumunun anlaşılması için içine çözünen maddenin bir kristali atılır. Atılan kristal çözünürse çözelti doymamış, çözünmeden kalırsa doymuş ve aniden bir kristallenme ortaya çıkarsa aşırı doymuş demektir. Bu durumlar çözünürlük eğrileri incelenerek kolaylıkla açıklanabilir. Bir maddenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini gösteren çözünürlük eğrisini göz önüne alalım. (Şekil - 75). Grafik düzlemindeki her nokta bir sıcaklık - çözünürlük çiftine karşılıktır.

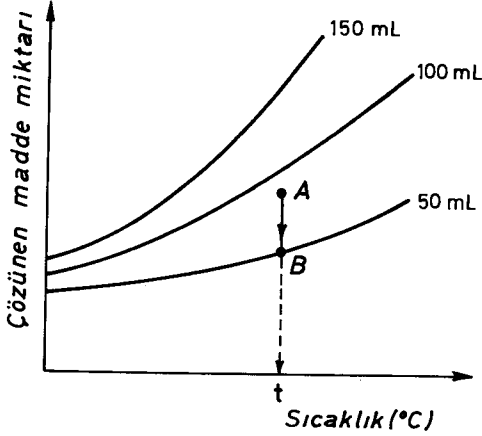


Şekil - 75 : Bir çözeltinin soğutulması sonucunda kristallenme.

Belirli bir sıcaklık için çözeltinin bileşimine karşılık olan nokta çözünürlük eğrisinin üzerinde ise çözelti doymuş, eğrinin alt bölgesinde ise çözelti doymamış ve eğrinin üst bölgesinde ise çözelti aşırı doymuştur. Eğer, t_1 sıcaklığında bulunan ve bileşimi A noktası ile gösterilen bir çözelti t_2 sıcaklığına kadar soğutulacak olursa B noktasına ulaşılır. Bu B noktasına karşılık olan bileşim dengesiz aşırı doymuş alana düştüğünden bu sıcaklıktaki denge bileşimine yani C noktasına ulaşabilmesi için bir miktar madde çözüldükten sonra katı olarak ayrılır yani kristallenir.

Benzer bir durum çözeltinin hacminin azaltılmasında da ortaya çıkar. Bir çözeltinin değişik hacimlerinde çözünmüş olarak bulunan madde miktarlarının sıcaklıkla değişimini gösteren eğrileri göz önüne alalım. (Şekil - 76). Belirli bir t sıcaklığında maddenin çözünürlüğüne karşılık olan A noktası 100 mL eğrisine göre doymamış alandadır. Eğer buharlaşma yoluyla çözeltinin hacmi 50 mL ye getirilecek olursa A noktası aşırı doymuş alana düşer. Bu durumda aynı sıcaklıkta çözüldükten sonra katı olarak ayrılır yani kristallenir.

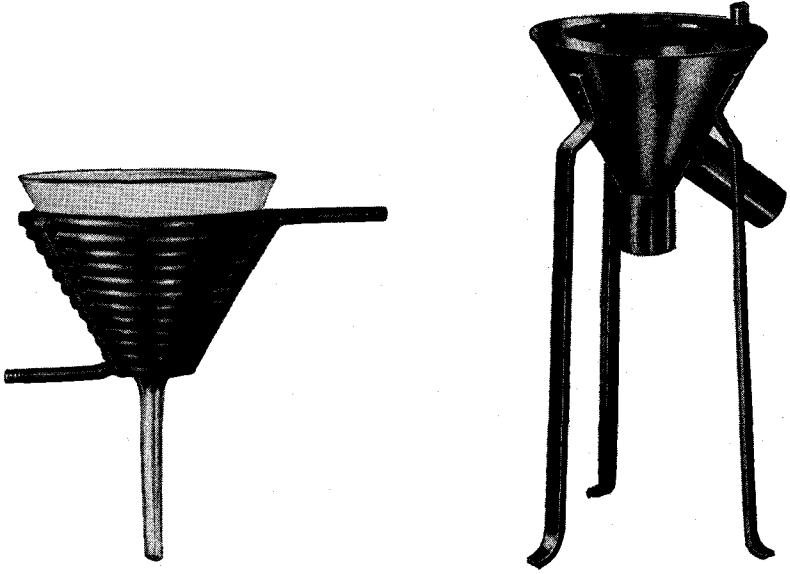
genin yeniden kurulabilmesi yani doymuŖluęa karŖılık olan B noktasının elde edilebilmesi için bir miktar madde kristallenerek çözeltiden ayrılır.



Ŗekil - 76 : Bir çözeltinin hacminin azaltılması sonucunda kristallenme.

Böylece elde edilen ve ana çözeltiden süzme veya santrifüjleme yoluyla ayrılarak kurutulan kristaller genellikle başlangıç maddesinden daha saftırlar. Kristallendirme işleminin laboratuvar ve endüstride maddelerin saflaştırılmasında önemli bir yer kaplar. Koşulların ayarlanması ile ya ana madde çözeltiden kristallenir ve yabancı maddeler çözeltide kalır ya da yabancı maddeler kristallenir ve ana madde çözünmüş olarak kalır. Kristallerin ayrılmasından sonra geriye kalan doymuş çözeltiye *ana çözelti* adı verilir.

Laboratuvarda sıcakta doymuş çözeltilerin soğumadan ve dolayısıyla herhangi bir kristallenme olmadan süzölebilmesi için ceketli huniler kullanılır. Bu hunilerin dışındaki helezon borudan sıcak su geçirilir (Ŗekil - 77a) veya ceketle bulunan su bir bek alevi ile ısıtılır. (Ŗekil - 77b).



Şekil - 77 : Ceketli huniler.

12.3. VERİM HESAPLARI

Kristallendirme işlemlerinin pek çoğunda işlemin yürüyüşünün çok yavaş ve oluşan kristallerin çözelti ile temasa gelen yüzeyleri çok büyük olduğundan işlem sonucundan ana çözelti çıkış sıcaklığına karşılık olan doygunluktadır. Sakkaroz gibi bazı maddelerin çok yavaş kristallenmesi nedeniyle uzun bir süre kristallerle temasta kalan ana çözelti gene de aşırı doygunluğunu sürdürür. Bununla birlikte, ana çözeltinin konsantrasyonu genellikle çözünürlük eğrisinden okunur. Bu nedenle, bir kristallendirme işleminin verimi çözünürlük ile ilgili bilgilerden hesaplanabilir. Bunun için çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu ile işlem sonundaki sıcaklığının bilinmesi gerekir.

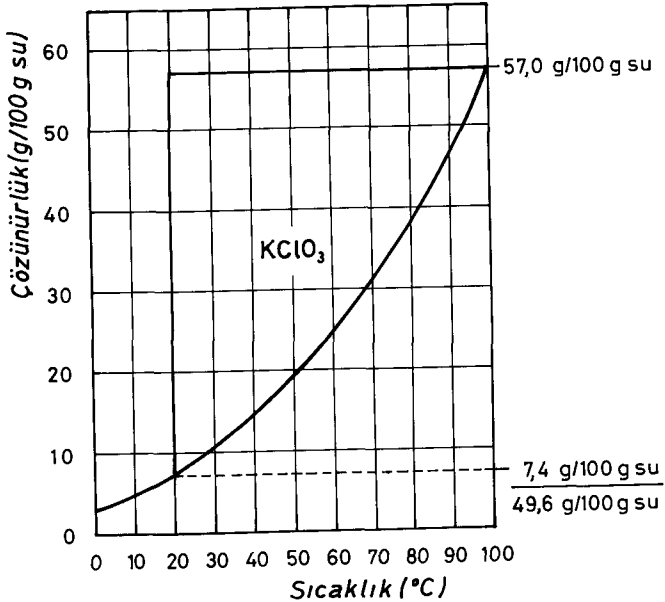
Kristal suyu almadan kristallenen maddelerle ilgili verim hesaplarında çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu ile kristallerin elde edildiği son sıcaklığa karşılık olan çözünürlük arasındaki farkın alınması yeterlidir. Çözeltide bulunan su inert madde olarak davranıp işlem boyunca değişmeden kaldığından konsantrasyonlar katı maddenin ağırlık yüzdesi yerine çözeltide bulunan su miktarına göre belirtilmelidir. Başka bir deyimle, konsantrasyonlar ve çözünürlüklerin belirtilmesinde çözücünün (suyun) belirli bir miktarında (örneğin 100 gramında)

çözünmüş olarak bulunan madde miktarı kullanılır. Kristallendirme işlemi sırasında buharlaşma nedeniyle çözücü kaybı olması durumunda gerekli düzeltmenin yapılması gerekir.

ÖRNEK : 100 °C de doymuş potasyum klorat çözeltisinin 20°C ye soğutulması durumunda 100 g su başına kaç gram potasyum klorat kristallenerek ayrılır?

Çözüm : Sıcakta doymuş çözelti soğutulduğu zaman potasyum kloratın çözünürlüğü azalacağından, oda sıcaklığında doymunluk için gerekli olandan daha fazla olan madde çözeltiden ayrılır. Bu durumu daha iyi açıklayabilmek için potasyum kloratın çözünürlük eğrisini göz önüne alalım.

100 °C de doymuş çözeltide 100 g suda 57,0 g $KClO_3$ çözünmüş olarak bulunur. Buna karşılık 20°C de 100 g suda 7,4 g $KClO_3$ çözünmüş olarak bulunabilir. Buna göre, çözeltinin 100 °C den 20 °C ye soğutulması durumunda 100 g su başına $57,0 - 7,4 = 49,6$ g $KClO_3$ kristallenerek ayrılacaktır. Görüldüğü gibi, çözünürlüklerin çözücünün belirli bir miktarında çözünen madde miktarı olarak verilmesi (örneğin, g/100 g çözücü) kristallenme hesaplarında büyük kolaylık sağlamaktadır.



ÖRNEK : 60 °C de doymuş 100 g sodyum klorür çözeltisinin 10 °C ye soğutulması durumunda çöken madde miktarını ve yüzdesini hesaplayınız.

Çözüm : 60 °C deki çözünürlük 37,3 g/100 g su ve 10 °C deki çözünürlük 35,8 g/100 g su olduğundan çözeltinin 60 °C den 10 °C ye soğutulması durumunda 100 g su başına 37,3 – 35,8 = 1,5 g sodyum klorür kristallenir. Bu tuz, 100 + 37,3 = 137,3 g çözeltiden kristallendiğinden 100 g çözeltiden kristallenen sodyum klorür miktarı,

$$\begin{array}{r} 137,3 \text{ g çözeltiden} \quad 1,5 \text{ g NaCl} \\ 100 \text{ g çözeltiden} \quad X \text{ g NaCl} \\ \hline X = \frac{100 \cdot 1,5}{137,3} = 1,1 \text{ g NaCl} \end{array}$$

bulunur. Buna göre kristallenen tuz yüzdesi de,

$$\text{Ürün yüzdesi} = \frac{1,5}{37,3} \cdot 100 = \% 4,02$$

olur.

ÖRNEK : 60 °C de doymuş bir potasyum nitrat çözeltisinin 100 gramının 10 °C ye soğutulması durumunda kristallenen madde miktarını ve yüzdesini bulunuz.

Çözüm : Potasyum nitratın 60 °C deki çözünürlüğü 109,6 g/100 g su ve 10 °C deki çözünürlüğü de 20,9 g/100 g su olduğuna göre, çözeltinin 60 °C den 10 °C ye soğutulması durumunda 100 g su başına kristallenen madde miktarı 109,6 – 20,9 = 88,7 g/100 g su olur. Bu kristaller 109,6 + 100 = 209,6 g çözeltiden oluştuğuna göre, 100 g çözeltiden oluşan kristal miktarı,

$$\begin{array}{r} 209,6 \text{ g çözeltiden} \quad 88,7 \text{ g KNO}_3 \\ 100 \text{ g çözeltiden} \quad X \text{ g KNO}_3 \\ \hline X = \frac{100 \cdot 88,7}{209,6} = 42,3 \text{ g KNO}_3 \end{array}$$

bulunur. Buna göre, kristallenen KNO₃ yüzdesi

$$\text{Ürün yüzdesi} = \frac{88,7}{109,6} \cdot 100 = \% 80,93$$

bulunur.

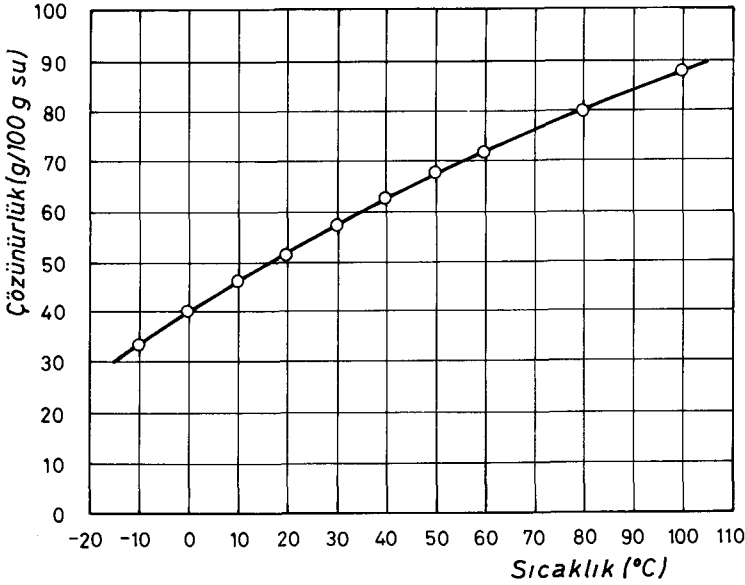
ÖRNEK : Üre'nin sudaki çözünürlüğü aşağıda verilmiştir:

| t (°C) | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| g /100 g su | 33,5 | 40,0 | 46,0 | 51,9 | 57,2 | 62,3 | 67,2 | 71,5 | 80,0 | 88,0 |

(a) Ürenin çözünürlük eğrisini çiziniz.

(b) 100 °C de bulunan 250 g doymuş üre çözeltisi 200 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 20 °C ye soğutuluyor. Ne kadar üre kristallenerek ayrılır?

Çözüm : (a) Ürenin çözünürlük eğrisi aşağıda verilmiştir:



(b) 100 °C de $100 + 88 = 188$ g çözeltilde 88 g üre olduğuna göre 250 g çözeltildeki üre miktarı,

$$188 \text{ g çözeltilde} \qquad 88 \text{ g üre}$$

$$250 \text{ g çözeltilde} \qquad X \text{ g üre}$$

$$X = 117,02 \text{ g}$$

dır. Çözeltideki su miktarı $250,00 - 117,02 = 132,98$ g olduğundan çözeltinin 200 g kalıncaya kadar bularlaştırılması sonucunda $250 - 200 = 50$ g su buharlaştığından geriye $132,98 - 50,00 = 82,98$ g su kalır. 20°C de $82,98$ g suda çözülmüş olarak bulunabilen üre miktarı,

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g suda} \qquad \qquad 51,9 \text{ g üre} \\ 82,98 \text{ g suda} \qquad \qquad X \text{ g üre} \\ \hline X = 43,06 \text{ g} \end{array}$$

olduğundan $117,02 - 43,06 = 73,96$ g üre kristallenir.

ÖRNEK : 100°C de bulunan 250 g doymuş KNO_3 çözeltisi önce 200 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp ardından 20°C ye soğutuluyor. Ne kadar KNO_3 çözeltide kalır? (100 g suda 100°C de 245,2 g ve 20°C de 31,5 g KNO_3 çözünür).

Çözüm : 100°C de 100 g su + 245,2 g $\text{KNO}_3 = 345,2$ g çözeltide 245,2 KNO_3 çözülmüş olarak bulunmaktadır. Buna göre, 250 g çözeltide bulunan KNO_3 miktarı,

$$\begin{array}{r} 345,2 \text{ g çözeltide} \qquad \qquad 245,2 \text{ g } \text{KNO}_3 \\ 250 \text{ g çözeltide} \qquad \qquad X \text{ g } \text{KNO}_3 \\ \hline X = 177,58 \text{ g } \text{KNO}_3 \end{array}$$

dır. Buradan çözeltideki su miktarı da, $250 - 177,58 = 72,42$ g H_2O olarak bulunur. Buharlaştırma sırasında yalnız su buharlaşacağından buharlaşan su miktarı $250 - 200 = 50$ g ve çözeltide kalan su miktarı da $72,42 - 50,00 = 22,42$ g dır. Buna göre, 20°C için, çözeltide kalan KNO_3 miktarı,

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g suda} \qquad \qquad 31,5 \text{ g } \text{KNO}_3 \\ 22,42 \text{ g suda} \qquad \qquad X \text{ g } \text{KNO}_3 \\ \hline x = 7,06 \text{ g } \text{KNO}_3 \end{array}$$

bulunur. Bu miktar, çözeltide kalan KNO_3 miktarı olduğuna göre, $177,58 - 7,06 = 170,52$ g KNO_3 kristallenerek çöker.

ÖRNEK : % 48 oranında $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeren bir çözeltinin 100 gramının 20°C ye soğutulması durumunda ne kadar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallenerek çöker? (20°C de 100 g suda 70,0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözünür; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158,11$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,18$).

Çözüm : Maddenin kristal suyu içeren hidratize tuz olarak kristallenmesi durumunda yukarıdaki örneklerde uygulanan basit hesaplama yöntemi doğru sonuç vermez. Çünkü çöken kristaller ana çözültiden belirli miktarda suyu da birlikte götürürler. Bu durumda çözültideki su miktarı da değişir. Bu nedenle kristallenme hesapları sırasında çözültülerin bileşimleri hidratize tuz ve su fazlası (veya serbest su) cinsinden gösterilir. Kristallenme olayı süresince serbest su miktarı sabit kaldığından serbest su miktarına göre gösterilen konsantrasyonların birbirinden çıkartılması ile kristallenen tuz miktarı bulunur.

Başlangıçta 100 g çözülti 48 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile 52 g su içermektedir. Buna karşılık 20°C de 100 g suda 70 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözülmüş olarak bulunabilir. Bu değerler 100 g serbest suda çözülmüş olarak bulunan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ biçimine dönüştürülür. Sonuçlar aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir:

| | Toplam su (g) | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (g) | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g) | Hidrat suyu (g) | Serbest su (g) | 100 g serbest su başına hidrat |
|---------------------------------------|------------------|--|--|--------------------|-------------------|-----------------------------------|
| İlk çözülti | 52 | 48 | 75,3 | 27,3 | 24,7 | 305 |
| Son çözülti (20°C) | 100 | 70 | 109,9 | 39,9 | 60,1 | 183 |

Çözeltinin ilk sıcaklıktan son sıcaklığa soğutulması ve kristallenme serbest su miktarını etkilemez ve bu nedenle serbest su miktarı karşılaştırma için en uygun bileşendir. Çizelgenin son sütunundaki değerlerin birbirinden çıkartılmasıyla 100 g serbest su başına kristallenen madde miktarı $305 - 183 = 122$ g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / 100$ g serbest su bulunur. Bu kristaller, $100 + 305 = 405$ g çözültiden ayrılmış olduğundan, verim 405 g çözülti için 122 g veya 100 g % 48 lik çözülti için 30,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dur.

ÖRNEK : 60°C de doymuş 100 g sodyum sülfat çözeltisinin 10°C ye soğutulması durumunda kristallenen hidratize tuz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) miktarını ve yüzdesini hesaplayınız. ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,04$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 322,19$).

Çözüm : Yüksek sıcaklıklarda susuz tuz kararlı olmakla birlikte 10°C de sulu çözülti ile dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dengededir. 100 g

suda 60 °C de 45,3 g ve 10 °C de 9,0 g susuz tuz çözünür. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerindeki Na_2SO_4 yüzdesi,

$$\frac{142,04}{142,04 + 180,15} \cdot 100 = \% 44,086 \cong \% 44,1$$

$$322,19$$

dir. 100 g çözeltiden oluşan $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin miktarı X g ise Na_2SO_4 için madde dengesi yazılarak,

$$100 \cdot \frac{45,3}{145,3} = (100 - X) \frac{9}{109} + 0,441 X$$

| | | |
|---|--|---|
| $\underbrace{\hspace{10em}}$ | $\underbrace{\hspace{10em}}$ | $\underbrace{\hspace{10em}}$ |
| Başlangıç çözeltisindeki Na_2SO_4 miktarı | Son çözeltideki Na_2SO_4 miktarı | Kristallenen Na_2SO_4 miktarı |
| $31,2 = 8,3 - 0,083 X + 0,441 X$ | | |
| $0,358 X = 22,9$ | | |

$$X = 63,96 \text{ g } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

bulunur. Başlangıç çözeltisindeki $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ miktarı,

$$31,2 \cdot \frac{322,19}{142,04} = 70,77 \text{ g}$$

olduğundan ürün yüzdesi,

$$\frac{63,96}{70,77} \cdot 100 = \% 90,38$$

dir.

12.4. FRAKSİYONLU KRİSTALLENDİRME

Maddelerin çözünürlüklerinin farklı olmasından ve çözünürlüğün de genellikle sıcaklıkla birlikte artmasından yararlanılarak bir çok madde kristallendirme yoluyla birbirlerinden ayrılabilir. Çeşitli maddeler içeren ve sıcakta doymuş bir çözelti yavaş yavaş soğutulduğunda önce az çözünen bileşen kristallenerek ayrılır. İki veya daha çok sayıda madde içeren bir çözelti durumunda genellikle, (1) bunların saf bileşenler olarak ayrılması veya (2) bunlardan birinin ayrılıp ötekinin çözeltide kalması olanaklıdır. Bunlardan hangisinin olabileceği göz önüne alınan

sistemin çözünürlüğüne ve faz ilişkilerine bağlıdır. Genellikle ikinci durum, bileşenlerden birinin çözünürlüğünün sıcaklıkla birlikte ötekinin çözünürlüğüne oranla daha hızlı bir değişim göstermesi durumunda gerçekleşir. Genellikle karışım durumundaki maddelerin ayrılması veya bir maddenin içerdiği safsızlıklardan kurtarılması amacıyla uygulanan bu yönteme *fraksiyonlu kristallendirme* adı verilir. Bu yolla yapılan ayırmalar hiç bir zaman kantitatif olmaz, ancak yarı kantitatif olarak ayırma olanağı vardır.

ÖRNEK : 100 °C de 25 g suda 2,5 g K_2SO_4 ile 10,0 g $K_2Cr_2O_7$ içeren bir çözeltinin 20 °C ye soğutulması durumunda hangi maddeden kaç gram çöker? (100 g suda 100 °C de 24,1 g K_2SO_4 ve 102,0 g $K_2Cr_2O_7$; 20 °C de 11,11 g K_2SO_4 ve 13,1 g $K_2Cr_2O_7$ çözünür).

Çözüm : 100 °C de 25 g suda $102,0/4 = 25,5$ g $K_2Cr_2O_7$ ve $24,1/4 = 6,025$ g K_2SO_4 çözünmüş olarak bulunabilir. Buna göre, elimizdeki çözelti bu sıcaklıkta her iki tuz için de doymuş olmadığından herhangi bir çökelti olmaz. 20 °C de 25 g suda $13,1/4 = 3,275$ g $K_2Cr_2O_7$ ve $11,11/4 = 2,777$ g K_2SO_4 çözünmüş olarak bulunabilir. Çözeltide 2,5 g K_2SO_4 ve 10 g $K_2Cr_2O_7$ bulunduğundan 20 °C de $K_2Cr_2O_7$ için doyumluk sınırı aşılmıştır ve bu durumda, $10,000 - 3,275 = 6,725$ g $K_2Cr_2O_7$ çöker. Çözeltide bulunan K_2SO_4 miktarı ise (2,5 g) 20 °C deki doyumluk miktarından küçük olduğundan K_2SO_4 çökmez ve böylece iki tuz birbirinden ayrılmış olur.

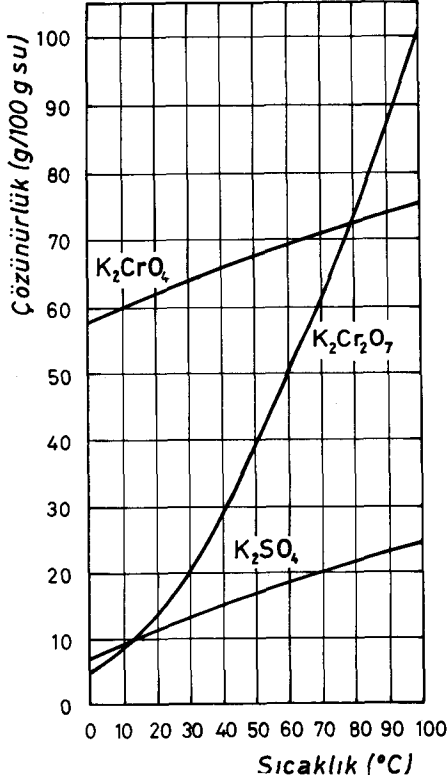
ÖRNEK : 100 °C de 200 g suda 65 g KNO_3 ile 50 g KCl çözünmüş olarak bulunmaktadır. Bu çözeltinin suyunun 100 °C de, (a) 100 g ; (b) 50 g ve (c) 25 g kalıncaya kadar buharlaştırılması durumlarında hangi maddelerden ne kadarının kristallenerek ayrılacağını bulunuz. (c) durumunda çöken maddelerin suda çözülüp suyun 100 °C de 5 g kalıncaya kadar buharlaştırılması sonucunda hangi maddeden ne kadar kristalleneceğini hesaplayınız. (100 °C de 100 g suda 249 g KNO_3 ve 57 g KCl çözünür).

Çözüm : (a) Çözeltideki suyun 100 gramının buharlaştırılması durumunda 100 g suda 65 g KNO_3 ve 50 g KCl içeren bir çözelti ele geçer ve bu çözelti her iki tuz için de doymamış olduğundan herhangi bir çökelti oluşmaz.

(b) Çözeltideki suyun 50 g kalıncaya kadar buharlaştırılması durumunda 50 g suda 65 g KNO_3 ve 50 g KCl içeren bir çözelti ele geçer. 100 °C de 50 g suda $249/2 = 124,5$ g KNO_3 ile $57/2 = 28,5$ g KCl çözünmüş olarak bulunabilir. Buna göre çözeltide KCl fazlası vardır ve $50,0 - 28,5 = 21,5$ g KCl kristallenerek çözeltiden ayrılır.

(c) Çözeltideki suyun 25 g kalıncaya kadar buharlaştırılması sonucunda 25 g suda 65 g KNO_3 ve 28,5 g KCl içeren bir çözelti ele geçer. 100 °C de 25 g suda $249/4 = 62,25$ g KNO_3 ile $57/4 = 14,25$ g KCl çözülmüş olarak bulunabilir. Buna göre bu durumda çözelti her iki tuz için de aşırı doymuştur ve $65,00 - 62,25 = 2,75$ g KNO_3 ile $28,50 - 14,25$ g = 14,25 g KCl birlikte kristallenerek çözeltiden ayrılırlar.

(d) Buharlaştırmanın yukarıda belirtildiği gibi basamaklı olarak yapılması durumunda (c) basamağında 2,75 g KNO_3 ile 14,25 g KCl den oluşan bir kristal karışımı ele geçer. Bu karışım suda çözülüp 5 g su kalıncaya kadar buharlaştırılırsa, 5 g suda $249/20 = 12,45$ g KNO_3 çözülmüş olarak bulunabileceğinden KNO_3 tümüyle çözeltide kalır. Buna karşılık, 5 g suda $57/20 = 2,85$ g KCl çözülmüş olarak bulunabileceğinden, $14,25 - 2,85 = 11,40$ g KCl kristallenerek saf durumda çöker. Böylece sürdürülen fraksiyonlu kristallendirme işlemi ile iki farklı tuzu iyi bir biçimde ayırma olanağı vardır. Ayırma işlemi tuzların çözünlükleri arasındaki farkın büyüklüğü oranında kolay, kesin ve verimli (verimi yüksek) olur.



K_2SO_4 , K_2CrO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ nin çözünlük eğrileri.

ÖRNEK : 200 g suda 80 °C de 800 g NH_4NO_3 ve 60 g $(NH_4)_2SO_4$ çözünmüş olarak bulunmaktadır.

(a) Bu çözelti 20 °C ye soğutulursa hangi tuzdan kaç gram çöker?

(b) Başlangıçtaki çözeltiden 80 °C de 50 g su buharlaştırıldıktan sonra 20 °C ye soğutulursa hangi tuzlardan kaç gram çöker?

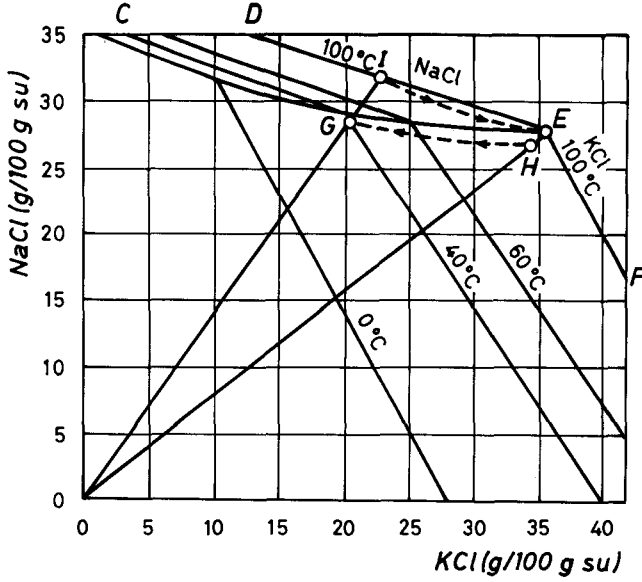
(100 g suda 20 °C de 192,0 g amonyum nitrat ve 75,4 g amonyum sülfat; 80 °C de 580,0 g amonyum nitrat ve 95,3 g amonyum sülfat çözüdür).

Çözüm : (a) 20 °C de 100 g suda 192,0 g amonyum nitrat ve 75,4 g amonyum sülfat çözünebildiğine göre, 200 g suda $2 \cdot 192,0 = 384,0$ g amonyum nitrat ve $2 \cdot 75,4 = 150,8$ g amonyum sülfat çözünmüş olarak bulunabilir. Buna göre, $800,0 - 384,0 = 416,0$ g amonyum nitrat kristallenerek ayrılır ve amonyum sülfatın tümü çözeltide kalır.

(b) Çözeltiden 50 g su buharlaştırıldığında geriye $200 - 50 = 150$ g su kalır. 20 °C de 150 g suda $(150/100) \cdot 192,0 = 288,0$ g amonyum nitrat ve $(150/100) \cdot 75,4 = 113,1$ g amonyum sülfat çözünmüş olarak bulunabilir. Buna göre, $800,0 - 288,0 = 512,0$ g amonyum nitrat çöker ve amonyum sülfatın tümü çözeltide kalır.

Geniş ölçüde uygulanan tipik bir örnek sulu çözeltiden KCl ve NaCl nin ayrılmasıdır. Bu sistemin faz diyagramında NaCl nin çözünürlüğü Y eksenine ve KCl nin çözünürlüğü ise X eksenine konulmuştur. İzotermler bileşenlerden birinin çözünürlüğünün azalmasına karşılık ötekinin çözünürlüğünün artışı gösterir. Bu durum anorganik tuzların çoğu için tipiktir. (Şekil - 78).

CE karışık tuz çizgisidir ve çözünenlerin saf bileşenler olarak ayrılması için bunların çizginin ayrı yanlarında bulunması gereklidir. Genellikle bu çizgiye % 95 - 98 oranında yaklaşma olanağı vardır. Soğutma veya derişikleştirme sırasında buharlaştırma ortaya çıkarsa bu olay bir doğru üzerinde başlangıçtan başlangıca doğru hareket biçiminde gösterilir.



Şekil - 78 : KCl - H₂O sisteminde faz diyagramı : İki tuzun çözünürlükleri X ve Y eksenlerine konulmuş ve sıcaklıklar izoterm çizgileri ile gösterilmiştir. 100 °C de katı faz ile dengede olan NaCl çözeltilerinin bileşimleri DE ve KCl çözeltilerinin bileşimleri de EF ile gösterilir. Eğer her iki katı faz birlikte bulunuyorsa çözeltinin denge bileşimi E noktasına karşılıktır. E noktası sabit basınçta sabit bir noktadır. Farklı sıcaklıklara ilişkin, E noktalarının birleştirilmesi CE gibi tek bir çizgi oluşturur. Tuz karışımlarını gösteren bu çizgi faz ayrımlarında koşulların belirlenmesi açısından çok önemlidir.

Tipik bir ayırma aşığıdaki gibi gösterilebilir:

100 °C de doymuş bir çözelti ile E noktasından başlayarak, biraz su katılıp katı faz eserleri çözülür ve başlangıçta çöken katının KCl olduğu konusundaki kuşku giderilir. HG doğrusu boyunca buharlaştırmayla birlikte soğutma yapılması KCl çökmesi ile sonuçlanır. Bu işlem sırasında NaCl nin çökmesini önlemek için buharlaşan suyun çözeltiliye katılması gereklidir. G noktasındaki çözelti bileşimi NaCl/KCl/H₂O oranları ve E deki çözeltisinin içerdiği bilinen NaCl miktarı yardımıyla hesaplanabilir. G noktasındaki çözelti 100 °C de buharlaştırılarak derişikleştirilebilir. Bu işlem sırasında çözeltideki konsantrasyonların artması sonucu I noktasına ulaşılır. Burada NaCl çöker ve çözeltideki KCl konsantrasyonu artar. Bunun sonucunda çözelti IE yolunu izler ve E başlangıç noktasına ulaşılır. Eğer konsantrasyonlar E nin ardına geçerse KCl ve NaCl karışımı çöker.

Sürekli sistemlerde çevrimin G - I arasında ortama taze NaCl ve KCl çözeltileri (seyreltik besleme çözeltileri biçiminde) katılır.

12.5. KRİSTALLENMENİN YÜRÜYÜŞÜ

Kristallerin oluşması ve büyümesi ile ilgili mekanizmaların anlaşılması kristallendirme uygulamalarında büyük önem taşır. Bu konuda yapılan çok sayıda çalışmanın sonucunda birçok kuram geliştirilmiştir. Bununla birlikte, kristallenme konusunda yapılan laboratuvar deneyleri ile endüstride kazanılan deneyimler arasındaki fark o denli büyüktür ki bunlardan nicel sonuçlar çıkarmak ve bunları endüstri çapındaki işlemlere uygulamak olanaklı değildir. Çıkarılan nitel sonuçlar bile büyük çaptaki çalışmalara çok ender durumlarda uygulanabilmektedir.

Bir çözeltilen kristallerin oluşumunun yani kristallenme olayının iki basamak üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir. Bu basamaklar, kristal çekirdeklerinin oluşumu ve oluşan bu kristal çekirdeklerinin büyüyerek kristalleri oluşturması basamaklarıdır. Bununla birlikte, çoğu durumlarda olgunlaşan kristallerin iç yapılarının yeniden düzenlenmesini kapsayan üçüncü bir basamak da söz konusudur. Bu basamakları kısaca gözden geçirelim.

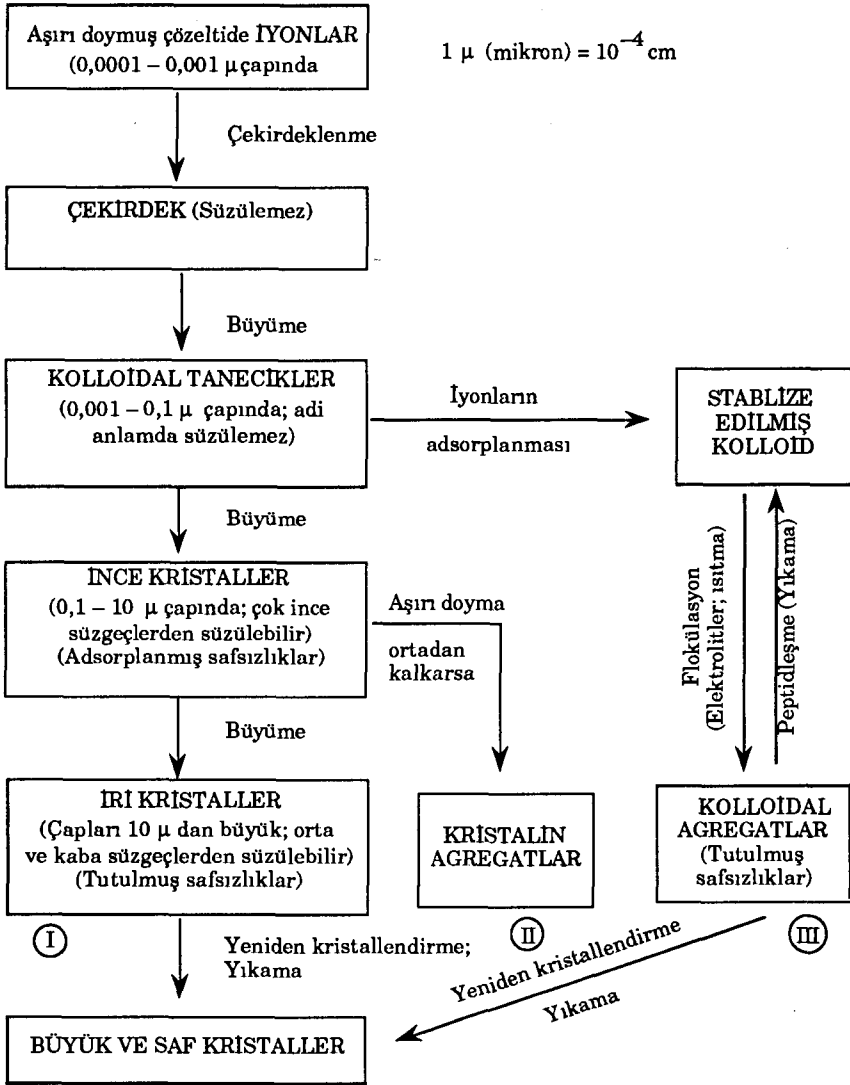
1. Kristal çekirdeklerinin oluşumu : (Çekirdeklenme ; nükleasyon; kristallerin doğumu). Kristal oluşumunda (çökmede) ilk basamak *çekirdeklenme*'dir. Kristallerin oluştuğu çözeltilenin içinde kristallenecek maddenin veya başka bir yabancı maddenin katı taneciklerinin bulunmadığı durumda, kristal büyümesinden önce ilk basamak olarak kristal çekirdeklerinin oluşması başlamalıdır. Bununla birlikte, başka kristal çekirdeklerinin varolması ve büyümesi durumunda da yeni kristal çekirdeklerinin oluşması sürebilir. Kristal çekirdekleri bir kaç iyon çiftinden veya molekülden oluşur ve çekirdeklerin oluşma hızı aşırı doyma derecesi ile birlikte hızla artar. Çekirdekler kararlı değildirler, ya dağılırlar ya da hızla büyüyerek adi anlamda süzülemeyen *kolloidal tanecik* büyüklüğüne erişirler.

Kristal çekirdeği olarak genellikle gerçek anlamda bir çekirdek yerine bir çekirdek özünün varlığı düşünülür. Bütün katı parçacıklardan arınmış bir çözeltide hem çözücünün ve hem de çözünenin molekülleri (tanecikleri) çözelti içersinde farklı yollar izleyerek sürekli olarak hareket ederler. Moleküllerin bu hareketi sırasında çözünenin moleküllerinden

bir grup rastlantı sonucu bir araya gelerek karşılıklı çekim etkileri nedeniyle aralarında birleşirler. Bunun yanında, bu biçimde bir araya gelen taneciklerin birbirinden uzaklaşmasına (kümeleşmenin dağılmasına) neden olan kuvvetler de vardır. Oluşan bu grup ya da kümeler çok kısa ömürlü olabilirler. Aşırı doygunluğun artması oluşan bu kümelerden bazılarının daha uzun ömürlü olmasına ve giderek bazılarının süreklilik kazanmasına neden olur ve bunlar kristal büyümesi için başlangıç olabilirler. Gözle görülebilir bir büyüklüğe ulaşan taneciklerin çözünürlükleri, kendilerinden küçük olan geçici gruplara oranla daha az olur ve bu nedenle çevrelerindeki çözünen moleküllerini absorplayarak büyümelerini sürdürebilirler.

2. Kristal çekirdeklerinin büyümesi : Kolloidal taneciklerin oluşmasının ardından olay aşırı doygunluk derecesine bağlı olarak iki farklı yoldan yürüyebilir:

I. Eğer aşırı doygunluk derecesi yeterli büyüklükte değilse ya da taneciklerin büyümesi için yeterli süre verilmezse ve bunların yanında koagülasyona zorlanırsa kolloidal tanecikler yığın biçiminde toplanarak süzülebilir *kolloidal agregat*'lar oluştururlar.



Şekil - 79 : Aşırı doymuş çözeltilerden kristallerin oluşması.
(Blaedel ve Meloche, 179 ; Olson, Koch ve Pimental, 111).

II. Eğer koşullar uygunsuzsa tanecikler büyümelerini sürdürürler ve *ince kristaller* oluşur. Bu basamakta aşırı doyma durumu ortadan kalkarsa *kristalin agregat*'lar oluşur. Koşulların uygun olması durumunda ince kristaller büyümelerini sürdürerek *süzülebilir iri kristaller* verirler.

3. Olgunlaşan kristallerin atomik, molekül sel ya da iyonik olan iç yapılarının düzenlenmesi : (Rekristalizasyon). Bu basamak kolloidal taneciklerin ince ve iri kristaller oluşturmak üzere büyümesini kapsar.

Kristallenme olayında bu basamaklar ve yollar (kolloidal agregatların, kristalin agregatların ya da iri kristallerin oluşumu) birlikte, birbirleriyle karışmış ve yarış eder durumdadırlar.

Kristal çekirdeklerinin oluşumu ve büyümesi konusunda gerek saf çözeltiler ve gerekse erimiş karışımlardan saf maddelerin kristallendirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış olmasına karşın bunlardan uygulamalarda yararlı olabilecek ve kullanılacak kantitatif sonuçlar çıkarılamamıştır ve bilgiler yeterli değildir.

Bir çözeltilin aşırı doyma veya aşırı doymuş çözeltilin konsantrasyonu ile aynı sıcaklıktaki doymuş çözeltilin konsantrasyonu veya çözünürlük arasındaki fark olarak belirtilir. Buna göre aşırı doyma,

$$\Delta C = C - S \quad (12.1)$$

olarak gösterilir. Burada, ΔC = aşırı doyma veya aşırı doyma değeri ; C = aşırı doymuş çözeltilin konsantrasyonu ve S = doymuş çözeltilin konsantrasyonudur.

Aşırı doyma veya aşırı doyma derecesi,

$$\alpha = \frac{C}{S} \quad (12.2)$$

olarak tanımlanır. Burada (12.1) den $C = S + \Delta C$ değeri yerine konulursa,

$$\alpha = \frac{C}{S} = \frac{S + \Delta C}{S} = 1 + \frac{\Delta C}{S} \quad (12.3)$$

olur. Burada, $\Delta C/S$ oranına *bağıl aşırı doyma* adı verilir. Aşırı doyma derecesi $\alpha \geq 1$ dir.

12.6. AŞIRI DOYGUNLUK KURAMLARI

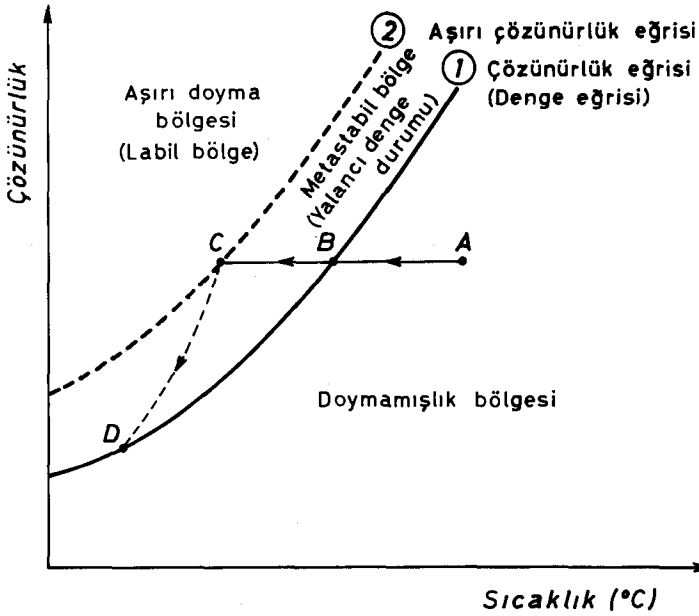
Miers'in aşırı doygunluk kuramı*

Kristallenme ile ilgili açıklamaların çoğunda Miers'in aşırı doygunluk kuramından yararlanır.

Miers kuramını açıklamak için aşağıda (Şekil – 80) deki eğrileri göz önüne alalım. Buradaki ① eğrisi normal çözünürlük (denge) eğrisidir ve katı durumdaki çözünen maddenin, çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonunu gösterir. Bu eğri aynı zamanda aşırı doymuş çözümlerden kristallenmenin meydana gelebileceği en düşük limit değeri de göstermektedir. Eğrinin altında kalan bölgedeki noktalar doymamış çözeltileri ve eğrinin üzerinde kalan bölgedeki noktalar da aniden kristallenme ile katı kristalleri vermeye eğilimli olan aşırı doymuş çözeltileri gösterir.

Konsantrasyonu ve sıcaklığı (A) noktası ile gösterilen bir çözelti soğutulacak olursa bu nokta diyagramda sola doğru yol alarak ilk önce doygunluğa karşılık olan çözünürlük eğrisi üzerindeki (B) noktasına ulaşır. Bu noktada kristallenmenin başlaması gerekirse de kristallenme ortaya çıkmaz. Sistemin saydam ve çekirdek olarak etkiyecek katı tanecekler içermediği durumlarda (kristallenmesi istenilen katı madde ile katı durumdaki tüm yabancı maddelerden arındırılmış saf bir çözeltinin dikkatle soğutulması durumunda) çözelti daha fazla soğutulabilir ve aşırı doymuş bölgeye ulaşılır. Bu durumda, soğumayı gösteren AB doğrusunun ① eğrisini kestiği ve çözeltinin önemli oranda aşırı soğuduğu, buna karşılık kristallenmenin başlamadığı gözlenir. Miers'in kuramına göre (C) noktası dolayında kristallenme başlar ve bu sırada çözeltinin konsantrasyonu CD eğrisini izler. Soğutma işleminin BC arasındaki herhangi bir noktada durdurulması durumunda sistem kararsızdır, yani aşırı doymuş durumda belirsiz bir süre kalabilir. İyi bir hızla çekirdek oluşması için genellikle sistemin doygunluk eğrisinin oldukça ötesine kadar soğutulması gereklidir. Başka bir deyimle, grafikte (C) noktasına karşılık olan belirli bir aşırı doyma derecesine ulaşılması gerekir.

* Miers, H.A. ve Isaacs, F.: *J.Chem.Soc.*, 89, 413 (1906).
Miers, H.A.: *J.Inst.Metals (London)*, 37, 331 (1927).



Şekil - 80 : Miers'e göre aşırı doymuluk ve çözünürlük eğrileri. ① : normal çözünürlük eğrisi ; ② : aşırı çözünürlük eğrisi ; ABCD : soğutma durumunda çözeltinin izlediği yol. (Blaedel ve Meloche, 180).

Çözeltide katı parçacıkların bulunmaması durumunda ② eğrisi, çözeltide birdenbire ve kendiliğinden kristal çekirdeklerinin oluşmaya başladığı limit değeri gösterir. Bu eğriye *aşırı doymuluk* veya *aşırı çözünürlük eğrisi* adı verilir. Kristal çekirdeklerinin oluşmasının bir sonucu olarak bu noktada kristallenme başlar. Bu eğri üzerindeki (C) noktasına varılmadan (BC doğrusu boyunca herhangi bir durumda) kristal çekirdekleri oluşmaz ve bunun sonucu olarak da kristallenme başlamaz.

Miers kuramının sınırlamaları

Kristal çekirdeklerinin oluşumuna ilişkin yukardaki açıklama gerçek aşırı çözünürlük eğrisi ② ile ilgili öndeyslere ender durumlarda uygunluk gösterir. Bu konudaki genel eğilim, kritik aşırı çözünürlük sınırları için, bir eğri yerine bir alanın göz önüne alınması biçimindedir. Örneğin, aşırı çözünürlük eğrisinin oldukça altında bile, yeteri kadar uzun bir süre içinde kristal çekirdeklerinin oluştuğu bilinmektedir.* Kristal çekirdeklerinin oluşması, çözünen maddenin taneciklerinin (iyon veya molekül) rastlantı sonucu çarpışmalarına ve bu çarpışmalar sonucu

* Preckshot, G.W. ve Brown, G.G.: *Ind.Eng.Chem.*, 44, 1314 (1952).

oluşan tanecik kümelerinin uzun ömürlü olmasına bağlı olduğuna göre, çözelti hacminin artması çarpışmaların sayısını ve dolayısı ile kristal çekirdeklerinin oluşma olasılığını da arttıracaktır. Bunun doğruluğu çeşitli çalışmalar ile saptanmıştır.* Başka bir deyimle, büyük hacimli çözeltilerde küçük hacimlilere oranla kristal çekirdeklerinin oluşumu daha çabuktur. Kristal çekirdeklerinin oluşumunun çözünenin taneciklerinin sürekli bir kümeleşme vermek üzere birbirleri ile birleşmesine bağlı olduğu varsayıldığı sürece @ eğrisi gibi kesin bir çizginin çizilebileceği kuşkuludur. Uygulamada bu konunun bir sorun olması sürmektedir.

Buraya kadar yapılan açıklamalar, çözeltinin yalnız saf çözücü ile saf çözünenen oluşturduğu, çözünenin veya başka bir yabancı maddenin katı taneciklerinin ortamda bulunmadığı koşuluna dayanmaktadır. Yapılan deneyler ortamda bulunan katı taneciklerin (bunların çözünen madde ile ilişkili olması gerekli değildir) kristal çekirdeği görevini yaptığını ortaya koymuştur. Genellikle endüstriyel çalışmalarda çözeltinin hava ile teması önlenemez ve hava kristallendirilen maddenin tozu ile doludur. Çözünenin bu parçacıklarından milyonlarcası çözeltinin içine düşer ve çekirdek görevini görür. Kapalı cihazlarda bile bunu önleme olanağı yoktur. Yukarda da belirtildiği gibi, katı taneciklerin kristallenen maddeye ilişkin olması gerekli değildir ve herhangi bir katı madde kristal çekirdeği görevini yapabilir. Yabancı katı taneciklerin kristal örgülerinin kristallendirilmek istenilen çözünmüş maddenin kristal örgüsüne benzer olması istenilir.** Bununla birlikte bu benzerlik çok fazla zorunlu değildir. Çünkü çözünmeyen tozların kolloidal ve amorf parçacıkları da kristal çekirdeği görevini yaparlar.***

Miers'in aşırı çözünebilirlik eğrisinin (eğer böyle bir eğri varsa) varlığını kanıtlamak için her türlü katı parçacıklardan arınmış saf çözeltiler ile çalışılması zorunludur. Bununla birlikte, (a) süre yeterli miktarda uzun, (b) çözelti hacmi yeteri kadar büyük, (c) çözünen madde veya (d) yabancı madde parçacıklarının (kolloidal veya amorf durumda

* Coppet, L.C.: *Ann.Chim.Phys.*, [8], 10, 457 (1907)
Buckley, H.E.: *Crystal Growth*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951.

** Telkes, M.: *Ind.Eng.Chem.*, 44, 1308 (1952).

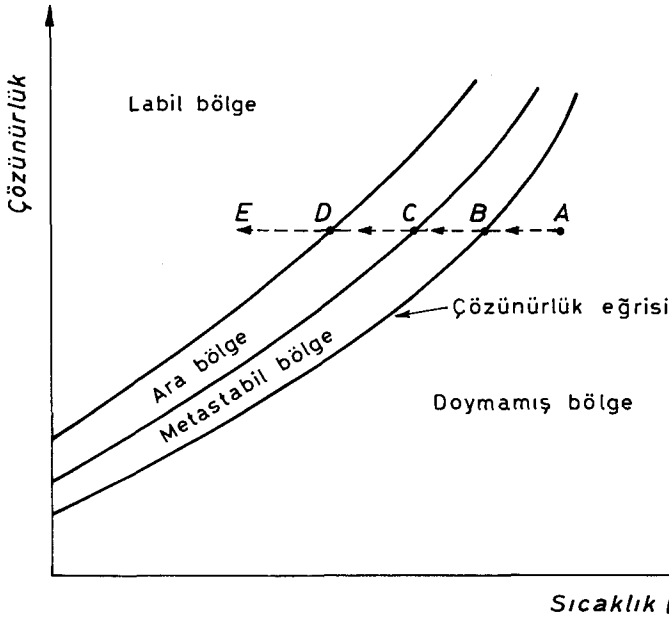
*** Hinschelwood, C.N. ve Hartley, H.: *Phil.Mag.*, [6], 43, 78 (1922).

bile) toz biçiminde çözeltiliye girmesi olanağı olduğunda kristallenme ortaya çıkabilir. Endüstriyel çalışmalar göz önüne alınacak olursa, Miers kuramına göre var olan e^{\ominus} eğrisinden söz edilemez. Pratik çalışmaların gösterdiğine göre, aşırı çözünürlük derecesinin büyümesi oranında veya başka bir deyimle çözelti konsantrasyonunun (A) noktasından (C) noktasına kayması oranında, kristal çekirdeklerinin oluşma olanağı artar ve oluşmuş olan kristal çekirdeklerinin büyümesi hızlanır. Miers kuramının değeri iki konuyu açıklığa kavuşturmasındadır. Bunlardan biri, aşırı doyumluğun büyüklüğü oranında kristal çekirdeklerinin oluşma olasılığının artması ve ötekisi de aşırı doyumluk belirli bir sınırı aştığında kristal çekirdeklerinin oluşumunun son derece hızlı bir biçimde olmasıdır.

Ting ve McCabe aşırı doyumluk kuramı*

Ting ve McCabe iki tane aşırı doyumluk eğrisinin varlığını ileri sürmüşlerdir. (Şekil - 81). Buna göre, normal çözünürlük eğrisinin ötesinde üç tane bölge vardır. İşlem koşullarına ve özellikle soğutma hızı ile karıştırma derecesine bağlı olarak bu eğri ve bölgeler konularını değiştirirler. Metastabil bölgede kristaller büyür fakat yeni kristal çekirdekleri oluşmaz. Ara bölgede kristallerin büyümesi sürer ve artan bir hızla çekirdek oluşumu ortaya çıkar. Labil bölgede ise kristal büyümesi ve çekirdeklenme hızlıdır. Doymamış bir çözeltiliye ilişkin (A) noktasından yola çıkarak doyumluk durumuna karşılık olan (B) noktasına ulaşılnca ortama bir kristal çekirdeğinin sokulduğunu ve çözeltilinin ABCDE doğrultusunda yavaşça soğutulduğunu göz önüne alalım. (C) noktasına ulaşıldığında karıştırılan çözeltide çekirdek oluşumu ortaya çıkar. Bu durum, çözeltiden geçen bir ışığın dik doğrultuda gözlenmesi durumunda bir pırıldamanın (Tyndall olayı) ortaya çıkışı ile saptanır. (D) noktasının ötesindeki noktalarda kristaller oluşur ve konsantrasyon doyumluk değerine düşer. Ara bölge düşük hızlarda kaybolma eğilimindedir, yani tohumlanmış bir aşırı doymuş çözelti aynı zamanda çekirdeklenme gösterir.

* Ting, H.H. ve McCabe, W.L.: *Ind.Eng.Chem.*, 26, 1201 (1934).



Şekil - 81 : Ting ve McCabe'in aşırı doymuluk kuramına ilişkin eğriler.
[Ting, H.H. ve McCabe, W.L.: *Ind.Eng.Chem.*, 26, 1201 (1934)]

Ross kuramı*

Ross, kristal oluşumuna yeni bir kavram getirmiştir. Bir tuzun suda çözünmesi olayını çözünen maddenin hidratının oluşumunu kapsayan bir kimyasal reaksiyon olarak göz önüne almıştır. Bu hidratların bileşimi sıcaklıkla değişir ve hidratasyonun büyümesi erime noktasını düşürür. Bu hidratların çoğu çok düşük sıcaklıklar dışında katı fazda bulunamazlar ve bu sıcaklıklara ulaşılmadan buz oluşumunun ortaya çıkması nedeniyle izole edilemezler. Bu kurama göre, kristal oluşumu donma olayı ile karşılaştırılabilir ve sudan buz oluşumu gibi düşünülebilir. Çözeltinin sıcaklığı düşürülünce bir hidrat katı durumda donar.

12.7. ÇEKİRDEK OLUŞUMUNUN MEKANİZMASI**

Birincil çekirdeklenme

Çekirdeklenme olayı aşırı doymuş homojen bir faz içinde yeni bir faza ilişkin çok küçük cisimciklerin doğuşu olarak tanımlanır. Temel ola-

* Ross, E.T. : *Pacific Chem.Met.Inds.*, 2 (3), 9 (1938).

** Klein, D.H. ve Gordon, L.: *Talanta*, 1, 334 (1958).

Van Hook, A.: *Crystallization: Theory and Practice*. American Chemical Society Monograph No. 152, Reinhold, New York, 1961.

rak, çekirdeklenme olayı bir çözeltiden kristallenme, erimiş bir ortamdan kristallenme, aşırı soğutulmuş buhar içinde sis damlacıklarının oluşumu ve aşırı ısıtılmış bir sıvı içinde buhar kabarcıklarının oluşumu gibi durumlar için aynıdır. Bütün bu durumlarda çekirdeklenme metastabil dengede olan homojen bir faz içinde yerel olarak ve moleküler düzeyde ortaya çıkan hızlı bir düzensiz değişim sonucunda olur. Bu olaya *homojen çekirdeklenme* adı verilir. Çekirdeklenme olayına karışmayan yabancı katı taneciklerin katalitik etkisi sonucunda çekirdeklenme hızı artar. Bu olaya *heterojen çekirdeklenme* adı verilir.

Çözeltilerde kristal çekirdeklerinin oluşumu konusunda çeşitli araştırmalar yapılmış olmakla birlikte çekirdeklenmenin kesin mekanizması bilinmemektedir. Çözeltideki taneciklerin bir çekirdek oluşturması çözünmeye karşı dirençli bir koagülat oluşumu yanında taneciklerin belirli bir kristal örgüsü içinde yönelmelerini de kapsar. Kararlı bir kristal çekirdeğinin oluşması için gerekli molekül sayısınının 80 - 100 arasında olduğu (buz oluşumu için) tahmin edilmektedir. Gerekli sayıda taneciğin aynı anda çarpışarak kararlı bir çekirdek oluşturma olasılığı çok düşüktür. Klasik olarak, homojen çekirdeklenmenin incelenmesinde sistemin sıvı fazdan katı faza basamaklı olarak değişiminin sistemin moleküler mobilitesindeki değişim ile elele gitmesi nedeniyle çekirdeğin enerji gereksinimleri ve sistemin serbest enerjisindeki azalma göz önüne alınır.

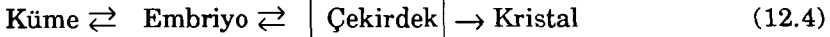
Çekirdeklenme hızı aşırı doyma derecesine bağlıdır. Aşırı doyma derecesinin düşük olduğu durumlarda çekirdeklenme hızı çok yavaş olabilir ve bu durumda çekirdek oluşumu gerçekten istenmez ve sistem kararsız (metastabil) olarak varsayılabilir. Öte yandan, aşırı doyma derecesi aşırı doyma eğrisi ile gösterilen değerlere ulaştığında çekirdeklenme hızı aşırı doyma derecesi ile birlikte çok hızlı bir biçimde artar.

Homojen çekirdeklenme

Çözeltilerden kristallenme durumunda bazı çöktürme reaksiyonları dışında homojen çekirdeklenme hiçbir zaman ortaya çıkmaz. Bununla birlikte, başka tür çekirdeklenme olaylarının anlaşılabilmesi için homojen çekirdeklenmenin incelenmesi yararlıdır.

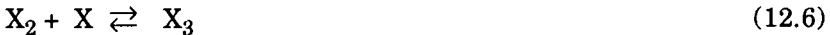
Kristal çekirdekleri molekül, atom veya iyon gibi çok çeşitli türdeki taneciklerden oluşabilir. Çözelti içinde serbestçe hareket eden bu taneciklerin birbirleri ile çarpışmaları sonucunda genellikle hızla dağılan bir kümeleşme ortaya çıkar. Oluşan bu oldukça zayıf agregasyona *küme* adı verilir. Bir şebeke başlangıcı olabilecek ve böylece yeni ve ayrı bir fazın oluşumunu başlatmaya yeterli olabilecek sayıda taneciğin bir araya gelmesi sonucu oluşan yığışıma *embriyo* adı verilir. Oluşan embriyoların yaşam süreleri kısadır ve küme veya bireysel tanecikler vererek dağılırlar. Buna karşılık, aşırı doygunluğun yeterli düzeyde büyük olması durumunda embriyo çözelti ile termodinamik denge içinde bulunabilecek bir büyüklüğe kadar büyüyebilir ve oluşan taneciğe *çekirdek* adı verilir. Çekirdek çözeltideki taneciklerin yeniden çözünmeyen ve büyüyerek bir kristal oluşturabilen en küçük birliğidir. Kararlı bir çekirdek oluşumu için gerekli tanecik sayısı maddenin türüne göre birkaç tane ile birkaç yüz tane arasında değişir. Örneğin, su buharının yoğunlaşması durumunda bu sayı 80 dolayındadır.

Çekirdek kararsız bir denge durumudur. Çekirdek tanecik kaybederse çözünür ve tanecik kazanırsa bir kristal oluşturmak üzere büyür. Buna göre, kristal oluşumu,



olarak gösterilebilir.

Çözeltideki iyon veya moleküllerden bir küme ve ardından çekirdek oluşumu ile kristal büyümesi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Termodinamik olarak, aynı sıcaklıkta küçük tanecikler büyük olanlarına oranla birim kütle başına önemli miktarda daha büyük yüzey enerjisine sahiptirler. Bunun bir sonucu olarak, küçük kristallerin

çözünürlüğü büyük olanlara oranla daha fazladır. Küçük bir kristal ancak aşırı doymuş bir çözelti ile dengede olabilir. Böyle bir denge kararsızdır ve ortamda büyük kristallerin bulunması durumunda küçük kristaller çözünürken büyük kristaller daha da büyürler. Bu olay *Ostwald olgunlaşması* olarak adlandırılır. Çözünürlük üzerine tanecik büyüklüğünün etkisi çekirdeklenme olayının anahtarıdır.

Kararlı bir çekirdeğin oluşumu için aktifleşme enerjisi engelini aşılması gereklidir. Küçük kristaller büyüklerine oranla daha fazla çözünürler. Bunun nedeni yüzey enerjilerinin büyük olmasıdır. Böylece, enerji engeli çözünürlüğü daha büyük olan çekirdeklerin oluşumu için gerekli ek serbest enerji ile ilişkilidir ve bu da küçük taneciklerin yüzey enerjisine bağlıdır. Küresel biçimdeki bir tanecik için,

$$k T \ln \frac{C}{S} = \frac{2V \sigma}{r} \quad (12.10)$$

dir. Burada, C/S = aşırı doyma derecesi (α) ; V = "moleküler" hacim ; σ = yüzeyler arası enerji (katı ile sıvı arasındaki arayüzey gerilimi) ve r = yarıçaptır. Kritik büyüklükte bir X_j çekirdeğinin oluşumundan sonra kristallenme kendiliğinden yürür.

Çekirdeğin birim hücreden küçük olması durumunda oluşan ürün başlangıçta amorfudur. Genel olarak, birim hücreleri büyük olan maddeler başlangıçta amorf olarak çökme eğilimindedirler. Örneğin, kalsiyum fosfatın yüksek pH da çekirdeklenmesi sonucunda $[Ca^{2+}] / [P]$ oranı 1,5 olan amorf yapıda bir çökelti oluşur ve bu çökelti zamanla kristalize biçime (apatit) dönüşür.*

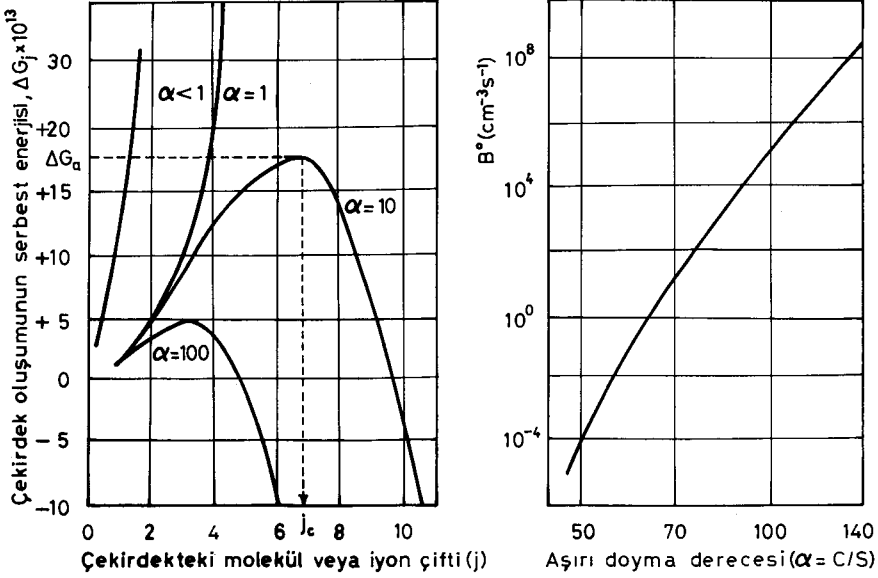
Bir çekirdeğin oluşumuna ilişkin serbest enerji değişimi bir yüzeyin oluşumu için gerekli iş ile bağların oluşumundan kazanılan enerjinin toplamına eşittir. Küresel bir çekirdek için gerekli iş $4\pi r^2 \sigma$ ve enerji kazanımı da $-j k T \ln (C/S)$ dir. Burada, j = çekirdekteki molekül veya iyon çifti sayısı olup $j = 4 \pi r^3 / 3V$ dir. Buna göre, çekirdek oluşumuna ilişkin serbest enerji değişimi,

* Walton, A.G., Bodin, W.J., Furedi, H. ve Schwartz, A.: *Can. J.Chem.*, **45**, 2093 (1967).

$$\Delta G_j = - \frac{4\pi r^3}{3V} k T \ln \frac{C}{S} + 4\pi r^2 \sigma \quad (12.11)$$

dır.

Aşağıda (Şekil – 82a) da V ve σ değerleri sabit olarak alınıp ΔG_j nin bazı C/S değerleri için r nin bir fonksiyonu olarak değişiminin grafiği verilmiştir.



Şekil – 82 : Çekirdeklenme ve enerji engeli ile çekirdeklenme hızının aşırı doymunluğa kritik olarak bağımlılığı. Eğrilerin hesaplanmasında $\sigma = 100$ erg/cm²; "moleküler" hacim = $V = 3 \cdot 10^{-23}$ cm³ ve çarpışma frekansı (12.14), $A = 10^{30}$ cm⁻³ s⁻¹ olarak alınmıştır. (a) Küresel bir çekirdeğin oluşumunda serbest enerji değişiminin farklı aşırı doyma dereceleri (C/S) için aldığı değerler. (12.11). (b) Çekirdeklenme hızının aşırı doyma derecesine (C/S) karşı değişiminin logaritmik grafiği. (12.13 ve 12.14). (Stumm ve Morgan, 231).

Aktifleşme enerjisi (ΔE_a) artan aşırı doymunluk ile azalır. r_j değeri (12.10) dan bulunup (12.11) de yerine konularak,

$$r_j = \frac{2 \sigma V}{k T \ln (C/S)} \quad (12.12)$$

$$\Delta E_a = \frac{16\pi \sigma^3 V^2}{3 [k T \ln (C/S)]^2} \quad (12.13)$$

bulunur. Aynı sonuç (12.11) bağıntısının ΔG_j için diferansiyeli alınıp $d \Delta G_j / dr = 0$ yapılarak da bulunabilir.

Çekirdek oluşum hızı reaksiyon hızı kuramından,

$$B^\circ = A \exp \frac{-\Delta E_a}{k T} \quad (12.14)$$

olarak gösterilir. Burada, B° = çekirdek oluşum hızı (oluşan çekirdek sayısı $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ve A = iyon veya moleküllerin çarpışma etkinliğine ilişkin bir faktördür. Çekirdeklenme hızı arayüzey enerjisine (gerilimine), aşırı doygunluğa, çarpışma frekansına ve sıcaklığa bağlıdır. Belirli T , C ve σ değerleri için çekirdeklenme hızı C/S nin fonksiyonu olarak hesaplanabilir. (Şekil - 82b). B° , aşırı doygunluk derecesine kritik olarak bağımlıdır. Örneğin, (Şekil - 82a) daki koşullarda $C/S = 100$ olduğunda çekirdeklenmenin aniden ortaya çıktığı ($B^\circ = 10^5$ çekirdek $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), $C/S = 10$ olduğunda homojen çekirdeklenme için 10^{70} saniyede 1 cm^3 de ancak 1 çekirdeğin oluştuğu ve bu sürenin de dünyanın yaşından daha uzun olduğuna görülür.

Deneyssel olarak, $\log B^\circ$ değerlerinin $\log C$ ye karşı değişimini gösteren grafik ile uyuşan yarı kuramsal,

$$B^\circ = k n C^n = \frac{d [X_j]}{d t} \quad (12.15)$$

denklemini verilmiştir. Burada, C = başlangıç konsantrasyonudur. (Şekil - 82b) den görüldüğü gibi, $\log B^\circ$ değerleri $\log \alpha$ nın yaklaşık olarak doğrusal bir fonksiyonudur. Böylece, çekirdeklenme sonucunda konsantrasyonun önemsenecek düzeyde değişmemesi durumunda (12.15) denklemi klasik çekirdeklenme denklemi (12.14) ile uyumsuzluk içinde değildir.

Deneyssel sonuçlar $\log t$ nin $\log C$ ye karşı değişimini gösteren grafiğin eğiminin $(n - 1)$ olduğunu göstermektedir. Buna göre ,

$$k = t C^{(n-1)} \quad (12.16)$$

dir. Burada, t = kristallenme başlayıncaya kadar geçen süre olup *indüksiyon periyodu* olarak adlandırılır.

Çökelti oluşum hızının aşırı doygunluk derecesine bağımlılığını gösteren çeşitli kuramsal yaklaşımlar yapılmıştır. İleri sürülen bu kuramsal denklemlerin hız eğrisi ile uyduğu varsayılmaktadır. Çekirdeklerin oluşma hızı,

$$B^\circ = ae^{-b} / (\log \alpha)^2 \text{ (Becker - Doering denlemi)*} \quad (12.17)$$

$$\text{ve } B^\circ = kC^n = k' \alpha^n \text{ (Christiansen - Nielsen denklemi)**} \quad (12.18)$$

denklemleri ile verilmiştir. Bu denklemlerde, B° = çekirdek oluşma hızı (birim hacimde birim zamanda oluşan çekirdek sayısı) ; a,b,k ve k' = sıcaklık ve çözünen - çözücü sistemin öteki özelliklerine bağlı parametrelerdir. Christiansen - Nielsen denklemindeki n, her bir çekirdekteki tanecik sayısını gösterir. İyonik yapılı çökelti için n'nin değerinin 3 ile 10 arasında olduğu bildirilmektedir.***

ÖRNEK : Bir sikloheksan türevi olan siklonitin'in aseton - HNO_3 çözeltisinden kristallenmesi durumunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir.****

| Aşırı doygunluk derecesi (α) | Çekirdek oluşum hızı (B°) (Bir saniyede 1 cm^3 de oluşan çekirdek sayısı) |
|---------------------------------------|---|
| 2,87 | 380 |
| 2,90 | 970 |
| 2,95 | 1160 |
| 3,37 | 4370 |
| 3,80 | 4680 |
| 4,66 | 19500 |
| 5,14 | 24100 |
| 5,75 | 75000 |

Christiansen - Nielsen kuramının bu olaya iyi bir biçimde uyduğunu varsayarak çekirdek büyüklüğünü bulunuz.

Çözüm : Christiansen - Nielsen denkleminin her iki yanının logaritması alınır,

$$B^\circ = k C^n = k' \alpha^n$$

$$\log B^\circ = \log k' + n \log \alpha$$

olur. Bu bir doğru denklemdir ve eğimi n değerini verir. Doğruyu çizebilmek için hesaplanan $\log \alpha$ ve $\log B^\circ$ değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir:

* Becker, R. ve Doering, W.: *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24, 719 (1935).

** Christiansen, J.H. ve Nielsen, A.E.: *Acta Chem. Scand.*, 5, 673 (1951); *Z. Elektrochem.*, 56, 465 (1952).

*** Burada verilen denklemler başka sistemler arasındaki geçişlere de uygulanabilir. Böylece, bir buhar - sıvı sistemindeki yoğunlaşma için çekirdek büyüklüğü genellikle 10 \AA dolayında çaplı damlacıklara karşılık gelen 100 molekülden daha azdır.

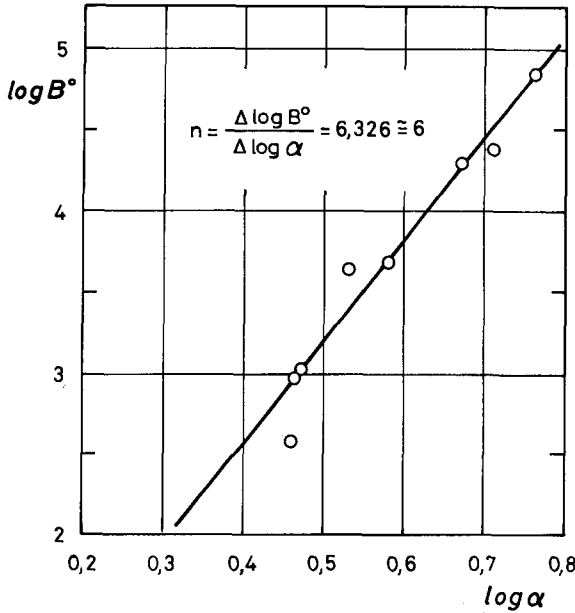
**** Van Hook, A.: *Crystallization: Theory and Practice*. American Chemical Society Monograph No.152, Reinhold, New York, 1961. s.179.

| α | $\log \alpha$ | B° | $\log B^\circ$ |
|----------|---------------|-----------|----------------|
| 2,87 | 0,458 | 380 | 2,580 |
| 2,90 | 0,462 | 970 | 2,987 |
| 2,95 | 0,470 | 1160 | 3,065 |
| 3,37 | 0,528 | 4370 | 3,640 |
| 3,80 | 0,580 | 4680 | 3,670 |
| 4,66 | 0,668 | 19500 | 4,290 |
| 5,14 | 0,711 | 24100 | 4,382 |
| 5,75 | 0,760 | 75000 | 4,875 |

Bu değerler yardımıyla çizilen doğrunun eğiminden

$$n = \frac{\Delta \log B^\circ}{\Delta \log \alpha} = 6,326 \cong 6$$

olarak bulunur.



Çekirdek oluşumunda, kritik çekirdek büyüklüğünün altındaki molekül agregatlarının kararsız olduğu varsayılmıştır. Bunların kütesel büyüklükte bir kristal içinde tanecikleri belirli bir düzen içinde tutan çekici kuvvetleri sağlamaya gerekli olandan daha az sayıda molekül içerdikleri düşünülmektedir. Böyle çekirdek altı agregatların rastlantı sonucu oluşmaları durumunda bunlar kararsızdırlar ve ayrışarak dağılırlar. Kararlı bir çekirdeğin oluşması için çok sayıda molekülün bir-

likte agregatlaşması gereklidir:

$$nA \rightarrow A_n ; V = k [A]^n \quad (12.19)$$

Böyle bir sürecin hızı, olayın basamaklı olarak meydana gelmemesi durumunda, konsantrasyonun (n) inci kuvvetine bağlıdır. Çekirdeklenme kuramlarının deneysel denetlenmesi başarılı değildir. Başlıca güçlüklerden biri, saf maddenin çekirdeklerinden başka tanecikler üzerindeki *heterojen çekirdeklenme*'dir. Heterojen çekirdeklenmenin önemi, çekirdeklenme hızının reaktiflerin eskiliğine, kap yüzeylerine ve safsızlık eserlerine kritik olarak bağlılığı tekrarlanan gözlemler ile ortaya konulmuştur.*

Kristallenme sistemlerini dinamik olarak ve denge durumunda göz önüne alarak, çekirdeklenme hızının aşırı doyma ve/veya büyüme hızı ile ilişkisini veren bir matematik model geliştirilmiştir. Buna göre, çekirdeklenmenin kesinlikle doğrusal olmayan görünümünden yola çıkılarak Robinson ve Roberts tarafından,

$$B^\circ = k (\Delta C)^i$$

denklemleri verilmiştir.** Burada, B° = çekirdeklenme hızı (birim zamanda birim hacimde oluşan çekirdek sayısı) ; i = bir sabit ve ΔC = aşırı doymunluktur. Büyüme hızının aşırı doymunluk ile orantılı olduğu sistemler için,

$$G = k_1 \Delta C \quad (12.21)$$

dir ve buna göre,

$$B^\circ = k_2 G^i \quad (12.22)$$

olur. Çok sayıda gözlem sonucunda i değerlerinin, klasik kuramdan beklendiği gibi, çekirdeklenme hızındaki artışla çok büyük veya negatif değerler alabileceği saptanmıştır.

* Benedetti-Pichler, A.A. ve Bogan, E.J.: *Anal. Chem.*, **27**, 1505 (1955).
Nielsen, A.E.: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1512 (1957).

** Robinson ve Roberts: *Can. J. Chem. Eng.*, October 1957, s.105.

Kelvin denklemi

Bir maddenin çözünürlüğü ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişki Kelvin denklemi ile verilir:

$$\ln \alpha = \frac{4 V_M \sigma}{v R T L} \quad (12.22)$$

Burada, L = kristal büyüklüğü; α = aşırı doyma derecesi ; V_M = kristalin molar hacmi ; σ = katı ile sıvı arasındaki ortalama arayüzey gerilimi ve v = çözünenin bir formül biriminin verdiği iyon sayısı (moleküler kristaller için $v = 1$) dir. Bu denklem çok küçük kristallerin aşırı doymuşluğu ΔC olan bir çözelti ile dengede bulunarak varolabileceğini gösterir.

Çekirdeklenme hızı

Homojen çekirdeklenmede çekirdeklenme hızı,

$$B^\circ = A \exp \left[- \frac{16\pi \sigma^3 V_M^2 N_a}{3v^2 (RT)^3 (\ln \alpha)^2} \right] \quad (12.24)$$

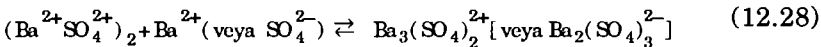
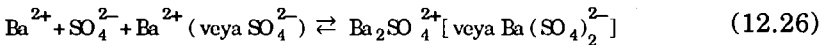
denklemi ile verilir. Burada, B° = çekirdeklenme hızı (çekirdek sayısı $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ; N_a = Avogadro sayısı ($6,023 \cdot 10^{23}$ molekül mol^{-1}) ; R = genel gaz sabiti ($8,3143 \cdot 10^7$ erg $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ve A = frekans faktörü'dür. Frekans faktörü kritik büyüklüğe ulaşan embriyoların oluşum hızının istatistiksel ölçümüdür. Bireysel taneciklerin konsantrasyonu ve bu taneciklerin kararlı çekirdek oluşturmak için gerekli kritik büyüklükteki bir embriyo ile çarpışma hızları ile orantılıdır. Bu faktörün sayısal değeri kesin olarak bilinmemekle birlikte 10^{25} dolayında olduğu söylenebilir. σ nın sayısal değeri de belirsizdir. Adi tuzlar için $\sigma = 80 - 100$ erg/ cm^2 olduğu dolaylı yoldan hesaplanmıştır. A ve σ için bu değerler kullanılarak $B^\circ = 1$ için yani 1 cm^3 de 1 saniyede 1 çekirdeğin oluşumu durumunda hesaplanan aşırı çözünürlük değerleri çok büyüktür ve maddelerin çözünürlükleri açısından olanaksızdır. Bu durum homojen çekirdeklenmenin adi kristallendirme işlemlerinde hiçbir zaman ortaya çıkmadığını ve çekirdeklenmenin heterojen olduğunu gösterir. Çöktürme reaksiyor.

ları sırasında büyük aşırı doyma oranları hızla oluştuğundan homojen çekirdeklenme büyük olasılıkla ortaya çıkar.*

Heterojen çekirdeklenme

Ortamda bulunan katı tanecikler katalizör olarak davranarak enerji engelini azaltırlar ve çekirdeklenme hızını arttıırırlar. Heterojen çekirdeklenme durumunda iki katı arasındaki arayüzey gerilimi katı ile sıvı arasındaki arayüzey geriliminden daha düşük olduğundan heterojen çekirdeklenme homojen çekirdeklenmeye oranla daha düşük konsantrasyonlarda ortaya çıkar. Yabancı tanecik üzerinde tutunmada kimyasal benzerlikten çok şebeke tipinin ve atomlar arası uzaklıkların uyuşması daha etkindir.** Katı substratın uygun yerlerinde özellikle substrat ile bağlanma olanağı olduğunda kuvvetli bir adsorpsiyon ortaya çıkar.*** Kritik aşırı doygunluk çekirdek ile substrat arasındaki kristal şebekesi uyumunun atması ile birlikte azalır.**** Sınır durum substrat ile çekirdeğin özdeş olmasıdır ve bu durumda arayüzey gerilimi sıfır olur. Bu durumda (12.11) denklemindeki ikinci terim de sıfır olur.

Aşırı doymuş bir çözeltiden baryum sülfatın çökmesi durumunda bir çekirdeklenme yeri üzerinde ortaya çıkan heterojen çekirdeklenme aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



σ_a = çekirdek ile katalizör arasındaki arayüzey gerilimi (erg/cm^2) olmak üzere $\alpha - 1$ in küçük değerleri için $\ln \alpha = \alpha - 1 = \Delta C/S$ yaklaşımı yapıлып $A = 10^{25}$ olarak alınırsa çekirdeklenme hızı,

* Walton, A.G.: *Science*, 148, 601 (1965).

** Nielsen, A.E.: *Kinetics of Precipitation*. Macmillan, New York, 1964.

*** Walton, A.G.: *The Formation and Properties of Precipitates*. Wiley - Interscience, New York, 1967.

**** Turnbull, D. ve Vonnegut, B.: *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1292 (1952).

Newkirk, J.B. ve Turnbull, D.: *J. Appl. Phys.*, 26, 579 (1955).

$$B^\circ = 10^{25} \exp \left[- \frac{16\pi V_M^2 N_a \sigma_a^3}{3(RT)^3 v^2 (\Delta C/S)^2} \right] \quad (12.29)$$

olur.

ÖRNEK : Potasyum klorürün heterojen çekirdeklenmesi için 300 K'deki çekirdeklenme hızını hesaplayınız.

Çözüm : KCl için mol ağırlığı 74,56 ; $\sigma_a = 2,5 \text{ erg/cm}^2$; kristalin yoğunluğu $\rho_c = 1,988 \text{ g/cm}^3$ ve iki iyon (K^+ ve Cl^-) disosiyeye olduğundan $v = 2$ dir. Molar hacim,

$$V_M = \frac{74,56}{1,988} = 37,51 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

dür. Buna göre (12.29) daki üstel bölüm,

$$- \frac{16\pi (37,51)^2 (6,0225 \cdot 10^{23}) (2,5)^3}{3 (300 \cdot 8,3134 \cdot 10^7)^3 2^2 (\Delta C/S)^2} = - \frac{0,03575}{(\Delta C/S)^2}$$

olur. $B^\circ = 1$ için $\Delta C/S$ değeri,

$$1 = 10^{25} \cdot e^{-0,03575 / (\Delta C/S)^2}$$

$$\ln 1 = \ln 10^{25} - \frac{0,03575}{(\Delta C/S)^2}$$

$$0 = 57,565 - \frac{0,03575}{(\Delta C/S)^2}$$

$$\Delta C/S = \sqrt{\frac{0,03575}{57,565}} = 0,02492$$

bulunur. 0,025 dolayındaki $\Delta C/S$ değerleri için B° çekirdeklenme hızları hesaplanırsa aşağıdaki değerler elde edilir.

| $\Delta C/S$ | B° | $\Delta C/S$ | B° |
|--------------|----------------------|--------------|-------------------|
| 0,023 | $4,47 \cdot 10^{-5}$ | 0,0255 | 13,3 |
| 0,024 | $1,11 \cdot 10^{-2}$ | 0,027 | $5,04 \cdot 10^3$ |
| 0,02492 | 1 | 0,029 | $3,46 \cdot 10^6$ |

Çizelgenin incelenmesinden $\Delta C/S$ nin yavaş artışına karşılık B°

çekirdeklenme hızının çok büyük bir artış gösterdiği görülmektedir.

ÖRNEK : Yukardaki örnekteki koşullarda aşırı doymunluğu $\Delta C/S = 0,029$ olan çözelti ile dengede bulunan çekirdek büyüklüğü ne kadardır?

Çözüm : Çekirdek büyüklüğünü (12.22) Kelvin denkleminde bulabiliriz. Burada, $\alpha = 1 + 0,029 = 1,029$ alınarak,

$$\ln 1,029 = \frac{4 \cdot 37,51 \cdot 2,5}{2 \cdot 8,3143 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot L}$$

$$L = 2,63 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 2,63 \text{ nm}$$

bulunur. Bulunan bu değer çekirdeğin yaklaşık 0,3 nm çapında yüzlerce tanecikten oluştuğunu göstermektedir. Eğer, $\sigma = 80 \text{ erg/cm}^2$ ise 2,63 nm lik bir tanecik için $\alpha = 2,5$ olur ve bu da % 150 lik bir aşırı doymunluğa karşılıktır. Böyle bir durum KCl gibi tuzlar için olanaksızdır.

İkincil çekirdeklenme

Çözeltideki büyük kristallerin etkisi ile çekirdek oluşumuna *ikincil çekirdeklenme* adı verilir. * İkincil çekirdeklenme aşırı doymuş çözeltinin büyüyen bir kristalin yüzeyine hızla sürtünmesi veya çözeltideki kristallerin birbirleri ile çarpışması sonucunda embriyo veya çekirdeklerin kopması sonucu ortaya çıkar. İkincil çekirdeklenme çözeltinin karıştırılmasının şiddetinden etkilenir.

12.8. KRİSTALLERİN BÜYÜMESİ

Kristallerin büyümesi

Kristallendirme işlemlerinde homojen ve istenilen büyüklükteki kristallerin elde edilmesi amaçlanır. Oluşan çekirdeklerin istenilen büyüklüğe erişmesine yeterli olacak miktarda çözünen maddenin çözeltide bulunmaması durumunda bir miktar büyüyerek belirli bir büyüklüğe ulaşmış olan kristaller çözeltide süspansiyon durumunda tutulur ve bunların çözelti içinde dolaşımını sağlar. Bunun sonucu olarak, özellikle

* Ting, H.H. ve McCabe, W.L.: *Ind.Eng.Chem.*, 26, 1201 (1934).

endüstriyel uygulamalarda kristal çekirdeklerinin oluşumunun ve bunların istenilen büyüklük sınırları içine kadar büyümelerinin denetlenmesi istenilir. Bununla birlikte, kristal çekirdeklerinin oluşumunun ardından kristallerin büyümesi konusunda kristal büyüme debisi ile ilgili yasalar tam olarak bilinmemektedir.

Oluşan bir çekirdek kristallenme süreci içinde çözeltideki molekülleri buradan çekerek bunları belirli bir zaman dilimi içinde kristal örgüsünün yapısı içine yerleştirir:



Böyle bir monomoleküler sürecin hızı konsantrasyon ile orantılıdır ve başlangıçta oluşan çekirdeklerin büyüme hızı aşırı doyma derecesine doğrusal olarak bağlıdır.

Kristal büyümesini denetleyen başlıca etkenin, çözünen maddenin kristali saran çözeltiden kristal yüzeyine difüzlenerak kristal örgüsü içine yerleşmesi olduğu McCabe tarafından ileri sürülmüştür. * Çözeltide asılı duran bir kristal tanesinin çözeltideki madde zararına büyümesi için çözünen maddenin kristal yüzeylerine doğru difüzyona uğraması gereklidir. Difüzyon olayı kristal yüzeyine yakın bölgede bir konsantrasyon farkının bulunması durumunda ortaya çıkar. Bu olay bir çözelti filmi üzerinde ortaya çıkacağından ve burada karşılaşılan direnç böyle bir filmin difüzyon direnci olacağından sürüklenme kuvveti çözeltinin esas konsantrasyonu ile kristal yüzeyi dolayındaki konsantrasyon arasındaki farktan doğar. Bunun sonucu olarak, kristalin bütün yüzeyleri için büyüme debisinin eşit olması gerekirken deneyler kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarla büyüdüğünü gösterdiğinden buradaki tek etkenin difüzyon olmadığı açıktır. Buna karşılık, kristalin çeşitli yüzeylerinin büyüme hızlarının oranlarının sabit olması kristalin geometrik biçiminin korunmasını sağlar.

Çözünen bileşenin çözelti kütlelerinden fazların temas yüzeyine difüzyonunu denetleyen etkenlerden birinin viskozite olduğu düşünülebilir.

* McCabe, W.L.: *Ind.Eng.Chem.*, 21, 30 (1929) ; 21, 112 (1929).

Viskozitenin artışı ile birlikte kristal yüzeyine difüzlenme debisi azalacağından kristalin büyüme hızı azalmalıdır. Bununla birlikte, bir çok durumlarda bunun geçerli olmadığı ve kristallenmenin çözeltinin viskozitesinden bağımsız olduğu saptanmıştır.* Bunların sonucu olarak, kristallenme olayında çözeltiden gelen katı durumdaki moleküllerin kristal kafesini oluşturmak üzere yerleştikleri ileri sürülmüştür. Bu durumda, çözelti içerisinde göçen katı moleküller dirençle karşılaşılırlar. Moleküllerin fazlar arasındaki gerçek yüzeye yerleşiminde karşılaşılan bu direnç bazı durumlarda çözünenin fazlar arasındaki yüzeye difüzyonunu etkileyen öteki etkenlere üstün gelecek düzeydedir. Bu her zaman doğru olmamakla birlikte bazı özel durumlarda difüzyon hızının etkilendiği gözlenir.

Büyüme hızı

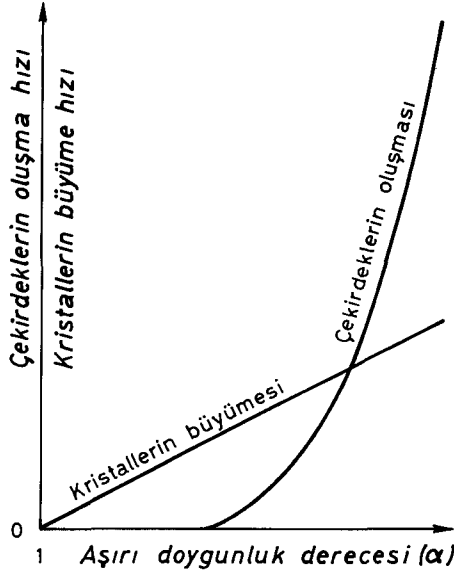
Bir kristal yüzeyinin büyüme hızı, yüzeye dik doğrultuda birim zamandaki artış olarak tanımlanır. Kristallerin farklı yüzeyleri farklı büyüme hızlarına sahiptir ve bu farklılık safsızlıkların eklenmesi veya giderilmesiyle arttırılabilir veya azaltılabilir.

Kristallerin oluşumu sırasında çekirdeklenme ve büyüme birlikte yürüyen iki olaydır. Başlangıçta başlıca belirleyici olayın çekirdeklenme olmasına karşılık işlemin sonuna doğru büyüme başlıca olay durumuna geçer. Kristallenme olayı sırasında bu iki uç durum arasında bir geçiş söz konusudur. Gerçek bir çöktürme işleminde çökmenin belirli bir aşırı doyma derecesinde başlayıp bunun sıfır olmasına kadar düzgün bir biçimde ve tek basamak üzerinden yürümesi söz konusu değildir. Çöktürme işlemleri sırasında çöktürmenin yapıldığı kap içinde aşırı doymuluk derecesi çöktürücünün ortama katılmasının bir sonucu olarak yerel değişimler gösterir. Başka bir deyimle, aşırı doymuluk derecesi homojen değildir ve yer ile zamana göre tanımlanması oldukça güçtür.

Aşağıdaki grafikte iki sınır durumun koşulları göz önüne alınmıştır. (Şekil - 83). Aşırı doyma derecesinin küçük olduğu durumlarda

* Van Hook, A. ve Frulla, F.: *Ind. Eng. Chem.*, 44. 1305 (1952).

çekirdekler çok düşük hızla oluşur ve çekirdek oluşumu aşırı doymunluk derecesini önemsenecek oranda azaltmaz. İlk çekirdeklerin oluşmasından sonra bunların büyüme hızı yeni çekirdeklerin oluşma hızından daha büyüktür. Bu durumda, aşırı doymunluğun tümü oluşan az sayıda çekirdeğin büyümesine harcanır ve iri kristaller elde edilir.



Şekil - 83 : Çekirdeklerin oluşumu ve kristallerin büyümesi. (Blaedel ve Meloche, 181).

Aşırı doymunluğun yüksek olması durumunda bir çekirdeklenme patlaması olur ve kalan aşırı doymunluk çekirdeklerin büyümesine harcanır. Çekirdek sayısı çok fazla olduğundan bunlar fazla büyümez ve ince kristalize bir ürün veya kolloidal bir çökelti elde edilir.

Çözünme eğrisi, çözültiden ilk kristallerin oluşması için gerekli olan sonsuz bir indüksiyon süresine karşılıktır. Aşırı doymunluk derecesinin artmasıyla birlikte bu süre kısalmır. W.M. Fischer, belirli bir sıcaklıkta doymunluk sınırı aşılmış bir çözültide aşılama işlemi yapılmayan durumlarda ilk kristallerin oluşması için geçen (t) süresi için,

$$\frac{\Delta C}{\sqrt{t}} = \text{Sabit} \quad (12.31)$$

bağıntısını vermiştir.

Kristallerin büyüme hızı için,

$$\frac{dC}{dt} = -kA \frac{\Delta C}{S} \quad (12.32)$$

diferansiyel denklemi verilmiştir. Burada, ΔC = aşırı doygunluk ; S = doygunluk konsantrasyonu (çözünürlük) ; A = büyümenin ortaya çıktığı yüzeyin alanı ve k = orantı katsayısıdır. Çözünme de aynı denklemle gösterilebilir fakat (k) orantı katsayısının değeri farklıdır.

Aşağıda kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesine ilişkin bilgiler kısaca özetlenmiştir.

P.H. Egli ile S. Zerfoss, kristallerin büyümesi ile ilgili deneysel sonuçları birleştirerek aşağıdaki genel ilkeleri ortaya koymuşlardır. *

1. Büyüme hızı, aşırı doygunluk değeri $\Delta C = C - S$ ve katı - sıvı arasındaki difüzyon hızı ile birlikte artar. Genellikle bütün durumlarda katı - sıvı arasındaki bağıl hızın artması sonucunda işlemin kütle aktarımının etkisinden bağımsızlaştığı saptanmıştır.

2. Aynı aşırı doygunluk, sıcaklık ve hidrodinamik koşullar altında büyüyen bir kristalin çeşitli yüzeylerinin büyüme hızları farklıdır. Bunun açıklanması için Gibbs tarafından ortaya konulan minimum yüzey serbest enerjisinden yararlanılması önerilmiştir. Buna göre, kristalin büyümesi bir sıvı, buhar veya gaz damlacığının büyümesine benzer ve yüzey sayısı K olan bir kristalin biçimi,

$$\sum_1^K A_i G_i = \text{Minimum} \quad (12.33)$$

bağıntısı ile belirlidir. Burada, $G_i = A_i$ büyüklüğündeki (i) yüzeyinin yüzey serbest enerjisidir. Bu kuram geliştirilmiş olmakla birlikte, kristal yapıdaki bir katı ile molekülleri gelişigüzel dağılmış bir sıvı veya gaz damlacığının büyümesi arasında açıkça fark olduğundan sonuçlar deneysel bulgulara uymamaktadır.

3. Kristalin toplam büyüme hızının artmasıyla yüzeylerin büyüme hızları arasındaki fark azalır. Örneğin, akışkanlaştırılmış sıvı yataklarda (liquid fluidised beds) potasyum sülfat kristallerinin büyümesi

* Egli, P.H. ve Zerfoss, S.; *Discussions of the Faraday Society on "Crystal Growth"*. Butterworths, London, 1949. s. 61.

Gaska tarafından incelenmiş ve aşırı doymanın düşük olduğu durumlarda uzun ve saydam kristallerin oluşmasına karşılık aşırı doymanın artmasıyla yuvarlak ve donuk kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. *

4. Aynı koşullar altında, herhangi bir nedenle yarılmış veya üzeri çizilmiş kristal yüzeylerinin büyüme hızı daha büyüktür ve yaralarını en kısa sürede kapamaya çalışırlar. Buna göre, kusursuz kristallerin büyümesi oldukça yavaştır.

5. Belirli bir *kritik* büyüme hızının üzerine çıkıldığında düzgün ve nitelikli kristal elde etme olanağı yoktur.

6. Kritik büyüme hızı sıcaklıkla birlikte artar. Bunun nedeninin büyüme noktalarındaki atomik taneciklerin aktivasyonunun artması olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.

7. Kristal yüzeyi üzerindeki aşırı doymunluk değerinin bu yüzeyin çeşitli noktaları için değişmesine karşın (köşe ve kenarlarda ΔC büyük ve yüzey ortalarında küçük) bu yüzeyler düz olarak büyürler, yani kristal yüzeyinin çeşitli noktalarındaki büyüme hızı bu noktalardaki ΔC den bağımsızdır.

8. Uygun koşullar altında bazı maddeler hemen ve bazı maddeler de güçlkle kristallenirler. Genellikle suda güç çözünen tuzların kristalleri daha güç büyür. Hemen kristallenebilen maddelerin çözeltideki tanecikleri birbirleriyle kolayca ilişki kurabilmektedirler. Buna karşılık, suda bütünüyle iyonlaşan örneğin sodyum klorür gibi maddelerin düzgün olarak kristallendirilebilmesi olanağı yoktur.

9. Bir kristalin büyüme hızı çözünme hızından çok daha küçüktür. Bunun nedeni, çözünmenin kütle aktarımının denetimi altında olmasına karşılık büyümenin "yüzey reaksiyonu" adı verilen ve molekül veya iyonların kristal örgüsüne girişlerini sağlayan olayın denetimi altında bulunmasıdır. Çözünme hızı ile ilgili aktivasyon enerjisinin 4 - 5 kcal / mol dolayında olmasına karşılık kristallenme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi normal kimyasal reaksiyonlarda karşılaşılan bir büyüklük olan 10 - 20 kcal/mol dolayındadır. Bu nedenle çözünme ve kristal büyümesi olayları birbirinin tam karşıtı değildir.

* Gaska, C.: *Ph.D. Thesis*. University of London, 1966.

Kristallerin büyümesi ile ilgili deneysel sonuçlar aşağıdaki basit bağıntı içinde birbirleriyle ilişkilidirler;

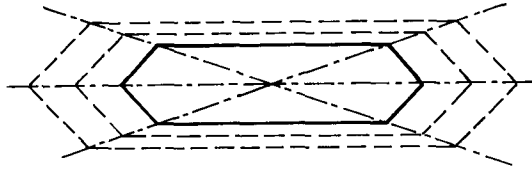
$$R = K (\Delta C)^n \quad (12.34)$$

Burada, R = birim kristal yüzeyi başına büyüme hızı, K = belirli koşullar için bir sabit ; n = tüm kristallenme üssü ve $\Delta C = C - S$, aşırı doymunluk değeridir. Buradaki K ve n sabitlerinin kuramsal olarak hesaplanması olanaksız olup ancak belirli koşullar altında yapılan deneyler sonucu elde edilebilirler. Bu durum kristalizörlerin tasarımında bütünüyle ampirik verilerden yararlanma zorunluluğunu getirmektedir. Ayrıca günümüze kadar, yukarıda sıralanan ilkelerin tümünü kapsayan bir kuram ortaya konulamamıştır.

12.9. KRİSTAL BÜYÜMESİNİN GEOMETRİSİ

Kristal büyüklüğü ve biçimi

Geometrik bakımdan bir kristal düzlemler ile sınırlandırılmış bir katıdır. Böyle bir katının biçimi ve büyüklüğü yüzeyler arasındaki açılara ve yüzeylerin doğrusal boyutlarına bağlıdır. Yüzeyler arasındaki açılarının sabit olmasının bir sonucu olarak, büyüyen veya çözünen bir kristalin her yüzeyi kristal merkezinden dışarıya veya kristal merkezine doğru hareket eder ve daima başlangıçtaki konumuna paralel kalır. Bu durum *yüzeylerin paralel yer değiştirmesi ilkesi* olarak adlandırılır. Bir yüzeyin başlangıç konumuna dik doğrultuda hareketinin hızı *yüzeyin taşınma hızı* veya *büyüme hızı* olarak adlandırılır.

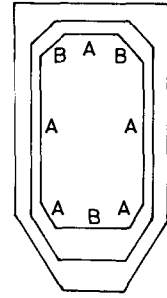


Şekil - 84 : Bir kristalin düzgün olarak büyümesi.

Endüstriyel açıdan "kristal biçimi" terimi bir kristalin yüzeylerinin bağlı büyüklüğünü gösterir ve üretimde çeşitli ürünlerin kristal biçimleri büyük önem taşır. Uzun iğne biçimindeki kristaller süzme, santrifüjleme ve kurutma sırasında kolaylıkla kırılırlar. Kompleks veya ikiz kristaller taşıma sırasında daha kolay kırılırlar. Düz plaka biçimindeki kristalle-

rin süzme veya santrifüjleme sırasında yıkanması çok güçtür ve bağıl olarak düşük hızlarda süzülebilirler. Büyüme sırasında kompaktlaşma sonucu oluşan yığılımları kapsayan küresel kristaller kübik veya öteki kompakt biçimlere oranla daha az güçlük gösterirler.

Bir kristalin yüzeylerinin bağıl büyüklüklerinin çok geniş sınırlar içinde değişmesi nedeniyle farklı yüzeylerin taşınma hızları da farklıdır. Kristal büyümesinin hız farkları üzerine temellenen geometrik yasası *örtüşüm (overlapping) ilkesi* olarak adlandırılır. Buna göre, kristalin büyümesi sırasında en düşük taşınma hızına sahip olan yüzeyler, bir kristalin çözünmesi sırasında da en yüksek taşınma hızına sahip olan yüzeyler varlıklarını sürdürürler. Örneğin, büyüyen bir kristalin kesitini göz önüne alalım. (Şekil – 85) de görülen çokgenler kristalin büyümesi sırasındaki basamakları göstermektedir. (A) ile gösterilen yüzeyler taşınma hızları düşük olan yani yavaş büyüyen yüzeylerdir ve (B) ile gösterilen yüzeyler de taşınma hızları yüksek olan yani hızlı büyüyen yüzeylerdir. Şekilde görüldüğü gibi, daha hızlı büyüyen (B) yüzeyleri, daha yavaş büyüyen (A) yüzeyleri tarafından örtülerek kaybolma eğilimindedirler.



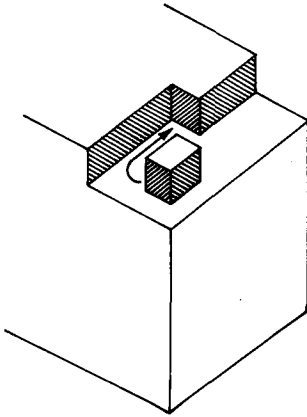
Şekil - 85

Kristal büyümesinin mikroskopik görünümü

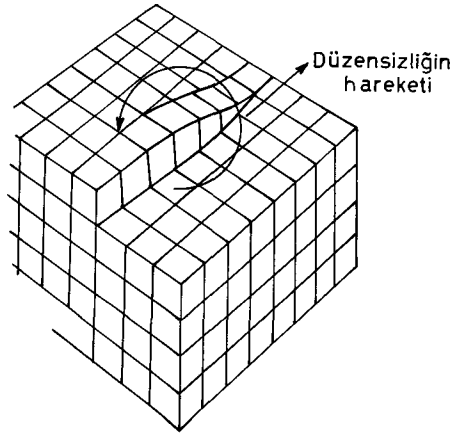
Yukardaki açıklamalarda kristallerin büyümesi, çözelti ile temasta bulunan kristal yüzeylerine çözünenin ortalama çökme hızına göre aşırı bir basitleştirme ile göz önüne alınmıştır. Gerçekte olay karmaşıktır ve bazı noktaları anlayamamıştır.

Kristal yüzeylerinin çözünenin moleküllerinin düzlem yüzeyler üzerine rastlantısal bir biçimde birikimi sonucunda büyümediği bilinmektedir. Mükemmel bir kristal, yüzeylerine küçük küplerin eklenmesiyle büyüyen bir küp olarak düşünülebilir. (Şekil – 86). Bir yüzey bütünüyle yeni bir katmanla dolmadan önceki durumda, katılan her yeni molekül iki veya üç yüzeyden ana yapıya bağlanacak bir yer bulur. Yeni bir katmanın oluşumundan önce, bu katmanın oluşmasını sağlayacak kritik büyüklükteki gruplaşmaların ortaya çıkması gereklidir. İlk çekirdeğin yüzey üzerine yerleşmesi büyük oranda aşırı doygunluğa bağlıdır ve

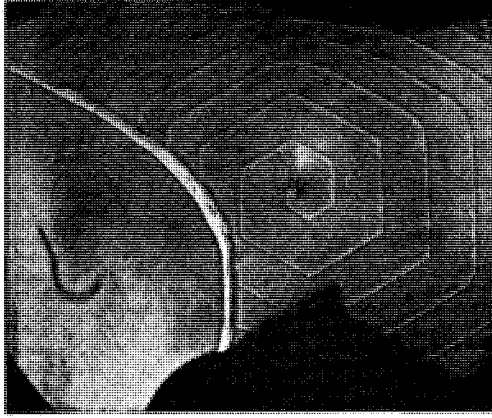
bu yeni merkezlerin toplam büyüme hızının korunmasını sağlayacak biçimde büyümesi için aşırı doygunluk derecesinin 1,25 - 1,40 arasında olması gereklidir. Pratikte, maddelerin çoğu çok daha düşük aşırı doygunluk derecelerinde ölçülebilir hızlarla büyürler ve bu durum gerçek kristallerde daima bulunan hataların (düzensizliklerin) varlığı ile açıklanır. Yapılan araştırmalar sarmal bir düzensizliğin ortaya çıktığını göstermektedir. (Şekil - 87). Bu durumda, sarmalın bir kenarı daima çözeltiye karşıdır ve yeni moleküllerin toplanması daima iki veya daha fazla kenar üzerinde ortaya çıkar. Çözünenin birikmesi basamak kenarlarında ortaya çıkar ve büyüme sürdükçe sarmal da eksenini doğrultusunda ilerler. X - ışınları ile yapılan ölçümler sonucunda sarmalın basamak yüksekliklerinin bir veya iki molekül kalınlığındaki katmanlara karşılık olan birim hücre yüksekliğinde veya bunun bir kaç katı olduğu saptanmıştır. Ayrıca yüzey moleküllerinin yüksek oranda mobil olduğu yani yoğuşan moleküllerin basamak kenarına bağlanacak duyarlılıkta çarpmalar yapmadıkları gösterilmiştir. Bunun yerine, basamak kenarına uygun uzaklıkta bir yere çarpabilir ve daha sonra buradan bağlanma yerine göç eder. Böylece, büyümenin yalnız basamak kenarlarında ve hatalı yerlerde ortaya çıkmasına karşın yüzeyin tümü birikme için uygundur. Yukarıda açıklanan göç olayı, uç alanlarının küçük olması sonucunda fırça benzeri kristallerin uçlarının hızlı büyümesinin nedenini açıklar. İyonik ve iyonik olmayan çeşitli bileşikler için daima sarmal biçimde olmayan çeşitli büyüme basamakları gözlenmiştir. (Şekil - 88).



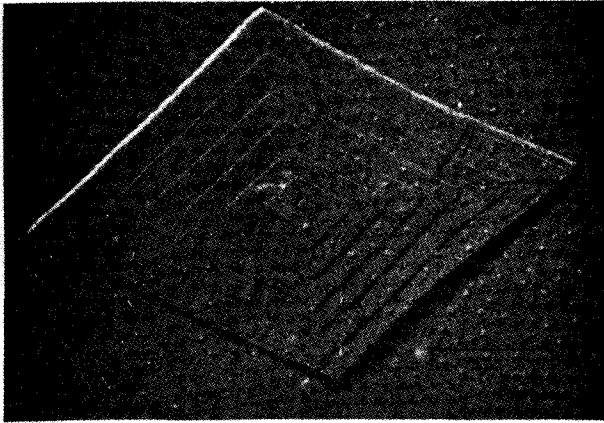
Şekil - 86 : Bir yüzey basamağı üzerine büyüme.



Şekil - 87 : Sarmal düzensizlik sonucu büyüme.



(a)



(b)

Şekil - 88 : (A) Silisyum karbür kristalinin altıgen sarmal biçiminde büyümesi (faz kontrast mikroskop ile, x 90) ; (b) n - hektan ($C_{100}H_{202}$) kristalinin spiral büyümesi (elektron mikroskop ile, x 10000). (Blaedel ve Meloche, 718).

Büyümenin ünimoleküler görünümünden başka bir sapma da büyüme hızının aşırı doyma derecesinin ikinci veya daha yüksek mertebelerine bağımlı olmasıdır. Ayrıca yüzey koşulları büyüme hızı üzerine etkilidir. Böylece, boyarmaddelerin, polielektrolitlerin veya başka safsızlıkların varlığında bunlar hem büyüme hızını ve hem de kristal biçimini etkilerler.* Bu etkiler bazen çok düşük safsızlık konsantrasyonlarında ($1:10^5$) bile farkedilebilir düzeydedir. Çok eskiden beri, sodyum klorünün

* Buckley, H.E.: *Crystal Growth*. Wiley, New York, 1951.

kristallenmesinde ortama üre katıldığında kübik kristaller yerine oktahedral kristallerin oluştuğu bilinmektedir. Bu etkiler kolaylıkla açıklanabilir. Safsızlığın büyüyen kristalin yüzeyinde tek bir katman olarak adsorplanması yüzeyin özelliklerini bütünüyle değiştirir ve bunun sonucunda büyüme hızı ve biçimi de değişir.

Kristal biçimini denetleyen genel bir yasa bilinmemektedir. Çok az miktarlardaki yabancı maddeler kristal biçimini bütünüyle değiştirirler. Boyarmaddelerin bir kristalin farklı yüzeyleri tarafından seçimli olarak adsorplanması veya ortamın asitliğindeki bir değişim çoğu kez kristal biçiminde önemli değişmelere neden olur. Ortamda bulunan çeşitli anyon ve katyonlar da benzer etkiler yaparlar. Örneğin, amonyum sülfatın kristallendirilmesinde çözeltideki demir(III) miktarı 50 ppm değerinin üzerindeyse uzun ve dar kristaller elde edilir. Demir (III) konsantrasyonunun bu değer altına düşürülmesi durumunda kısa, düz ve oldukça kompakt kristaller ele geçer.

Belirli bir geometrik biçimi olan düzgün bir kristalin büyüklüğünü belirtmek için tek bir boyut kullanılabilir. Bir taneciğin küreselliği,

$$\Phi_s = \frac{6 v_p}{D_p s_p} \quad (12.35)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, v_p = taneciğin hacmi ; s_p = taneciğin yüzey alanı ; D_p = eşdeğer veya nominal çap (eşit hacımdaki kürenin çapı) ve Φ_s = küresellik'tir. Küre ve küp biçimindeki tanecikler için $\Phi_s = 1$ ve bunlardan farklı biçimdeki tanecikler için $\Phi_s < 1$ dir.

Bir kristalin karakteristik boyu,

$$L = \Phi_s D_p = \frac{6 v_p}{s_p} \quad (12.36)$$

dir. Küp ve küre için $\Phi_s = 1$ olduğundan $L = D_p$ olur. Genelde, kristal boyları elek analizi yoluyla saptanır. *

Kristallerin büyümesi çoğu kez düzgün değildir. Yüzeylerden biri ötekilere oranla daha hızlı olarak büyüyebilir ve böyle durumlarda uzun, iğne biçimi kristaller ortaya çıkar.

*) Randolph, A.D. ve Larson, M.A.: *Theory of Particulate Processes*. Academic Press, New York, 1971.

Kristallerin büyümesi aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür: (a) çözülmüş maddenin kristal - çözelti arayüzeyine taşınması, (b) çözünenin yüzey tarafından adsorplanması ve (c) çözünenin kristal şebekesine katılması. Bu arada, kristalin çözünmesine ilişkin geri reaksiyon da göz önüne alınmalıdır. Büyüme kinetiği hız belirleyici basamağa bağlıdır. Büyüme kinetiği kuramları arasında iki tane sınır kuram vardır. Bunlardan birincisi difüzyon denetimli büyüme ve ikincisi de yüzeyler arası denetimli büyümedir.

Literatürde çeşitli kristallerin değişik koşullarda büyümelerine ilişkin formüller verilmiştir. Bununla birlikte, bu formüller özel koşullar için elde edildiğinden kristalizörlerin tasarımında kullanılamazlar.

Kristallerin büyüme hızı yüzeyler arası olaylar üzerinden büyüme için,

$$G = K (C_i - S)^n \quad (12.37)$$

ve difüzyona dayanan taşınmaya ilişkin büyüme için,

$$G = \frac{DV_M}{\delta_D} (C_i - C) \quad (12.38)$$

bağıntıları ile verilir. Burada, K = kinetik sabit ; C_i = kristal yüzeyinin hemen yakınındaki denge konsantrasyonu ; C = aşırı doymuş çözeltinin konsantrasyonu ; S = çözünürlük ; D = difüzyon katsayısı ; V_M = molar hacim ; δ_D = difüzyonun ortaya çıktığı katman kalınlığı ve n = genellikle 1 - 4 arasında değişen indistir. Gümüş klorür için $n = 2$, gümüş kromat için $n = 3$, magnezyum oksalat için $n = 2$ ve potasyum klorür için $n = 1$ olduğu saptanmıştır. Çözünme reaksiyonlarının difüzyon tarafından denetlenmesine karşılık kristal büyümesi genellikle adsorpsiyon veya dislokasyon gibi yüzeyler arası olaylar üzerinden yürür.

Yukarda verilen (12.37) ve (12.38) bağıntıları arasında C_i terimi yok edilirse,

$$\frac{G \delta_D}{D V_M} + \left(\frac{G}{K} \right)^{1/n} = C - S = \Delta C \quad (12.39)$$

bağıntısı elde edilir. K nın büyük olması durumunda ikinci terim ihmal edilebilir ve hız ΔC ile orantılıdır.

Kristal büyümesinin katmanlar üzerinden yürümesi ve yalnız kristal yüzeylerinde ortaya çıkması nedeniyle maddenin çözelti

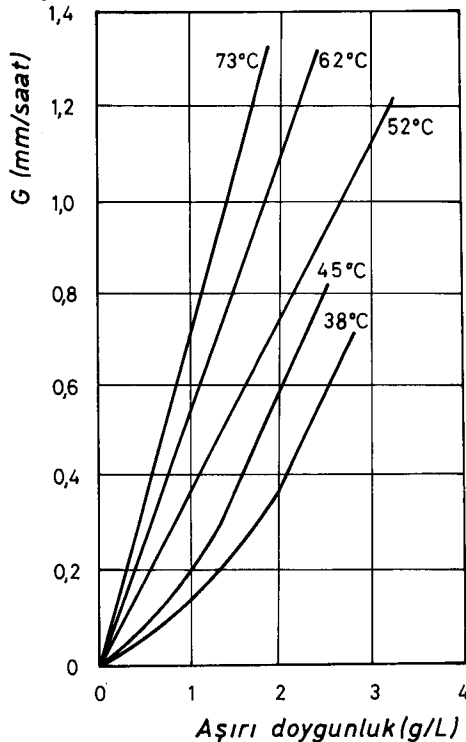
kütlesinden yüzeye taşınması gereklidir. Molekül veya iyonların büyüyen kristalin yüzeyine doğru hareketlerine yani bunların difüzyonuna karşı bir direnç söz konusudur. Birim zamanda toplanan madde miktarı,

$$\frac{dW}{dt} = \frac{A \cdot \Delta C}{1/k_d + 1/k_r} \quad (12.40)$$

bağıntısı ile gösterilir. Burada, W = biriken miktar ; t = zaman ; ΔC = aşırı doyma miktarı ; A = alan ; k_d = difüzyona ilişkin kütle aktarım katsayısı ve k_r = yüzey reaksiyonlarına ilişkin katsayıdır.

Difüzyon direncinin denetlenemediği yani k_d nin çok büyük olduğu durumda $1/k_d$ ihmal edilebilir. Kristal yüzeyinde birikmenin difüzyon direncine oranla çok hızlı olması durumunda da $1/k_r$ terimi ihmal edilebilir.

Sodyum klorür kristallerinin büyüme hızı üzerine aşırı doyma hızının etkisi (Şekil - 89) da gösterilmiştir. 50 °C nin üzerinde büyüme hızı difüzyon tarafından denetlenir ve büyüme hızının aşırı doyma hızına bağlılığı birinci mertebededir. Buna karşılık, 50 °C nin altında bağımlılık birinci mertebeden daha yüksektir ve bu durum büyüme hızının yüzey reaksiyonu tarafından kısmen denetlendiğini gösterir.



Şekil - 89 : Sodyum klorür kristallerinin büyüme hızları.

Kristallerin büyümesinin yüzeye madde yığılması biçiminde olduğu ve bunun da difüzyon olayı tarafından denetlendiği göz önüne alınarak birim kristal yüzeyine birim zamanda yığılan madde miktarının (yığılma hızı) hesaplanması için aşağıdaki formül verilmiştir. Bir dt süresi içinde çöken madde miktarı dm ise çöken kristallerin yığılma hızı olan dm/Adt , Fick difüzyon yasası uyarınca,

$$\frac{dm}{Adt} = \frac{D \cdot \Delta C}{\delta} \quad (12.41)$$

olarak verilir. Burada, A = yüzey ; D = difüzyon katsayısı ve δ = difüzyonun meydana geldiği çözelti filminin kalınlığıdır.

ÖRNEK : Bir kristallendirme işleminde, $D = 1 \text{ cm}^2/\text{gün} = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{saat}$, $\Delta C = 1 \text{ g}/100 \text{ g}$ çözelti = $0,010 \text{ kg}/1 \text{ kg}$ çözelti ve $\delta = 0,01 \text{ mm} = 10^{-5} \text{ m}$ olduğuna göre $dt = 1 \text{ saat}$ içinde 1 m^2 kristal yüzeyi başına çöken madde miktarını bulunuz.

Çözüm : Bir saat içinde 1 m^2 kristal yüzeyi başına çöken madde miktarı,

$$dm = \frac{D \Delta C A dt}{\delta} = \frac{4,17 \cdot 10^{-6} \cdot 0,010 \cdot 1 \cdot 1}{10^{-5}} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$$

bulunur.

Düzenli bir kristal için kristal hacmi karakteristik kristal boyunun küpü ile orantılıdır:

$$v_p = a L^3 \quad (12.42)$$

Burada, a = orantı katsayısı olan bir sabittir. Molar yoğunluk ρ_M ise kristal kütlesi,

$$m = v_p \rho_M = a L^3 \rho_M \quad (12.43)$$

olur. Bu bağıntının zamana göre diferansiyelinin alınması sonucunda,

$$\frac{dm}{dt} = 3aL^2 \rho_M \left(\frac{dL}{dt} \right) \quad (12.44)$$

elde edilir. Burada, $dL/dt = G$ büyüme hızıdır ve bu denklem büyüme hızına bağlı olarak bir zaman birimindeki kütle artışını verir.

Büyüme hızı denklemleri

Kristallerin büyüme hızları genel olarak hidrate anorganik maddeler için,

$$G = K_1 (\Delta C) \quad (12.45)$$

ve organik maddeler için,

$$G = C_1 e^{-K_2/\Delta C} \quad (12.46)$$

denklemleri ile verilmiştir.* Bütün kristallerin büyüme hızları sıcaklığa bağlıdır ve Arrhenius denkleminde uyar:

$$G = K_3 e^{-\Delta E/RT} \quad (12.47)$$

Bu denklemlerdeki C_1 , K_1 , K_2 ve K_3 birer sabit ve ΔE de aktivasyon enerjisidir.

ΔL yasası

McCabe, aynı maddenin aynı çözelti içinde süspansiyon halinde bulunan geometrik olarak benzer kristallerinin tümünün aynı hızla büyüdüğünü göstermiştir.** Burada büyüme, bütün kristallerde geometrik bakımdan karşılık olan uzunluklarda ortaya çıkan boyca artış olarak ölçülmüştür. Bir kristaldaki doğrusal boyut artışı ΔL ise, bu aynı zamanda ortamdaki bütün öteki kristallerin her birindeki boyutsal artışa karşılıktır. Öte yandan, bütün kristallerin süspansiyon içinde bütününü benzer davranışta olmaları koşuluyla, bu artış kristallerin başlangıç büyüklüklerinden bağımsızdır. Kristallerin çok büyük olmaları ve çözelti içinde çok hızlı hareket etmeleri durumunda bu yasaya uyulmaz.

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{dL}{dt} = G \quad (12.48)$$

Burada, t = zaman (saat) ; L = kristalin çapı (mm) ve G = büyüme hızı (mm/saat) dir. Bu yasaya uymayan durumlar için geliştirilen farklı matematiksel modeller ve bunlara karşılık olan büyüklük dağılım denklemleri çeşitli kaynaklarda verilmiştir.***

* Tai, C.Y., McCabe, W.L. ve Rousseau, R.W.: *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, **21**, 351 (1975).

** McCabe, W.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **21** (30), 112 (1929).

*** Canning ve Randolph: *Am. Inst. Chem. Engrs.J.*, **13** (1), 5 (1967).

12.10. ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME

Kristallenen bir sisten için çekirdeklenme hızı, büyüme hızı, ısı dengesi ve madde dengesi etkenlerini birleştiren tek bir denklemin elde edilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yapılmış ve en kapsamlı açıklama ile denklem Randolph ve Larson tarafından verilmiştir.* Bu araştırmacılar, karıştırılan süspansiyon (mixed suspension veya circulating magma) tipi sürekli kristalizörler için bir matematiksel model vermişler ve daha sonraki çalışmalarında bu modeli uygulamalarda karşılaşılan durumları kapsayacak biçimde geliştirmişlerdir.**

Bu araştırmacılar tarafından, belirli bir hacimdeki kristallerin toplam sayısının karakteristik kristal uzunluğuna karşı değişimini gösteren eğriden, populasyon yoğunluğu olarak tanımlanan bir (n) sayısının (L) nin bir fonksiyonu olarak hesaplanabileceği gösterilmiştir. Buna göre,

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (12.49)$$

dir. Burada, L = karakteristik kristal uzunluğu (mm) ; N = çözeltinin litresinde bulunan ve L den büyük olan kristallerin toplam sayısı ve n = populasyon yoğunluğu (sayı mm⁻¹ L⁻¹) dur. (Şekil - 90). Populasyon yoğunluğu genel bir özellik olarak tanımlanır ve elde edilen ürünün elek analizi yoluyla kolaylıkla elde edilebilir. Ardışık iki eleğin açıklıkları l_1 ve l_2 ise ince olan l_1 eleği üzerinde kalan kütleden, maddenin fiziksel özelliklerinden ve ortalama elek açıklığı olan l den ΔN değeri bulunabilir. Daha sonra bu sayı $l_2 - l_1$ ile bölünerek n değeri bulunur. Genel olarak hesaplamalarda bir litre çözülden elde edilen ve büyüklüğü l_1 den l_2 ye kadar değişen kristallerin kütlesi temel olarak alınır.

Çözeltide bulunan ve L den büyük olan kristallerin oluşum hızı için,

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{dN}{dt} = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \left(\frac{dL}{dt} \cdot \frac{dN}{dL} \right) \quad (12.50)$$

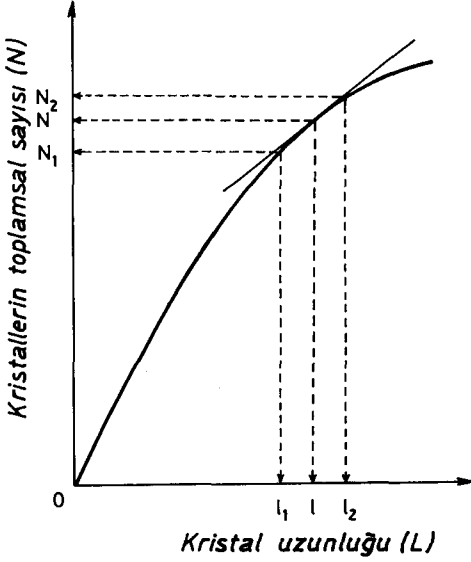
* Randolph ve Larson: *Am. Inst. Chem. Engrs.J.*, 8 (5), 639 (1962).

** Crystallization from Solutions and Melts, *Chem.Eng.Progr.*, 65, Symp.Ser., 95 (1969).

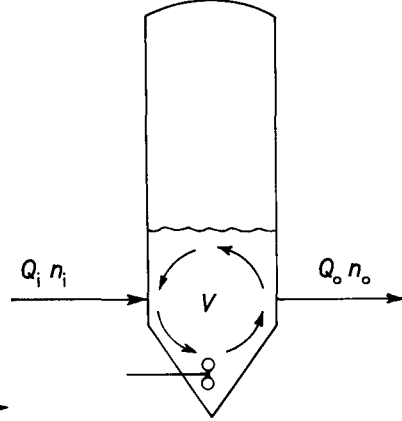
yazılabilir. $\Delta L \rightarrow 0$ olması durumunda $dN/dt = B^\circ$; $dL/dt = B^\circ$; $dL/dt = G$ ve $dN/dL = n^\circ$ olur ve,

$$B^\circ = G n^\circ \quad (12.51)$$

bağıntısı elde edilir.



Şekil - 90 : Kristallerin popülasyon yoğunluğunun tayini.



Şekil - 91 : Karıştırılan süspansiyon ile giriş ve çıkış akımları.

(Şekil - 91) de gösterildiği biçimde bir süspansiyonu göz önüne alalım ve aşağıdaki yaklaşımları yapalım:

1. Süspansiyon iyice karıştırılmaktadır ve sabit hacimdedir.
2. Ortamdaki tanecikler belirli bir hacim elemanına sürekli dağılım göstermeye yetecek büyüklük ve sayıdadır.
3. Tanecik kırılması durumunda tanecikler çekirdek veya bir değişmeyen ürün taneciği oluştururlar.

Sistemde bir tanecik dengesinin bulunduğu göz önüne alınırsa,

$$\text{Birikim} - \text{Girdi} - \text{Çıktı} = 0 \quad (12.52)$$

$$\text{ve} \quad V \frac{\delta n}{\delta t} + \frac{V \delta (r n)}{\delta L} - n_i Q_i + n_o Q_o = 0 \quad (12.53)$$

olur. Burada, t = zaman ; V = süspansiyonun hacmi ; Q = akış hızı ve n = popülasyon yoğunluğudur. Bu denklem iyi karıştırılan rastgele bir süspansiyon için Randolph - Larson genel popülasyon dengesinin verir

ve yukardaki sınırlamalar için kararlı veya kararsız durum koşullarına uygulanabilir. Bu denklem aşağıdaki yaklaşımlar yapılarak daha basit bir biçime getirilebilir:

1. Retensiyon zamanı, $t = V/Q$ olarak tanımlanır.
2. ΔL yasası uygulanabilir, yani $G = dL/dt \neq F(L)$ dir.
3. Sistem denge durumunda çalışır.
4. Beslemede katı kullanılmaz.

Buna göre (12.53) denklemi,

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{Gt} = 0 \quad (12.54)$$

olur. Eğer, "sıfır" büyüklükteki yani çekirdek büyüklüğündeki taneciklerin populasyon yoğunluğu n° olarak alınıp bu diferansiyel denklem integrale edilirse,

$$\int_{n^\circ}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^L \frac{dL}{Gt} \quad (12.55)$$

$$\ln n = - \frac{L}{Gt} + \ln n^\circ \quad (12.56)$$

$$\text{veya } n = n^\circ e^{-L/Gt} \quad (12.57)$$

olur.

Populasyon yoğunluğunun logaritmasının ($\ln n$) karşılık olan taneciklerin L uzunluğuna karşı değişimini gösteren grafik bir doğrudur. Bu doğrunun Y eksenini kestiği nokta "sıfır" uzunluktaki taneciklerin populasyon yoğunluğunu ($\ln n^\circ$) verir. Doğrunun eğimi de $-1/Gt$ ye eşittir. Belirli bir ürün için, bilinen salamura yoğunluğu ve retensiyon zamanından gidilerek koşullara göre çekirdeklenme hızı ve büyüme hızı test edilebilir. Göz önüne alınan sistemin türev yaklaşımları ve doğrusal grafiğe uyan sonuçları doyurması durumunda çekirdeklenme hızı, büyüklük dağılımı ve ortalama özellikleri tanımlayan çok sayıda ilişkiler türetilmiştir.

Grafığın bir doğru olmaması çok büyük kristallerin oluşumundan veya çok hızlı büyüme nedeniyle ΔL yasasından sapmaların ortaya çıkmasından kaynaklanır. Böyle durumlarda difüzyon direnci büyüme

mekanizmasının tümü üzerinde önemli bir rol oynar. Bu durumda, \ln nin L uzunluğuna karşı değişiminin grafiği eğri olur. Bu tür eğrilerin biçimi çeşitli kaynaklarda tartışılmıştır.* Randolph – Larson yöntemi kullanılarak, elde edilen kristal ürünün tanecik büyüklüklerini veren basit bir elek analizinden yola çıkılarak temel büyüklükler olan büyüme ve çekirdeklenme hızlarının hesaplanması olanaklıdır. Yöntemin kötü yanı zaman alıcı hesaplamalara gerek göstermesidir.

12.11. ÇÖKELTİLERİN OLUŞMASI VE TANECİK BÜYÜKLÜĞÜ

Bir çökeltinin tanecik büyüklüğü ve biçimi çökeltinin oluştuğu koşullara, süzmeden önceki işlemlere ve çöken maddenin kendine özgü özelliklerine bağlıdır. Adi çökeltilerin büyük çoğunluğu kolloidal boyutlarda olsalar bile kristalin durumda ayrılırlar.** Oluşan çökeltinin tanecik büyüklüğünü belirleyen etkenlerin en önemlilerinden biri çözeltilinin bağlı aşırı doygunluğu'dur. Bu kavram P.P. vom Weimarn tarafından ileri sürülmüş ve $(C - S) / S = \Delta C / S$ olarak tanımlanmıştır.*** Burada, C = çöken maddenin çözeltideki toplam konsantrasyonu ve S = çöken maddenin büyük kristallerinin çözünürlüğüdür. $(C - S)$ çökmenin başladığı andaki aşırı doygunluğu gösterir. Çözünürlüğün (S) tanecik büyüklüğünün bir fonksiyonu olması nedeniyle bu denklem kesin ve tam değildir. Buna ek olarak, S değeri deney koşulları altında kesin olarak bilinmeyen ortak iyon aşırısına ve toplam elektrolit konsantrasyonuna (iyonik kuvvet) bağlıdır. Ayrıca, belirli bir çökelti için $(C - S) / S$ değerinin değişmesi tanecik büyüklüğünün geniş sınırlar içinde değişmesi sonucunu doğurur. Aşırı doymuş bir çözeltide oluşan çekirdekler daha sonra büyürler. Daha önce de belirtildiği gibi, çekirdeklerin oluşma hızı aşırı doygunluk derecesinin ve büyük bir olasılıkla da reaksiyona giren bileşenlerin konsantrasyonlarının bir fonksiyonudur. Aşırı doyma derecesinin

* Canning ve Randolph: *Am.Inst.Chem.Engrs.J.*, 13 (1), 5 (1967).

Abegg, Stevens ve Larson: *Am.Inst.Chem.Engrs.J.*, 14 (1), 118 (1968).

** X – ışınları ile yapılan incelemelerde molekül, atom veya iyonlarının düzenli bir şebeke oluşturmak üzere dizilmiş olduğu anlaşılan katılara *kristalin* adı verilir.

*** von Weimarn, P.P.: *Zur Lehre von den Zuständen der Materie*, Bd. 1. Text; Bd.II (1913), *Die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes*, Th. Steinkopf, Dresden, 1925.

küçük olması durumunda bağıl olarak az sayıda oluşan çekirdekler yavaşça büyüyerek oldukça büyük ve yetkin kristaller verirler. Oluşan çekirdek sayısının artan aşırı doymunluk ile artması sonucu başlangıçta ayrılan taneciklerin (birincil tanecikler) sayısı da artar. Ortamdaki bütün maddenin birincil tanecikler biçiminde ayrıldığı uç durumda çözeltinin aşırı doymunluk durumu ortadan kalktığından bu tanecikler çözülmüş madde zararına büyüyemezler. Böyle bir birincil çökeltinin tanecik büyüklüğü ancak bundan sonra uygulanacak ikincil işlemler yoluyla büyütülebilir.

Bütün bunların sonucu olarak genelde bir çökeltinin tanecik büyüklüğü reaksiyona giren bileşenlerin konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte azalır. Aşırı doymunluk derecesinin çökeltinin özelliğini nasıl etkilediği konusunda von Weimarn'ın baryum sülfat için yaptığı klasik deneylerin sonuçları (Çizelge - 56) da özetlenmiştir.

ÇİZELGE - 56

BaSO₄ çökeltisinin yapısı üzerine aşırı doymunluğun etkisi

(Blaedel ve Meloche, 183 ; Kolthoff ve Sandell, 112)

| Ba (SCN) ₂ ve MnSO ₄ çözeltile- rinin molaritesi | Bağıl aşırı doyma dere- cesi (α) | Gerekli zaman | | Çökeltinin yapısı |
|--|--|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| | | İlk çökeltinin görünmesi | Çökeltinin çoğunun oluşması | |
| 0,000025 - 0,0007 | 1 - 3 | 1 yılda yok | - | Oluşmaz |
| 0,00010 - 0,00012 | 8 - 10 | 1 hafta | 2 ay | 6 ay sonra en büyük kristaller 15x30 μ boyutunda |
| 0,0002 - 0,001 | 16 - 80 | Birkaç saniyeden birkaç saate | 1/2 saatten 1 güne | 5.10-4 M çözeltide 3 saat sonra 2x3 μ boyutunda mikrokristaller. Bunlar 6 ay sonra biraz daha büyür ve en büyüğü yaklaşık 4x7 μ olur. |
| 0,0001 - 0,4 | 80 - 20000 | Aniden | - | Mikrokristalin iskeletler ve iğneler. 0,1 M çözeltide iğnelerin çoğu 2 μ dan kısa. 0,4 M çözeltide kristaller ancak farkedilebilir |
| 0,4 - 1,5 | 20000 - 90000 | Aniden | - | Ham, amorf çökelti. Kristaller ancak 1500 kez büyütmeyle görülebilir |
| 1,5 - 3,5 | 90000 - 200000 | Aniden | - | Önce bir gel oluşur. Ultramikroskop ile tanecikler görülmez. Gel kararsızdır ve hızla kristalleşir |

Çökeltilerin çoğunun kolloidal boyutlarda olsalar bile kristalize bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda X – ışını ile yapılan incelemelerin sonucunda kristal yapıya sahip olmayan *amorf* çökeltilerin oluştuğu saptanmıştır. Bunu açıklamak için Haber birincil çökeltinin yapısını belirleyen iki etkenin varlığını ileri sürerek bunlara *yığılma (agregasyon) hızı ve yönelme hızı* adını vermiştir.* Eğer çözünürlük sınırı aşılmışsa moleküller veya molekül agregatları (kümeleri) birleşerek daha büyük yığılımlar oluşturma eğilimindedirler. Bu yığılım hızı aşırı doyma derecesinin bir fonksiyonu olup bununla birlikte artar ve ayrılan agregatların düzenliliği azalır. Ayrıca, reaksiyon veren iyonların mutlak konsantrasyonları da önemlidir. Moleküllerin az çok karmaşık bir biçimde bir araya gelmesiyle oluşan birincil agregatlar kararsızdırlar ve enerji kaybederek denge durumuna ulaşmaya çalışırlar. Bu durumda moleküller bir kristal örgüsü içinde düzenli bir biçimde yerleşirler. Bu olayın hızı *yönelme hızı* olarak adlandırılır. Açıkça görüldüğü gibi, ayrılan çökeltinin niteliği bu iki hızın yarışmasına bağlıdır. Eğer aşırı doyma çok büyük ve yığılma hızı belirleyici ise ayrılan tanecikler *amorf* olur. Amorf çökelti bekleme (yaşlanma, eskime) ile yavaş yavaş veya hızlı bir biçimde kristalize duruma dönüşür. Yönelme hızı farklı maddeler için farklıdır. Gümüş klorür ve baryum sülfat gibi kuvvetli polar tuzlar için yönelme hızı büyük olduğundan bunlar kristalize biçimde ayrılırlar.

Metal hidroksitler durumunda yönelme hızı metale bağlı hidroksil iyonu sayısının artmasıyla birlikte azalır. Magnezyum, kadmiyum ve çinko gibi iki değerlikli metallerin hidroksitleri kristalize biçimde elde edilebilirler. Demir(III) hidroksit soğuk çözeltilerden amorf olarak ayrılır fakat yaşlanma ile ve özellikle ısıtıldığında kristalize biçime dönüşür. Toryum gibi dört değerlikli metallerin hidroksitleri amorf olarak elde edilirler ve yaşlanma ile çok yavaş bir biçimde kristalize duruma dönüşürler.

Analitik amaçlarla ve özellikle gravimetrik analizde *büyük kristalli çökelti*'nin elde edilmesi istenilir. (Şekil – 79 ; Yol – I). Böyle

* Haber, F.: *Ber.*, 55, 1717 (1922).

çökeltilerin tanecikleri iyi oluşmuş kristaller biçimindedir. Bu çökeltiler oldukça yoğun, kolaylıkla dibe oturan, kolaylıkla süzülüp yıkanabilen kristalize çökeltilerdir ve adsorplanmış veya tutulmuş olarak çok az oranda safsızlık içerirler. Bunlara örnek olarak oldukça çözünen çökeltilerden $PbCl_2$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $KClO_4$ ve K_2PtCl_6 veya düşük aşırı doyma derecelerinde oluşmuş az çözünen başka çökeltiler verilebilir.

Büyük kristalli çökeltilerin elde edilmesi için çeşitli yollar vardır. Bunların başlıcalarını kısaca gözden geçirelim.

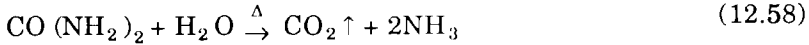
1. Seyreltik çözeltiliye çöktürücü yavaşça katılarak yüksek aşırı doyma derecelerinden kaçınılır. Aşağıdaki yol izlenerek çok seyreltik çözeltilerden ve özellikle yüksek sıcaklıklarda büyük kristaller elde edilebilir. Bir behere biraz su veya seyreltik asit konulur ve bu çözelti sürekli ve etkili bir biçimde karıştırılırken bir büretten çöktürülecek (analizlenecek) maddenin çözeltisinin ölçülmüş miktarı ve aynı anda da başka bir büretten çöktürücü maddenin çözeltisi katılır. Çökme tamamlanmaya kadar her iki çözeltinin akma hızı öyle ayarlanmalıdır ki ortamda çöken veya çöktürücü iyonun büyük bir aşırısı bulunmasın. Genellikle ince dağılmış durumda çökelti veren baryum sülfat gibi maddelerin bu yolla büyük kristalleri elde edilebilir.

2. Çökeltilerin çözünlükleri genellikle sıcaklıkla birlikte arttığından oda sıcaklığına oranla yüksek sıcaklıklarda çöktürme yapılarak aşırı doyma derecesi azaltılır.

3. Homojen çöktürme.* Çöktürülecek maddenin çözeltisine çöktürücü maddenin çözeltisi katıldığında yerel olarak yüksek aşırı doyma dereceleri ortaya çıkar ve bunun sonucunda saf olmayan kötü çökelti oluşur. Aşırı doyma derecesinin küçük tutulması için kimyasal yollara başvurulur. Bunun için çeşitli yöntemler kullanılır. Genel olarak çöktürücü iyon çöktürme ortamı içinde bir kimyasal reaksiyon yardımıyla homojen olarak oluşturulur. Bu nedenle bu tür çöktürmelere *homojen çöktürme* adı verilir.

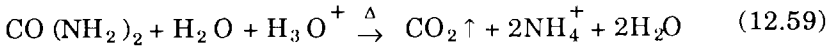
* Gordon, L., Salutsky, M.L. ve Willard, H.H.: *Precipitation from Homogeneous Solutions*. Wiley, New York, 1959.

Ortama uygun bir belirteç katılarak çöktelinin çözünürlüğü artırılır ve çöktelinin oluşmaya başlamasından sonra bu belirtecin etkisi uygun yollarla giderilir. Örneğin, kalsiyumun CaC_2O_4 biçiminde çöktürülmesinde oldukça büyük kristaller elde edebilmek için çöktürme seyreltik asitli ortamda yapılır ve çöktelinin oluşmasından sonra ortamdaki asit amonyak ile nötralleştirilerek çökme tamamlanır. Burada, kalsiyumun oksalat aşırısı ile karıştırılmasında çözelti yeterli derecede asitli ise $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları zayıf asit olan HC_2O_4^- iyonlarını oluşturmak üzere bağlanır ve CaC_2O_4 ın çözünürlük çarpımına ulaşamaz. Ardından çözeltideki asit amonyak ile yavaşça nötralleştirilirse CaC_2O_4 kantitatif olarak çöker. Bu yöntem, nötral çözeltide kalsiyuma oksalat çözeltisi katılarak elde edilenlere oranla daha büyük kristaller verir. Willard çökmeyi önleyecek kadar klorür asidi içeren kalsiyum ile oksalat karışımına üre aşırısını katıp ısıtarak çok büyük kalsiyum oksalat kristalleri elde etmeyi başarmıştır.* Üre yavaşça hidroliz olur,



ve oluşan amonyak asidi nötralleştirir. Bu koşullar altında kalsiyum oksalatın oluşma hızı çok yavaş olduğundan büyük kristaller elde edilir.

Başka bir örnek üre yardımıyla demir(III) ve alüminyum iyonlarının homojen çöktürülmesidir. Üre tek başına bunları çöktürmeye yetmeyecek kadar zayıf bir bazdır. Üre oda sıcaklığında önemsenecek oranda hidrolizlenmemekle birlikte ısıtıldığında hidrolizlenir ve oluşan amonyakın ortamdaki asidi nötralleştirmesi sonucu pH yükselir.



Asitlendirilmiş metal iyonu (Al^{3+}) çözeltisine uygun miktarda üre katılır. Ürenin hidrolizi sonucunda pH ın hızla yükselmesini önlemek amacıyla tampon etkiyi sağlamak için ortama formik veya asetik asit gibi zayıf bir asit katılır Daha sonra çözelti pH istenilen değere yükselinceye kadar ısıtılır. Bu durumda $\text{pH} = 4$ dolayında $\text{Al}(\text{OH})_3$ kantitatif olarak çöker. Alüminyum hidroksidin homojen çöktürülmesi amonyak ile yapı-

* Willard , H.H.: *Anal. Chem.*, **22**, 1372 (1950).

lan çöktürmeden çok daha üstündür. Daha yoğun, daha az hacımlı, daha kolay süzülebilen ve daha saf bir çökelti elde edilir. Örneğin, 100 mg Al(III) ile 50 mg Cu(II) içeren bir çözeltiden alüminyumun amonyak ile çöktürülmesi durumunda bakırın % 40 kadarı birlikte sürüklenir. Oysa çöktürmenin 1 g bakır varlığında homojen olarak yapılması durumunda bakırın % 0,01 den azı sürüklenir. Çok sayıda başka metal hidroksitleri de benzer biçimde ve benzer üstünlüklerle çöktürülebilirler. Homojen çöktürmede kullanılan öteki çöktürücüler arasında SO_4^{2-} iyonu oluşturan dimetil sülfat ve H_2S oluşturan tiyoasetamid sayılabilir.

Gümüş klorür çökeltileri genellikle floküle olmuş kolloid biçiminde elde edilir. Bununla birlikte, çökelti amonyakta çözülüp amonyak yavaşça uçurulursa oldukça büyük AgCl kristalleri elde edilir.

Homojen çöktürmede çöktürücü bütün çöktürme işlemi boyunca aşırı doyma derecesi küçük kalacak biçimde çok yavaş ve üniform olarak ortama katılmış olur.

4. Kristaller ana çözelti ile bir süre temasta bırakılır. Çoğu kez bu sırada küçük, düzensiz ve saf olmayan kristaller, daha büyük, daha saf ve daha yetkin olanlarına dönüşür. (Olgunlaşma).

Büyük kristalli çökeltilerin elde edilmesi olanağının bulunmadığı durumlarda ince kristaller içeren *tozsu* ve *ince kristalin çökeltiler* oluşur. (Şekil – 79 ; Yol – II). Bunlar oldukça yoğun olup kolaylıkla dibe oturmakla birlikte süzme sırasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır ve çok küçük olanları süzgeçten geçerler. Ayrıca, safsızlıkları tutma eğilimleri vardır. Bu tür çökeltilere örnek olarak $BaSO_4$, $BaCrO_4$ ve $CaCO_3$ verilebilir.

Peynirimsi çökeltiler (Şekil – 79 ; Yol – III) kolloidal taneciklerin daha fazla büyümeden yığılması sonucu oluşurlar. Bunlara örnek olarak AgCl ve CuI verilebilir. Bu tür çökeltiler çoğunlukla hidrofob kolloidlerden oluşurlar, oldukça yoğunurlar ve fazla su içermezler. Buna karşılık safsızlıkları tutma eğilimleri vardır. Koagülayon elektrolitler, ısı ve karıştırılmadan etkilenir fakat peptitleşme yoluyla kayıp olabileceğinden yıkama sırasında dikkatli olunması gerekir.

Eğer kolloid hidrofilik ise çok hacımlı *jelatinimsi çökeltiler* elde edilir ve bunlar çok su içerirler. Bu türdeki başlıca çökeltiler $Fe(OH)_3$,

$Al(OH)_3$, hidrate silisyum dioksit ve bazı sülfürlerdir. Bu çökeltiler hacımlı olmaları nedeniyle kolaylıkla süzülüp yıkanamazlar.

Kristalendirmede oluşan ilk tanecik miktarı soğutma hızına, karıştırma tür ve hızına, çözeltinin sıcaklığına ve aşılama işlemine bağlıdır. Genellikle yüksek miktarda kristal elde etmek için yüksek bir sıcaklık, hızlı bir soğutma ve kuvvetli bir karıştırma gereklidir. Ayrıca, çöken maddenin mol ağırlığının küçük olması da önemlidir. Sıcaklık etkisi viskozite ile ilgilidir. Aşılama işlemi, aşırı doymuş çözeltiyeye elde edilecek kristallerden veya başka bir yabancı madde (toz halindeki çözünmeyen maddeler veya çözünebilen başka tuzlar) katılarak sağlanır. Kristalendirme işlemi sırasında soğutma ne kadar yavaş olursa, yani iyon veya moleküllere kristal örgüsünü oluşturmak için ne kadar çok süre bırakılırsa kristaller o oranda büyük olur.

12.12. KÜÇÜK TANECİKLERİN AŞIRI ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Büyük ve küçük tanecikler arasındaki başlıca önemli fark birim madde kütlesi başına düşen yüzey alanıdır. Bir katının bir gramındaki taneciklerin toplam yüzeyi *spesifik yüzey* veya *alan* olarak tanımlanır. Spesifik yüzey, taneciklerin yoğunluk, büyüklük ve biçimine bağlı olup tanecik büyüklüğünün azalması ile birlikte artar. Tanecik büyüklüğü safsızlıklarla birlikte çökme, kolloidlerin oluşması ve çözünürlük üzerine etkin olan bir etkidir.

Tanecik büyüklüğü ile spesifik yüzey arasındaki ilişkiyi bulmak için maddenin taneciklerinin bir kenarı l cm olan küpler biçiminde olduğunu varsayalım. Bu durumda bir taneciğin hacmi $V = l^3 \text{ cm}^3$ ve kütlesi de $m = V \cdot d = d \cdot l^3 \text{ g}$ olur. Buna göre, 1 g maddedeki tanecik sayısı,

$$N = \frac{1 \text{ g}}{d \cdot l^3 \text{ g/tanecik}} \quad (12.60)$$

olur. Her bir küpün alanı $l^2 \text{ cm}^2$ olan altı tane yüzeyi bulunduğu göre, toplam alanı $S = 6l^2 \text{ cm}^2$ dir. Böylece, katının spesifik yüzeyi,

$$\begin{aligned} a &= (\text{Bir taneciğin alanı}) \cdot (1 \text{ g daki tanecik sayısı}) = \\ &= (6l^2 \text{ cm}^2/\text{tanecik}) \cdot (1/d \cdot l^3 \text{ tanecik/g}) = 6/d \cdot l \text{ cm}^2/\text{g} \end{aligned} \quad (12.61)$$

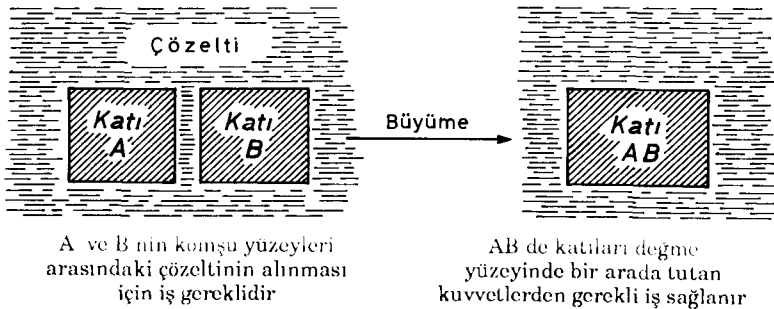
olarak bulunur. Bu yolla $d = 3 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğundaki bir katı için hesaplanan spesifik yüzeyler aşağıda (Çizelge – 57) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE – 57

| Çeşitli büyüklükteki taneciklerin spesifik yüzeyleri | | | |
|--|-----------|-------------------|------------------------|
| Tanecik büyüklüğü | l (cm) | N (tanecik/g) | a (cm ² /g) |
| Büyük tanecikler | 10^{-2} | $3 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^2$ |
| İnce (küçük) tanecikler | 10^{-4} | $3 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^4$ |
| Kolloidal tanecikler | 10^{-6} | $3 \cdot 10^{17}$ | $2 \cdot 10^6$ |

Bu çizelgenin incelenmesi bir katının özellikleri üzerine spesifik yüzeyin etkisini açıkça gösterir. Örneğin, tanecik büyüklüğüne bağımlı özelliklerden bir tanesi çözünürlüktür ve küçük taneciklerin çözünürlüğü büyük taneciklerinkinden daha büyüktür. Bunu açıklamak için iki küçük tanecik olan A ve B taneciklerinden büyük bir tanecik olan AB taneciğinin büyüyerek oluştuğu durumu göz önüne alalım. (Şekil – 92). Çizelgeden böyle bir sürecin yüzeyi azaltacağı görülebilir. Büyümenin çeşitli yolları olmakla birlikte sonuçta bunların tümü iki taneciğin birleşmesine eşdeğerdir. Eğer yüzey azalması daha kararlı bir düzenlenme ile sonuçlanıyorsa olay aniden ortaya çıkar ve yürür. Sonuçta büyük tanecikler küçüklerin zararına büyürler.

Bir katının çözünürlük davranışından yararlanılarak kararlılığı konusunda bazı sonuçlar çıkarılabilir. Eğer kristalize katı çözünmüyorsa, kristal örgüsünü oluşturan molekül veya iyonlar arasındaki çekim kuvvetleri, bu moleküller veya iyonlar üzerine çözücü tarafından uygulanan çekim kuvvetlerinden daha büyüktür. Yüzeydeki moleküller bir yandan şebeke kuvvetlerinin öteyandan çözelti kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu durumda çevresi çözücü ile sarılı olan kristal daha kararlı bir düzenlenme vererek çözelti kuvvetleri yerine şebeke kuvvetlerini koyma yoluna gider.



Şekil – 92 : Bir katının şematik büyümesi.

Sonuç olarak, daha büyük taneciklere büyüyerek spesifik yüzeyi en küçüğe indirme yönünde bir eğilim vardır. Çeşitli maddelerin çözünürlükleri farklı olmakla birlikte, çözünürlük madde ile temasta bulunan çözeltilinin bileşimine de bağlıdır. Bu durum, büyüklüklerinde ufak bir mutlak değişmeye karşılık spesifik yüzeyleri büyük oranda değişen çok küçük tanecikler için özel bir önem kazanır. Örneğin, 10 m μ (10^{-6} cm) büyüklüğündeki taneciklerin 0,99 μ büyüyerek 1 μ (10^{-4} cm) çapa ulaşmaları durumunda spesifik yüzey 2.10⁶ cm² den 2.10⁴ cm² ye azalır. (1,98.10⁶ cm² azalma). Buna karşılık, 1 μ luk taneciklerin 100 μ luk taneciklere büyümesi durumunda çaptaki artış gene 100 kat olmakla birlikte spesifik yüzeydeki azalış ilk örnekteki azalışın % 1 i dolayındadır. Bu nedenle, bir mikrondan küçük tanecikler durumunda tanecik büyüklüğünün çözünürlük üzerine etkisi büyük önem taşır.

ÖRNEK: Bir maddenin molekül ağırlığı 200 ve yoğunluğu 2,50 g/cm³ dir. Bu maddenin kenar uzunluğu 10 m μ olan bir küpünde bulunan molekül sayısını hesaplayınız.

Çözüm: Bir gram maddede bulunan tanecik sayısı, 10 m μ = 10^{-6} cm olduğu göz önüne alınarak

$$N = \frac{1}{d \cdot l^3} = \frac{1}{2,5 (10^{-6})^3} = 4 \cdot 10^{17} \text{ tanecik/g}$$

dır. Göz önüne alınan küpün kütlesi,

$$m = V \cdot d = d \cdot l^3 = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ g}$$

olduğundan, 200 g maddede 6,02.10²³ molekül bulunduğu göz önüne alınarak, 2,5.10⁻¹⁸ g maddedeki molekül sayısı,

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,5 \cdot 10^{-18}}{200} = 7525 \text{ molekül}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK: Yoğunluğu $d = 2,0$ g/cm³ olan bir katının kenar uzunluğu 100 m μ olan küp biçiminde taneciklerden oluştuğu varsayılıyor: (a) Bir gram maddedeki tanecik sayısını ve katının spesifik yüzeyini hesaplayınız; (b) Bu küplerin kenar uzunluğu 1 μ olacak biçimde büyümesi durumunda spesifik yüzeydeki azalmayı hesaplayınız.

Çözüm : (a) Küpün bir kenarı $l = 100 \mu = 10^{-5} \text{ cm}$ olduğundan,

$$N = \frac{1}{d.l^3} = \frac{1}{2,0 \cdot (10^{-5})^3} = 5 \cdot 10^{14} \text{ tanecik/g}$$

$$\text{ve } a_1 = \frac{6}{d.l} = \frac{6}{2,0 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

bulunur.

(b) İkinci durumda $l = 1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$ olduğundan,

$$a_2 = \frac{6}{2,0 \cdot 10^{-4}} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

bulunur. Buna göre, spesifik yüzeydeki azalma,

$$a_1 - a_2 = 2,7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

olur.

Uzun yıllardan beri, çok küçük kristallerin çözünürlüğünün bunların yüzey enerjilerinin büyük olması nedeniyle büyük boyutlu kristallerden daha büyük olduğu bilinmektedir. Kristal büyüklüklerinin 1–2 μ dan küçük olması durumunda çözünürlük genellikle artan spesifik yüzeyle birlikte artar.* Dış yüzeydeki yüzey gerilim azalma eğilimindedir ve bunun sonucu olarak ince tozlar daha küçük yüzeye sahip olmaya çalışırlar. Bu olay küçük taneciklerin çözünüp daha büyük taneciklerin yüzeyinde kristallenmesi veya taneciklerin birbirine yapışması biçiminde ortaya çıkar. Küçük kristallerin aşırı çözünürlüğü büyük kristallerin küçüklerinin zararına büyümesini açıklar. Bu olay için yeterli sürenin sağlanması gereklidir. Ayrıca, büyük kristallerin oluşumunu hızlandırmak için çoğu kez sıcaklığın yükseltilmesi yoluna gidilir. Çözünürlüğün tanecik büyüklüğüne bağımlılığı bazı çok bilinen çöktürmeler için hesaplanmıştır.

Büyük ve küçük jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve baryum sülfat kristallerinin çözünürlükleri arasındaki farklılık G.A. Hulett tarafından deneysel olarak kanıtlanmıştır.** Daha kapsamlı araştırmalar M.L. Dundon ve E. Mack tarafından yapılmıştır.*** Dundon'un çalışma sonuçları çeşitli

* Freundlich: *Kapillarchemie*. 2nd ed. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1922, s.207 – 211.

Gortner, R.A.: *Outlines of Biochemistry*. Wiley, New York, 1929, s.150.

Smith, T.B.: *Analytical Processes*. 2nd ed. Arnold, London, 1940, s.337 – 371.

** Hulett, G.A.: *Z.physik.Chem.*, **37**, 385 (1901) ; **47**, 357 (1909).

*** Dundon, M.L. ve Mack, E.: *J.Am.Chem.Soc.*, **45**, 2479 (1923).

Dundon, M.L.: *J.Am.Chem.Soc.*, **45**, 2658 (1923).

kristallerin yüzey gerilim sırasına göre dizilmesine ve buradan giderek maddenin çeşitli tanecik büyüklükleri için çözünürlüklerinin hesaplanmasına olanak sağlar.

Az çözünen tuzların küçük küresel taneciklerinin çözünürlüğü tanecik büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak termodinamik bakımdan çözünürlük ile yüzey gerilim arasındaki bir ilişki biçiminde gösterilebilir.*

$$\frac{RT}{M} \ln \left(\frac{S_r}{S} \right) = \frac{2\sigma}{\rho r} \quad (12.62)$$

$$\text{veya } \ln \left(\frac{S_r}{S} \right) = \frac{2 M \sigma}{RT \rho r} \quad (12.63)$$

Bu formülde on tabanına göre logaritmaya geçilip çözünen bir molekülün verdiği ortalama iyon sayısı olan Van't Hoff katsayısı da ($= v$) göz önüne alınarak,

$$\log \left(\frac{S_r}{S} \right) = \frac{2M \cdot \sigma}{2,303 \cdot v \cdot R \cdot T \cdot \rho \cdot r} \quad (12.64)$$

bulunur. Küresel olmayan tanecikler için denklem aynı kalmakla birlikte sağ yanı birden çok büyük olmayan bir biçim faktörü ile çarpılır.

Burada, $S_r = r$ yarıçapındaki taneciklerin çözünürlüğü,

$S =$ büyük (kütlesel) taneciklerin çözünürlüğü,

$M =$ çözünenin mol ağırlığı,

$R =$ genel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^7$ dyn cm mol⁻¹ deg⁻¹),

$T =$ mutlak sıcaklık,

$\sigma =$ çözücü ile çözünen arasındaki ara yüzey gerilimi (dyn/cm),

$\rho =$ çözünen katının yoğunluğu (g/cm³),

$r =$ çözünen taneciklerin yarıçapı (cm)

$v =$ çözünenin bir molekülünün verdiği ortalama iyon sayısı

(Van't Hoff katsayısı)

dır. Çeşitli maddeler için hesaplanan S_r / S oranları aşağıdaki (Çizelge – 58) de verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden bazı maddelerin ince kristallerinin büyük kristallerine oranla önemli oranda daha fazla çözüldüğü görülmektedir.

* Buckley, H.E.: *Crystal Growth*. Wiley, New York, 1951.

Van Hook, A.: *Crystallization: Theory and Practice*. American Chemical Society Monograph No. 152, Reinhold, New York, 1961.

ÇİZELGE - 58
Çeşitli maddelerin çözünürlüğünün tanecik büyüklüğüne
bağımlılığı (25 °C)

(Blaedel ve Meloche, 706 ; Kolthoff ve Sandell, 115)

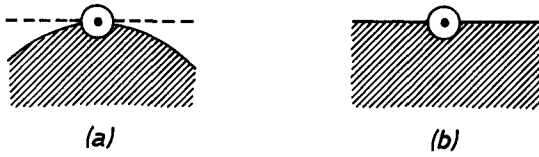
| Madde | Mol ağı. M | Yoğunluk ρ (g/cm ³) | Çap, 2r (μ) | Yüzey gerilim, ρ (dyn/cm) | Sertlik (Mohs) | S_r/S | v | Çözünürlük- teki artış (%) |
|--------------------------------------|---------------|---|----------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------|-----|----------------------------------|
| PbI ₂ | 461 | 6,16 | 0,4 | 130 | Çok yum. | 1,02 | 2,0 | 2 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 172 | 2,32 | 0,2-0,5 | 370 | 1,6-2 | 1,04-1,12 | 1,6 | 4,4-12 |
| Ag ₂ CrO ₄ | 332 | 5,52 | 0,3 | 575 | ~ 2 | 1,10 | 2,0 | 10 |
| PbF ₂ | 245 | 8,24 | 0,3 | 900 | ~ 2 | 1,09 | 1,7 | 9 |
| SrSO ₄ | 184 | 3,96 | 0,25 | 1400 | 3,0-3,5 | 1,26 | 1,8 | 26 |
| BaSO ₄ | | | | | | | | |
| (Hulett) | 233 | 4,5 | 0,1 | 1250 | 2,5-3,5 | 1,80 | 2,0 | 80 |
| (Dundon) | 233 | 4,5 | 0,2 | 3000 | 2,5-3,5 | 1,90 | 2,0 | 90 |
| CaF ₂ | 78 | 3,18 | 0,3 | 2500 | ~ 4 | 1,18 | 2,0 | 18 |

Çok küçük tanecikler içeren bir çökeltinin oluştuğu çözelti aynı maddenin büyük taneciklerinin oluştuğu bir çözeltiye göre aşırı doymuştur ve dengede olmayan böyle bir sisteme çözünürlük çarpımı ilkesi uygulanamaz. Tanecik büyüklüğünün küçülmesi ile çözünürlüğün artmasının sonucunda bazı durumlarda taze oluşmuş çökeltilerin çözünürlük çarpımları eskimiş çözeltilerinkinden daha büyük olur.

Dundon'un sonuçları ve (12.63) denklemi yardımıyla 0,04 μ ($r = 0,02 \mu$) büyüklüğündeki baryum sülfat, gümüş kromat ve kurşun iyodür için hesaplanan S_r/S değerleri aşağıda (Çizelge - 59) da verilmiştir.

ÇİZELGE - 59

| Bileşik | $S_{0,02}/S$ |
|----------------------------------|--------------|
| BaSO ₄ | 930 |
| Ag ₂ CrO ₄ | 4,0 |
| PbI ₂ | 1,38 |



Şekil - 93 : Yüzey molekülleri üzerine etkiyen kuvvetler. Küçük taneciklerin çözünürlüğü Yüzey molekülleri üzerine etki eden kuvvetler göz önüne alınarak açıklanabilir. Yüzeydeki bir molekül içi noktalı bir daire ile gösterilmiştir. Konveks bir yüzeydeki bir molekül (a) komşuları tarafından düz bir yüzeydeki bir moleküle (b) oranla daha az sarılmıştır ve bu nedenle de komşularının buna uyguladığı çekme kuvvetleri daha azdır. Bu durum yüzey moleküllerinin daha kolaylıkla yüzeyi terk ederek çözelti içine geçmelerine neden olur. (Blaedel ve Meloche, 705).

Görüldüğü gibi, bu küçüklükteki baryum sülfatın çözünürlüğü büyük kristallerden ~ 1000 kat daha büyük olmasına karşın aynı koşullardaki gümüş kromatın çözünürlüğü 4 kat ve kurşun iyodürün çözünürlüğü de sadece 1,4 kat daha büyüktür. Bu farklar, çözünürlükleri yaklaşık olarak aynı olan maddelerin benzer koşullar altında çöktürülmeleri durumunda farklı tanecik büyüklüklerinde ayrılmalarının nedenini açıklar.* Taze çöktürülmüş ve tanecik büyüklüğü 0,2 μ dolayında olan $PbCrO_4$ taneciklerinin çözünürlüğünün büyük kristallerin çözünürlüğünden % 70 dolayında daha fazla olduğu ve bu aşırı çözünürlüğün yaşlanma ile hızla azaldığı gösterilmiştir.**

Yukarda verilen denkleme göre, taneciklerin çok küçülmesi durumunda çözünürlüğün çok büyük olması gerekir. Buna karşılık deney sonuçları bunun böyle olmadığını göstermektedir. Bu sonuç çözünürlük üzerine tanecik büyüklüğünden başka etkenlerin de etkili olduğunu gösterir. Yüklü tanecikler göz önüne alındığında S_p/S oranının bir maksimuma yükseldiği ve bundan sonra küçülen tanecik büyüklüğü ile birlikte küçüldüğü gösterilmiştir.***

Baryum sülfat ile gümüş klorürün çözünürlük çarpımları aynı büyüklük derecesindedir. Buna karşılık, analitik koşullar altında gümüş klorürün daima floküle olmuş kolloid biçiminde çökmesine karşılık baryum sülfat mikrokristaller oluşturur. Aşağıdaki (Şekil - 94) de $BaSO_4$ ve

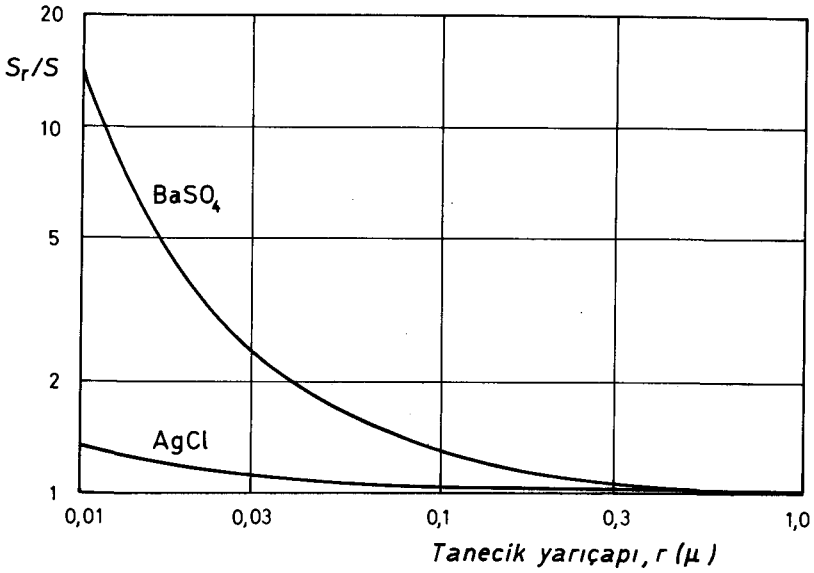
* Kolthoff, I.M.: *J.Phys.Chem.*, **36**, 860 (1932).

** May, D. ve Kolthoff, I.M.: *J.Phys.Chem.*, **52**, 836 (1948).

*** Knapp, L.F.: *Transactions of the Faraday Society*, **17**, 457 (1921).

AgCl için (12.64) denkleminde hesaplanan S_r/S değerlerinin r ye karşı değişimi gösterilmiştir. Grafiklerin incelenmesinden, $BaSO_4$ için küçük taneciklerin büyüklüklerine oranla çok fazla çözünür olması nedeniyle büyük kristallerin küçükleri zararına hızla büyüdüğü kolaylıkla görülebilir. Öte yandan, AgCl kristalleri büyük ve küçük taneciklerin arasındaki çözünürlük farkının küçük olması nedeniyle hızla büyüyemezler. Bu çözünürlük özellikleri yardımıyla mikrokristalin $BaSO_4$ ile peynirimsi

AgCl çökeltilerinin özellikleri arasındaki fark açıklanabilir.



Şekil - 94 : Baryum sülfat ve gümüş klorürün çözünürlüklerinin tanecik büyüklüğüne bağlılığı (25°C). Çözünürlüklerin hesaplanmasında $BaSO_4$ için $\sigma = 1250$ dyn/cm ve AgCl için $\sigma \approx 250$ dyn/cm olarak alınmıştır. (Blacdel ve Meloche, 728).

Baryum sülfat ve gümüş klorür için aynı makro aşırı doygunluk koşullarının sağlanacağı biçimde bir sülfat çözeltisine baryum çözeltisi ve bir klorür çözeltisine gümüş çözeltisi katıldığını göz önüne alalım. Gümüş halojenürler yüzey gerilimleri düşük olan yumuşak kristaller oluşturlar ve çözünürlükleri kristal büyüklüğünden az çok bağımsızdır. Başka bir deyişle, çözeltide ilk oluşan taneciklerin (çekirdek) çözünürlüğü büyük kristallerinki ile yaklaşık olarak aynıdır. Baryum sülfat (ve öteki toprak alkali sülfatları, kurşun sülfat v.b.) için durum çok farklıdır. İlk oluşan birincil taneciklerin çözünürlüğü büyük kristallerin-

kinden çok büyüktür ve böylece çözelti gümüş klorür çözeltisi durumuna oranla çok daha az aşırı doymuş durumdadır. Çekirdek oluşma hızı ile oluşan çekirdeklerin büyük kristal vermek üzere büyüme hızı aşırı doymanın artması ile birlikte artar. Bunun sonucu olarak gümüş klorür durumunda baryum sülfata oranla çok daha fazla sayıda çekirdek oluşur. Çok fazla sayıda çekirdeğin hızla oluşumu sonucu çözelti maddeyi dışlar ve iyonlar küçük taneciklerin büyümesine katkıda bulunamazlar. Buna karşılık, baryum sülfat durumunda daha az çekirdek oluşur ve bunlar çözeltideki iyonların zararına büyüyerek mikrokristalin çökelti biçiminde çökerler. Gümüş klorür ise floküle olmuş kolloid biçiminde çöker.

12.13. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

- 12.1.** 90 °C de bulunan ve % 55 oranında KNO_3 içeren 500 g çözelti bu sıcaklıkta 50 g buharlaştırıldıktan sonra 10 °C ye soğutuluyor. Ne kadar KNO_3 kristallenerek ayrılır? (KNO_3 ün çözünürlüğü: 100 g suda 10 °C de 21,5 g ve 90 °C de 202 g dir).
(Yanıt: 237,375 g)
- 12.2.** 90 °C de bulunan 100 g % 20 lik K_2SO_4 çözeltisi bu sıcaklıkta 80 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 10 °C ye soğutuluyor. Kristallenen K_2SO_4 miktarını bulunuz. (100 g suda 10 °C de 9,22 g K_2SO_4 çözünür).
(Yanıt: 14,468 g)
- 12.3.** 100 °C de bulunan % 35 lik 200 g KCl çözeltisi 20 °C ye soğutulursa ne kadar KCl çöker? (100 g suda 20 °C de 34,0 g ve 100 °C de 56,7 g KCl çözünür).
(Yanıt: 25,8 g)
- 12.4.** 100 °C de bulunan 250 g doymuş $NaNO_3$ çözeltisi 175 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 10 °C ye soğutuluyor. Kristallenen tuzun miktarını ve yüzdesini bulunuz. (100 g suda 100 °C de 180 g ve 10 °C de 80 g $NaNO_3$ çözünür).
(Yanıt: 149,29 g ; % 92,89)

- 12.5.** *100 °C de bulunan 200 g doymuş KNO_3 çözeltisi 190 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 20 °C ye soğutuluyor. Ne kadar KNO_3 çözümlü kalır? (100 g suda 20 °C de 31,5 g ve 100 °C de 245,2 g KNO_3 çözünür).*
(Yanıt: 15,10 g)
- 12.6.** *100 °C de doymuş 250 g K_2SO_4 çözeltisi bu sıcaklıkta 150 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 10 °C ye soğutuluyor. Ne kadar potasyum sülfat kristallenerek ayrılır? (100 g suda 10 °C de 9,2 g ve 100 °C de 24,1 g K_2SO_4 çözünür).*
(Yanıt: 39,22 g)
- 12.7.** *100 °C de 20 g $KClO_4$ içeren 125 g çözelti önce bu sıcaklıkta 105 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp ardından 20 °C ye soğutuluyor. Ne kadar $KClO_4$ kristallenerek ayrılır? (100 g suda 20 °C de 1,80 g ve 100 °C de 21,8 g $KClO_4$ çözünür).*
(Yanıt: 18,47 g)
- 12.8.** *80 °C de 100 g çözeltide 20,0 g $KClO_3$ içeren bir çözelti 80 °C de 70,37 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp 20 °C ye soğutuluyor. Kristallenmiş $KClO_3$ miktarını bulunuz. İşlem sırasında başlangıçtaki çözeltinin bileşimini gösteren noktanın çözünürlük diyagramında izlediği yolu grafik üzerinde gösteriniz. (100 g suda 20 °C de 7,4 g ve 80 °C de 39,7 g $KClO_3$ çözünür).*
(Yanıt: 16,27 g)
- 12.9.** *80 °C de bulunan ve 35 g KNO_3 içeren 200 g çözelti aynı sıcaklıkta 135 g kalıncaya kadar buharlaştırılıyor ve ardından 20 °C ye soğutuluyor. Kristallenmiş KNO_3 miktarını hesaplayınız. (100 g suda 20 °C de 31,6 g ve 80 °C de 169,0 g KNO_3 çözünür).*
(Yanıt: 3,4 g)
- 12.10.** *100 °C de bulunan 250 g doymuş KNO_3 çözeltisi 200 g kalıncaya kadar buharlaştırılıp ardından 20 °C ye soğutuluyor. Ne kadar KNO_3 kristallenerek ayrılır? (100 g suda 20 °C de 31,6 g ve 100 °C de 245,2 g KNO_3 çözünür).*
(Yanıt: 170,49 g)

12.11. 80 °C de bulunan 300 g doymuş üre çözeltisi 200 g kalıncaya kadar buharlaştırılıyor ve ardından 10 °C ye soğutuluyor. Ne kadar üre kristallenerek ayrılır? (100 g suda 10 °C de 46,0 g ve 80 °C de 80,0 g üre çözünür).

(Yanıt: 102,62 g)

12.12. Potasyum nitrat ve gümüş nitratın çözünürlükleri g/100 g su cinsinden aşağıda verilmiştir:

| t (°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-----|-----|-----|
| KNO ₃ | 13,25 | 21,5 | 31,5 | 45,6 | 63,9 | 85,7 | 100,9 | 138 | 168 | 202 |
| AgNO ₃ | 115 | 159,7 | 215,5 | 281,7 | 334,8 | 400 | 471 | - | 652 | 762 |

(a) Her iki maddenin çözünürlük eğrilerini çiziniz.

(b) 80 °C de 200 g çözeltide 95 g AgNO₃ ve 35 g KNO₃ çözünmüş olarak bulunmaktadır. Bu çözeltinin 10 °C ye soğutulması sonucu hangi tuz ne miktarda çöker ? Bu sıcaklıkta çözeltinin bileşimi nedir ? Bu iki tuzu bu çözeltide birbirinden ayırma olanağı varmıdır ?

(Yanıt: (b) Ag NO₃ çökmez ; 19,95 g KNO₃ çöker]

12.13. Mangan sülfatın çözünürlüğü aşağıda verilmiştir:

| Sıcaklık (°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|--------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Çözünürlük (g/100 g su) | | | | | | | | | | |
| MnSO ₄ ·7H ₂ O | 53,23 | 60,01 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MnSO ₄ ·5H ₂ O | - | 59,5 | 62,9 | 67,8 | - | - | - | - | - | - |
| MnSO ₄ ·4H ₂ O | - | - | 64,5 | 66,4 | 68,8 | 72,6 | - | - | - | - |
| MnSO ₄ ·H ₂ O | - | - | - | - | - | 58,2 | 55,0 | 52,0 | 48,0 | 42,5 |

- (a) Çözünürlük eğrisini çiziniz.
 (b) Çeşitli hidratlar arasındaki geçiş sıcaklıklarını bulunuz.
 (c) 40 °C de bulunan 200 g doymuş çözeltinin 20 °C ye soğutulması durumunda çöken hidrate tuz miktarını hesaplayınız.
 ($MnSO_4 = 151,0$; $H_2O = 18,0$).
 [Yanıt: (c) 10,89 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$]

- 12.14. Sodyum bromürün çözünürlüğü aşağıda verilmiştir. Çözünürlük eğrisini çiziniz. 100 °C de bulunan 250 g çözeltinin 20 °C ye soğutulması durumunda çöken hidrate tuz miktarını hesaplayınız. ($NaBr = 102,9$; $H_2O = 18,0$).

| Sıcaklık (°C) | 0 | 20 | 30 | 40 | 50 | 80 | 100 |
|----------------------------|------|------|------|-------|-----|-------|-------|
| Çözünürlük (g/100 g su) | | | | | | | |
| $NaBr \cdot 2H_2O$ | 79,5 | 90,5 | 97,5 | 105,8 | 116 | - | - |
| $NaBr \cdot H_2O$ | - | - | - | - | - | 118,3 | 121,3 |

(Yanıt: 66,67 g)

- 12.15. % 17 oranında Na_2CO_3 içeren 150 g çözeltinin 10 °C ye soğutulması durumunda ne kadar $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ çöker . (10 °C de 100 g suda 12,5 g Na_2CO_3 çözünür ; $Na_2CO_3 = 106,0$; $H_2O = 18,0$).
 (Yanıt: 34,07 g)

- 12.16. Gümüş klorürün çözünürlüğün aşağıda verildiğine göre 0,00014 M $AgCl$ çözeltisinin 0, 20, 25, 50, 100 °C sıcaklıklardaki aşırı doygunluk derecesini (α) hesaplayınız. ($AgCl = 143,34$).

| Sıcaklık (°C) | Çözünürlük (S) (g/100 g su) |
|---------------|-----------------------------|
| 0 | $70,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 20 | $154 \cdot 10^{-6}$ |
| 25 | $183 \cdot 10^{-6}$ |
| 50 | $546 \cdot 10^{-6}$ |
| 100 | $2170 \cdot 10^{-6}$ |

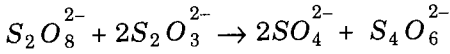
[Yanıt : $\alpha_0 = 28,58$; $\alpha_{20} = 13,03$; $\alpha_{25} = 10,96$; $\alpha_{50} = 3,67$;
 $\alpha_{100} = 0,92$]

- 12.17. Daha önce, $\alpha = C/S$ biçiminde tanımlanan aşırı doyma derecesi ortamda sadece bir tane iyonlaşmayan çözünen türün bulunması durumunda iyi iş görür. $AgCl$ gibi iyonik bir çökelti durumunda aşırı doyma derecesinin bu basit tanımı uygulamada başarısızlığa uğrar. Böylece, aşırı doyma sadece eşit konsan-

trasyonlarda Ag^+ ve Cl^- içeren çözeltilerde yüksek olmayıp, yük-sek Ag^+ ve düşük Cl^- veya yüksek Cl^- ve düşük Ag^+ konsantrasyonları durumunda da yüksek olabilir. $AgCl$ için α aşırı doyma derecesinin daha uygun bir tanımını veriniz ve literatürle karşılaştırınız.*

$$[\text{Yanıt} : \alpha = ([Ag^+] [Cl^-]/K_s)^{1/2}]$$

- 12.18.** $BaCl_2$ aşırısı içeren bir çözeltiden sülfatın homojen olarak ve sabit bir hızla,



reaksiyonu uyarınca oluştuğu varsayılıyor. Sülfat ve baryum iyonu konsantrasyonlarının zamanla değişimini gösteren eğrileri kalitatif olarak çiziniz.**

(**Yanıt:** Ba^{2+} konsantrasyonu zamanla azalarak sıfır olur ve bu andan başlayarak SO_4^{2-} konsantrasyonu artar. Sonuç olarak V biçiminde bir grafik elde edilir).

- 12.19.** Bir maddenin kristallenmesinin incelenmesi sırasında aşağıdaki değerler elde edilmiştir:

| Aşırı doymuluk derecesi (α) | Çekirdek oluşum hızı (B) (1 saniyede 1 cm^3 de oluşan çekirdek sayısı) |
|--------------------------------------|--|
| 2,29 | 40 |
| 2,51 | 100 |
| 2,88 | 398 |
| 3,16 | 1000 |
| 3,55 | 3162 |
| 4,17 | 15849 |
| 4,73 | 63096 |

Christiansen - Nielsen kuramının bu olaya iyi bir biçimde uyduğunu varsayarak çekirdek büyüklüğünü bulunuz.

(**Yanıt:** $n \cong 10$)

- 12.20.** $SrSO_4$ için çapı $0,02 \mu$ olan taneciklerin $57^\circ C$ deki aşırı çözünürlüğü

* Van Hook, A.: *Crystalization: Theory and Practice*. American Chemical Society Monograph No. 152, Reinhold, New York, 1961. s. 179.

** La Mer, V.K. ve Dinegar, R.H.: *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 4847 (1950); **73**, 380 (1951).

lüğünü hesaplayınız. ($M = 184$; $\rho = 3,96 \text{ g/cm}^3$; $v = 1,8$; $\sigma = 1400 \text{ dyn/cm}$)

(Yanıt: $S_r/S = 13,93$)

12.21. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de BaSO_4 ün çözünürlüğü $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ dir. Çapı $0,02 \mu$ olan BaSO_4 taneciklerinin bu sıcaklıktaki çözünürlüğünü hesaplayınız. ($M = 233$; $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$; $\sigma = 1250 \text{ dyn/cm}$; $v = 2$).

(Yanıt: $1,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$)

12.22.

Yukardaki şekil aynı maddenin iki polimorfik türünün çözünürlük eğrilerini göstermektedir.

(a) Eğer doymamış bir çözelti kristalleme başlayıncaya kadar soğutulursa, (Form - B) ve (Form - A) nin hangi koşullar altında kararlı biçimler olarak elde edileceğini belirtiniz.

(b) Aynı durumu çözeltinin sabit sıcaklıkta buharlaştırılması yoluyla yapılan kristallendirme işlemi için inceleyiniz.

(c) Bileşimi Y noktası ile gösterilen bir çözeltiden (Form - A) nin kararlı biçim olarak elde edilebilmesi için çözeltiye nasıl bir işlem uygulanmalıdır?

(d) Aynı durumu (Form - B) nin kararlı biçim olarak elde edilebilmesi için açıklayınız.

[Yanıt: (a) Konsantrasyonu X den büyük olan çözeltilerde (Form - B) ve küçük olan çözeltilerde (Form - A) kristalendir ; (b) Geçiş sıcaklığı olan X sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda (Form - B) ve düşük sıcaklıklarda (Form - A) kristalendir ; (c) Soğutulmalı ; (d) Çözelti buharlaştırılmalı]

REDOKS DENGELERİ

(ELEKTROKİMYA)

13.1. YÜKSELTGENME VE İNDİRGENME

Yükseltgenme ve indirgenme

Kimyasal reaksiyonların büyük bir bölümü elektron alışverişi ile birlikte yürür. Atomların bileşik durumuna geçmesinde ve bileşiklerden serbest atomların oluşmasında ortak özellik elektron alışverişidir. Elektron almak veya elektron vermek yoluyla ortaya çıkan kimyasal değişimlere *redoks* adı verilir. Elektron alan atom indirgenir (redüklenir) ve elektron veren atom yükseltgenir (oksidlenir). Elektron - 1 elektrik yüküne sahip olduğundan, elektron veren atomun değeri (yükseltgenme basamağı) verdiği elektron sayısı kadar yükselir (yükseltgenme) ve elektron alan atomun değeri (yükseltgenme basamağı) ise aldığı elektron sayısı kadar azalır (indirgenme). Buna göre, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının toplamına *redoks** ve içinde bu olayların meydana geldiği reaksiyonlara da *redoks reaksiyonları* adı verilir. Bir redoks olayında, elektron alan atom indirgenirken bu elektronları aldığı atom yükseltgendiğinden, elektron alan atoma *yükseltgen* veya *yükseltgeme aracı*** adı verilir. Buna karşılık, elektron veren atom yükseltgenirken elektronlarını verdiği atom indirgendiğinden, elektron veren atoma *indirgen* veya *indirgeme aracı**** adı verilir.

* Redoks sözcüğü redüksiyon ve oksidasyon sözcüklerinin ilk hecelerinin birleşmesinden oluşmuştur.

** Yükseltgeme araçlarına "elektron alıcı" (elektron akseptör) adı da verilir

*** İndirgeme araçlarına "elektron verici" (elektron donör) adı da verilir.

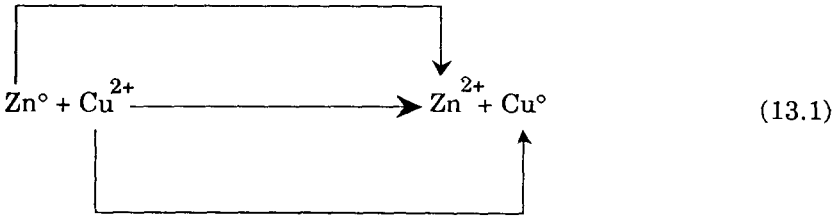
Yükseltgenme ve indirgenme olayları daima birlikte meydana gelir ve bir redoks reaksiyonunda indirgenen atomların aldıkları elektronların sayısının yükseltgenen atomların verdikleri elektronların sayısına eşit olması gerekir.

Sonuç olarak, yükseltgenme elektron verme veya değerliğin artması, indirgenme ise elektron alma veya değerliğin azalmasıdır. Bir redoks olayında, elektron alan atom yükseltgen olarak ve elektron veren atom da indirgen olarak davranır.

Örneğin sodyum ile klorndan sodyum klorürün oluşumunda sodyum atomu indirgen olarak davranarak elektron vermiş ve kendisi +1 değerliğe yükseltgenmiştir. Buna karşılık, klor atomu yükseltgen olarak davranarak elektron almış ve kendisi - 1 değerliğe indirgenmiştir. Bir redoks olayında, bir atomun aldığı veya verdiği elektron sayısına o atomun *etkime değeri* adı verilir. Yukarıdaki örnekte, gerek sodyum ve gerekse klorun etkime değeri 1 dir. Çünkü alınan ve verilen elektron sayısı 1 dir.

Bir başka örnek olarak bir bakır(II) tuzu çözeltisine bir çinko çubuğun batırılmasını göz önüne alalım. Bu durumda, bakır çözeltiden elementel durumda ayrılırken çinko çubuk çözünür.

Yükseltgenme (Çinkonun yükseltgenme basamağı artar. Çinkonun kendisi yükseltgenir ve indirgen olarak davranır)



İndirgenme (Bakırın yükseltgenme basamağı azalır. Bakırın kendisi indirgenir ve yükseltgen olarak davranır)

Burada , bakır ile çinko atomları arasında bir elektron alışverişi olmuştur. Elektron alan bakır atomu indirgenmiş (redüklenmiş) ve elektron veren çinko atomu da yükseltgenmiş (oksidlenmiş) tir.

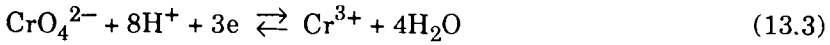
Redoks olayları (Çizelge - 60) da özet olarak gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 60

Redoks olayları

| Terim | Elektron alış-verişi | Değerlik (Yükseltgenme basamağı) |
|---------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Yükseltgenme (Oksidasyon) | Elektron kaybedilir | Artar |
| İndirgenme (Redüksiyon) | Elektron kazanılır | Azalır |
| Yükseltgenen (Oksitlenen) | Elektron verir | Artar |
| İndirgenen (Redüklenen) | Elektron alır | Azalır |
| Yükseltgen (Oksitleyici) | Elektron alır | Azalır |
| İndirgen (Redükleyici) | Elektron verir | Artar |

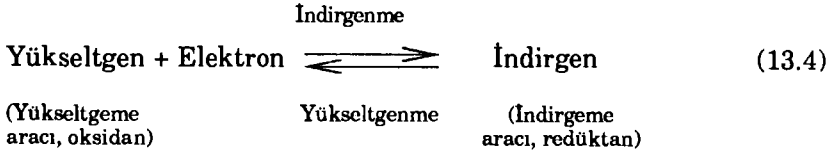
Daha önce de belirtildiği gibi, yükseltgenme elektron kaybına ve indirgenme ise elektron kazancına karşılıktır. Örneğin,



gibi.* Burada sağa doğru indirgenme ve sola doğru yükseltgenme olmaktadır. Bir maddenin yükseltgenmiş durumdaki türüne *oksidan (Ox)* ve indirgenmiş durumdaki türüne de *redüktan (Red)* adı verilir.

Elektron alabilen (yükseltgenmiş, Ox) ve elektron verebilen (indirgenmiş, Red) türlerin birlikte buldukları sistemlere *redoks* veya *oksidoreduksiyon sistemi* adı verilir. Aynı maddeden türeyen ve birbirinin karşılığı olan yükseltgenmiş (Ox) tür ile indirgenmiş tür (Red) bir *redoks çifti* oluşturur. Yükseltgenme veya indirgenme sırasında verilen veya alınan elektron sayısı n olmak üzere bir redoks sistemi,

* Redoks olaylarının incelenmesinde basitlik amacıyla H_3O^+ yerine daima H^+ kullanılır.



biçiminde gösterilir. İçinde elektronların yer aldığı ve bir redoks çiftini kapsayan bu tür reaksiyonlara *yarım reaksiyon* adı verilir.

Aşağıda redoks olayları ile ilgili önemli noktalar özetlenmiştir:

1. *Yükseltgen* elektron alıcı ve *indirgen* elektron vericidir.

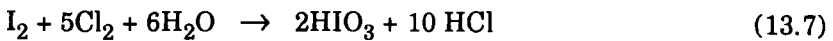
2. Redoks olayı indirgenen yükseltgene elektron aktarımı ile yürür. Elektron alacak bir yükseltgenin bulunmadığı durumda bir indirgen elektronlarını vermez. Böylece indirgenme tek başına ortaya çıkmaz. Bir indirgenmeye karşılık eşdeğer miktarda yükseltgenme olmalıdır. Buna göre, indirgen ve yükseltgenler verilen ve alınan elektron sayıları eşit olacak oranlarda birbirleri ile reaksiyona girerler.

3. Bir maddenin yükseltgenme basamağını belirtmeden indirgen veya yükseltgen olduğunu söylemek yanlıştır. Örneğin, bakır metali (Cu^0) indirgen ve Cu^{2+} iyonu yükseltgen olarak davranır. Aynı maddenin yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimleri bir redoks çifti oluşturur.

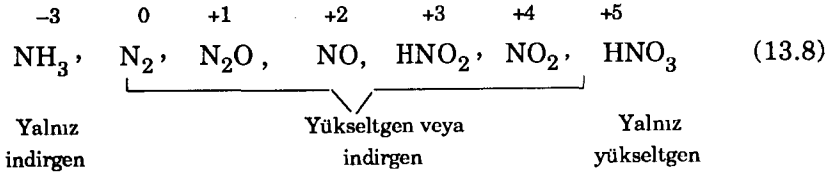
4. Çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahip olan ve orta bir yükseltgenme basamağında bulunan bir element kendisiyle reaksiyona giren maddenin bağlı yükseltgeme veya indirgeme kuvvetine bağlı olarak bir yükseltgen veya indirgen olarak davranır. Örneğin, elementel iyot, H_2SO_3 gibi kuvvetli bir indirgen karşısında yükseltgen olarak davranır:



Öte yandan, elementel iyot, elementel klor gibi kuvvetli bir yükseltgen karşısında indirgen olarak davranır:



Başka elementler de benzer biçimde davranırlar. Örneğin, azot için aşağıdaki yükseltgenme basamakları vardır:



5. Bir elementin yalnız yükseltgenme basamağı göz önüne alındığında elementin yükseltenme basamağı işaret belirtmeksizin Roman rakamları ile parantez içinde yazılır. Örneğin, Ce(IV) biçimindeki yazılış yükseltgenme basamağı dört olan seryumu gösterir ve bu gösteriş çoğu durum için yeterlidir. Bu durumdaki seryum çözeltide hidrate Ce^{4+} iyonları biçiminde, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ Kompleksi olarak veya bunun kısmen hidrolizlenmiş olan $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ biçiminde bulunabilir.

Redoks reaksiyonlarında normalite

Bir yükseltgen veya indirgenin etkiye değeri reaksiyon sırasında aldığı veya verdiği elektron sayısına eşittir. Buna göre, bir yükseltgen veya indirgenin eşdeğer ağırlığı girdiği reaksiyona göre değişir. Başka bir deyimle, bir yükseltgen veya indirgenin çözeltisinin normalitesi girdiği reaksiyona bağlı olarak değişir. Bir maddenin çözeltisinin asit-baz olarak davrandığında gösterdiği normalite aynı maddenin bir redoks reaksiyonuna girdiğinde gösterdiği normaliteden (redoks normalitesi) farklıdır. Örneğin, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ için bir asit olarak etkiye değeri $n = 2$ ve redoks etkiye değeri $n = 2$ dir. Buna karşılık, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ için bir asit olarak etkiye değeri $n = 3$ ve redoks etkiye değeri $n = 4$ dür. Bazı yükseltgen veya indirgenler birden fazla yoldan reaksiyona girebildiklerinden farklı redoks etkiye değerlerine sahiptirler ve bunların çözeltileri için normalite terimi reaksiyonun gidişi bilinmeksizin bir anlam taşımaz. Aşağıda (Çizelge - 61) de eşdeğer ağırlık, mol ağırlığı, normalite ve molarite arasındaki ilişkiler gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 61

Yükseltgen ve indirgenler için mol ağırlığı, eşdeğer ağırlık, molarite ve normalite arasındaki ilişkiler

| Madde | Reaksiyon | Etkime değeri (n) | Eşdeğer ağırlık (M/n) | 1 M çözelti |
|---|--|-------------------|-----------------------|-------------|
| CuSO ₄ | Cu ²⁺ → Cu ↓ | 2 | M/2 | 2 N |
| H ₂ C ₂ O ₄ | H ₂ C ₂ O ₄ → CO ₂ | 2 | M/2 | 2 N |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr ₂ O ₇ ²⁻ → 2Cr ³⁺ | 6 | M/6 | 6 N |
| KMnO ₄ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \\ \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow \\ \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} \end{array} \right.$ | 1 | M/1 | 1 N |
| | | 3 | M/3 | 3 N |
| | | 5 | M/5 | 5 N |

13.2. ELEKTROT GERİLİMLERİ VE NERNST YASASI

Elektrot gerilimleri

Bütün redoks reaksiyonları bir elektron alışverişi ile yürüdüğünden, elektrik yükü ile redoks reaksiyonlarının elektrokimyasal özelliği arasında sıkı bir ilişki vardır. Metaller, metal atom-iyonları ile oynak yani kolaylıkla verilebilen değerlik elektronlarından oluşmuş şebekeler olarak düşünülebilirler. Bir metalin, örneğin bir çinko çubuğun kendi iyonlarını içeren bir çözeltiliye batırıldığını düşünelim. Metal atomlarının bir denge uyarınca değerlik elektronlarını metal çubukta bırakarak çözeltiliye geçmesi sonucunda,



redoks dengesi kurulur. Bu dengeye kütlelerin etkimesi yasası uygulanırsa,

$$K' = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^\circ]} \quad (13.10)$$

olur. Burada, [Zn[°]] verilen sıcaklıkta sabit olduğundan K' [Zn[°]] = K alınarak,

$$K = [\text{Zn}^{2+}] \quad (13.11)$$

bulunur. Bu dengede üç farklı durum olabilir:

1) $[\text{Zn}^{2+}] = K$ dır. Bu durumda sistem dengededir ve metal çubuk üzerinde bir elektrik yükü (gerilim) oluşmaz.

2) $[\text{Zn}^{2+}] < K$ dır. Bu durumda metalik çinko, Zn^{2+} iyonları biçiminde çözeltiye geçme eğilimindedir ve metal çubuk üzerinde elektron fazlalığı nedeniyle eksi elektrik yükü oluşur. Başka bir deyimle, denge sağ yana doğru yürür.

3) $[\text{Zn}^{2+}] > K$ dır. Bu durumda çözeltideki Zn^{2+} iyonları metal çubuğun yüzeyinde elektrik yüklerini bırakarak (elektron alarak) metalik biçime geçme eğilimindedirler. Bunun sonucunda metal çubuk üzerinde artı elektrik yükü oluşur. Başka bir deyimle, denge sol yana doğru yürür.

Bir metal çubuğun kendi tuzunun çözeltisine batırılması ile elde edilen sisteme *yarım pil* veya *elektrot* ve burada oluşan elektriksel gerilime de *yarım pil* veya *elektrot gerilimi* adı verilir. Eğer sistem standart koşullarda ise (25 °C, 1 molal çözelti ve 1 atm basınç) oluşan gerilime *standart yarım pil* veya *elektrot gerilimi* adı verilir ve E° ile gösterilir.

Nernst yasası

Kendi tuzunun çözeltisine batırılmış bir metal çubuk üzerinde oluşan gerilim Alman fizikçi ve kimyacı Walter Nernst tarafından ortaya konulan bir denklem ile hesaplanır. Genel olarak,



yarım reaksiyonunu göz önüne alalım. Bu denge reaksiyonuna göre, iyon biçimine geçme veya metalik duruma geçme eğilimi metalin cinsine ve çözeltideki M^{n+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçme eğilimi azalır. Çözeltiye geçme eğilimi kantitatif olarak Nernst denklemi ile belirlenir. Buna göre, kendi tuzunun çözeltisine batırılan bir metal çubuk üzerinde oluşan gerilim,

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln Q = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log Q \quad (13.13)$$

olur. Burada, E = elektrot gerilimi (Volt) ; E° = standart elektrot gerilimi (Volt) ; R = genel gaz sabiti (elektriksel birimlerle 8,31434 volt . coulomb . mol⁻¹ . derece⁻¹ veya J . mol⁻¹ . K⁻¹) ; T = mutlak sıcaklık (K) ; F = 96496 coulomb (1 Faraday) ; n = alınan veya verilen elektron sayısı ve Q = iyon çarpımı (yukardaki örnekte $Q = [M^{n+}] \text{ mol} \cdot L^{-1}$) dir. 25 °C (298,16 K) için gerekli değerler yerine konularak,

$$E = E^{\circ} + \frac{\left(8,31434 \frac{\text{volt} \cdot \text{coulomb}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298,16 \text{ K}) (2,303)}{\left(n \frac{\text{mol elektron}}{\text{mol}}\right) \left(96496 \frac{\text{coulomb}}{\text{mol elektron}}\right)} \log Q \quad (13.14)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0001983 T}{n} \log Q \quad (13.15)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (13.16)$$

elde edilir. Oda sıcaklığı için geçerli olan 0,05916 değeri sıcaklıkla birlikte değişir. Bu değerın sıcaklıkla değişimi (Çizelge – 62) de verilmiştir.

ÖRNEK : Çinkodan yapılmış bir metal elektrotta Zn^{2+} iyonu konsantrasyonu 0,00100 mol/L olduğuna göre elektrot gerilimin bulunuz.

Çözüm : Çinko için $E^{\circ} = -0,763 \text{ V}$, $n = 2$ ve $Q = [Zn^{2+}] = 0,00100 \text{ mol/L}$ olduğundan bu değerler Nernst denkleminde yerine konularak elektrot gerilimi,

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{0,05916}{2} \log [Zn^{2+}] \\ &= -0,763 + \frac{0,05916}{2} \log (0,00100) \\ &= -0,852 \text{ V} \end{aligned}$$

bulunur.

ÇİZELGE - 62

n = 1 için 0 - 50 °C arasında $\Theta = 0,0001983 T =$
 $0,0591 + 0,0002 (t - 25 \text{ °C})$ değerleri
(Lurie, 267 - 268)

| °C | Θ | °C | Θ | °C | Θ |
|----|----------|----|----------|----|----------|
| 0 | 0,0541 | 18 | 0,0577 | 36 | 0,0613 |
| 1 | 0,0543 | 19 | 0,0579 | 37 | 0,0615 |
| 2 | 0,0545 | 20 | 0,0581 | 38 | 0,0617 |
| 3 | 0,0547 | 21 | 0,0583 | 39 | 0,0619 |
| 4 | 0,0549 | 22 | 0,0585 | 40 | 0,0621 |
| 5 | 0,0551 | 23 | 0,0587 | 41 | 0,0623 |
| 6 | 0,0553 | 24 | 0,0589 | 42 | 0,0625 |
| 7 | 0,0555 | 25 | 0,0591 | 43 | 0,0627 |
| 8 | 0,0557 | 26 | 0,0593 | 44 | 0,0629 |
| 9 | 0,0559 | 27 | 0,0595 | 45 | 0,0631 |
| 10 | 0,0561 | 28 | 0,0597 | 46 | 0,0633 |
| 11 | 0,0563 | 29 | 0,0599 | 47 | 0,0635 |
| 12 | 0,0565 | 30 | 0,0601 | 48 | 0,0637 |
| 13 | 0,0567 | 31 | 0,0603 | 49 | 0,0639 |
| 14 | 0,0569 | 32 | 0,0605 | 50 | 0,0641 |
| 15 | 0,0571 | 33 | 0,0607 | | |
| 16 | 0,0573 | 34 | 0,0609 | | |
| 17 | 0,0575 | 35 | 0,0611 | | |

Her metal için kendine özgü olan elektrot gerilimlerinin karşılaştırılması metallerin redoks karakterlerinin bağıl olarak değerlendirilmesini sağlar.

Daha önce belirtildiği gibi, kendi iyonlarının molar çözeltisine batırılmış bir metalin oluşturduğu elektroda *standart elektrot* adı verilir. Böyle bir elektrotta $Q = 1 \text{ mol/L}$ olduğundan bu değer Nernst denkleminde yerine konularak,

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log 1 = E^\circ \quad (13.17)$$

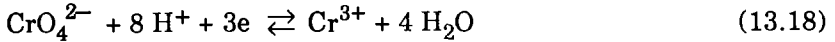
bulunur. Standart elektrot gerilimi, bir metal ile onun konsantrasyonu 1 mol/L olan çözeltideki iyonları arasındaki enerji farkının bir ölçüsüdür. Bu enerji farkı iyonlaşma enerjisine eşit değildir. Metal atomlarının iyon oluşturarak çözeltiliye geçmelerinde iyonlaşma enerjisine ek olarak süblimleşme ve hidratasyon enerjilerinin de göz önüne alınması gereklidir.

Elektrotlar üzerinde oluşan elektrik yükleri işaret ve büyüklük bakımından farklı olmakla birlikte tek başlarına kaldıkça elektrokimyasal bir anlam taşımazlar. Ayrıca, bu gerilimlerin mutlak değerlerinin ölçülmesi de olanaksızdır. Ancak iki elektrot bir iletken ile birleştirilip bu iki elektrot arasındaki gerilim farkı ölçülebilir.

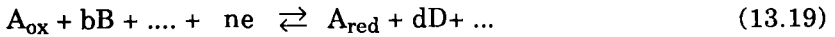
Tersinir yükseltgenme – indirgenme dengesinin oluştuğu ortama bu ortamdan etkilenmeyen bir metal çubuk (örneğin, platin veya altın) batırılmasıyla elde edilen elektrodun gerilimine *redoks gerilimi* adı verilir. Bu gerilimin değeri çözeltinin yükseltgeme veya indirgeme gücünü gösterir.

Bir yükseltgen ne kadar kolaylıkla elektron alırsa o oranda kuvvetlidir ve bununla redoks çifti oluşturan indirgen de o oranda güçlkle elektron verir yani o kadar zayıftır.

Bir metal elektrodun gerilimi çözeltisindeki iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu gibi bir yükseltgenin yükseltgeme kuvveti reaksiyona katılan bütün iyonların konsantrasyonlarına bağlıdır. Örneğin, CrO_4^{2-} ün Cr^{3+} e dönüşümü asidik çözeltide bazik çözeltiliye oranla çok daha kolaylıkla olur:



Genel olarak,



biçiminde bir yarım reaksiyon göz önüne alındığında sistemin yükseltgeme kuvveti A_{ox} ve A_{red} konsantrasyonları yanında dengede bulunan öteki türlerin konsantrasyonlarına da bağlıdır. Ortamdaki B konsantrasyonunun artışı dengeyi sağ yan lehine ve D konsantrasyonunun artışı da dengeyi sol yan lehine çevirir ve bu da A_{ox} ile A_{red} konsantrasyonlarında değişmeye neden olur. Bu tür dengeler için,

$$\frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{red}}} = \frac{[\text{A}_{\text{ox}}] [\text{B}]^b \dots}{[\text{A}_{\text{red}}] [\text{D}]^d \dots} \quad (13.20)$$

alınarak Nernst denklemi genelleştirilmiş biçimde,

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \frac{Q_{ox}}{Q_{red}} \quad (19.21)$$

olarak yazılır.

$Q_{ox} = Q_{red}$ durumunda $E = E^\circ$ olur. E° gerilimine sisteminin standart veya normal redoks gerilimi adı verilir. Buna göre E° , yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin konsantrasyonları eşit olduğu durumdaki gerilimdir.

Aşağıda çeşitli sistemler için elektrot gerilimleri gösterilmiştir:

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn (k) \quad E = -0,763 + \frac{0,05916}{2} \log [Zn^{2+}] \quad (13.22)$$

$$AgI (k) + e \rightleftharpoons Ag (k) + I^- \quad E = -0,152 + 0,05916 \log \frac{1}{[I^-]} \quad (13.23)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E = 1,51 + \frac{0,05916}{5} \log \frac{[H^+]^8 [MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad (13.24)$$

$$O_3 (g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 (g) + H_2O \quad E = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2 (P_{O_3})}{(P_{O_2})} \quad (13.25)$$

Redoks dengeleri Brönsted asit-baz reaksiyonlarına benzer biçimde düşünebilir:

$$B^- + H^+ \rightleftharpoons BH ; B^- / BH \quad pH = pK_a + \log \frac{C_B}{C_{BH}} \quad (13.26)$$

(Baz) (Proton) (Asit) Konjuge asit-baz Henderson denklemi
çifti

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red ; Ox/Red \quad E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (13.27)$$

(Yükseltgenmiş tür) (Elektronlar) (İndirgenmiş tür) Redoks çifti Nernst denklemi

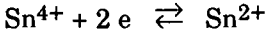
Nernst denkleminde Q_{ox} / Q_{red} ile gösterilen kütlelerin etkimesi yasası ifadesinde molar konsantrasyonlar yerine aktiflikler kullanılabilir. Bu durumda (13.20) denklemi,

$$\frac{Q_{ox}}{Q_{red}} = \frac{(a_{A_{ox}})(a_B)^b}{(a_{A_{red}})(a_D)^d} \quad (13.28)$$

biçiminde yazılabilir. Aktivlik katsayıları düşük iyonik kuvvetlerde ve birkaç atmosferden düşük basınçlarda disosiyasyon olmamış moleküller ve çözünmüş gazlar için $f = 1$ olarak alınabilir.

ÖRNEK : 25 °C de 0,10 M Sn^{4+} ve 0,05 M Sn^{2+} karışımına bir platin tel batırılarak elde edilen elektrodun gerilimini bulunuz.

Çözüm : Göz önüne alınan yarımlaşma reaksiyonu,



dır. $E^\circ = 0,150$ volt olduğuna göre

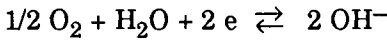
$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,150 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{0,10}{0,05} = 1,159 \text{ V}$$

bulunur.

Redoks gerilimi H^+ iyonu konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlıdır. Genel olarak, hidrojen iyonunun yer aldığı bütün redoks sistemlerinde yükseltgeme ve indirgeme yeteneği çözeltinin asidik veya bazik oluşuna göre çok farklıdır.

ÖRNEK : Bir oksijen elektrodunun geriliminin oranın H^+ iyonu konsantrasyonuna nasıl bağlı olduğunu gösteriniz.

Çözüm : Oksijen elektrot için elektrot reaksiyonu ve gerilimi,



$$E = E_1^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{\sqrt{[\text{O}_2]}}{[\text{OH}^-]^2}$$

dir. $[\text{OH}^-] = K_{\text{su}} / [\text{H}^+]$ olduğundan yerine konularak,

$$E = E_1^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{\sqrt{[\text{O}_2]}}{K_{\text{su}}^2} + \frac{0,05916}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

bulunur. Oksijen suda hafifçe çözünür ve çözeltideki oksijen konsantrasyonu sabit olarak alınabilir. Buna göre,

$$E_1^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{\sqrt{[\text{O}_2]}}{K_{\text{su}}^2} = E^\circ$$

alınarak,

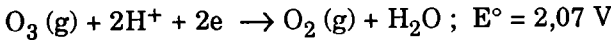
$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log [H^+]^2$$

$$= E^\circ - 0,05916 \text{ pH}$$

bulunur.

ÖRNEK : Oksijen ve ozonu 1,00 er atmosferlik basınç altında içeren bir sistemin, $[OH^-] = 1,00 \text{ mol/L}$ olduğu durumdaki gerilimini bulunuz.

Çözüm : Elektrot reaksiyonu (yarım reaksiyon) ve elektrot gerilimi,

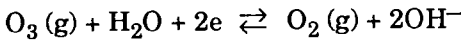


$$E = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2 p_{O_3}}{p_{O_2}}$$

dir. Bazik çözeltide $[H^+]$ çok düşük olduğundan ozon'un yükseltgeme, kuvveti büyük ölçüde azalır. $[OH^-] = 1,00 \text{ mol/L}$ olduğu zaman $[H^+] = K_{su} / [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$ olur. Bu durumda,

$$E = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{(1,0 \cdot 10^{-14})^2 (1,00)}{(1,00)} = 1,24 \text{ V}$$

bulunur. Böylece bu E değeri standart konsantrasyonlarda O_2 , O_3 ve OH^- içeren bir sistemin gerilimi olup aynı zamanda,

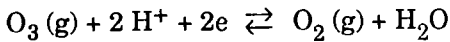


yarım reaksiyonunun standart elektrot gerilimidir.

Bu örnek özellikle biyokimyada çok önemli olan pratik bir noktayı gösterir: çeşitli sistemlerin yükseltgeme kuvvetleri pH ın denetimi ile kolaylıkla denetlenebilir.

ÖRNEK : Kısmi basıncı 0,20 atm olan oksijen ve kısmi basıncı 0,00010 atm olan ozon ile doymuş 0,010 mol/L HNO_3 çözeltisi için elektrot gerilimini hesaplayınız.

Çözüm : Elektrot reaksiyonu (yarım reaksiyon) ve elektrot gerilimi,



$$E = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2 p_{O_3}}{p_{O_2}}$$

dir. Verilen değerler burada yerine konularak,

$$E = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{(1,010)^2 (0,00010)}{0,20} = 1,85 \text{ V}$$

bulunur. Bulunan gerilime göre, $E^\circ > E$ olduğundan bu sistemin yükseltgeme kuvveti standart durumdan daha azdır.

ÖRNEK: $\text{Ag}^+ - \text{Ag} (k)$ yarıml reaksiyonunun standart gerilimi $E^\circ = 0,799 \text{ V}$ dur. Ortama $[\text{I}^-] = 1,00 \text{ mol/L}$ olacak biçimde katı KI katılıyor. AgI nin oluşmasından sonra sistemin gerilimi ne olur?

Çözüm: Ortama KI katılması sonucu $[\text{Ag}^+]$ azalacaktır. Denge durumundaki $[\text{Ag}^+]$, AgI nin çözünürlük çarpımından hesaplanabilir:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,00} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$$

Buna göre, $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} (k)$ dengesi için,

$$\begin{aligned} E &= 0,799 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] \\ &= 0,799 + 0,05916 \log (8,3 \cdot 10^{-17}) \\ &= -0,152 \text{ V} \end{aligned}$$

bulunur. Böylece 1 mol/L iyodür varlığında $\text{Ag}^+ - \text{Ag} (k)$ sisteminin yükseltgeme kuvveti $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol/L}$ için olandan daha düşüktür. Buna karşılık, gümüşün indirgeme kuvveti iyodür varlığında artar,

$\text{AgI} (k) + e \rightleftharpoons \text{Ag} (k) + \text{I}^-$ yarıml reaksiyonu için $E^\circ = -0,151 \text{ V}$ olarak verilmiştir. Bu değer, yukarda bulunan değere pratikçe eşittir.

13.3. ELEKTROKİMYASAL PİLLER

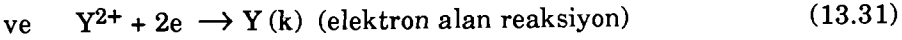
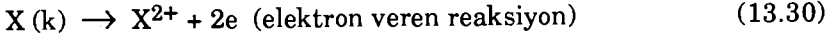
Bir elektrokimyasal pilin kurulması

Bir elementin başka bir yükseltgenme basamağına geçme eğilimini kalitatif ve kantitatif olarak inceleyelim. Örneğin, bir Cu^{2+} çözeltisine elementel çinko batırılırsa bakır çöker ve çinko, Zn^{2+} iyonları biçiminde çözeltiye geçer. Buna göre, bakır çinkoya oranla daha büyük bir elektron ilgisine sahiptir.

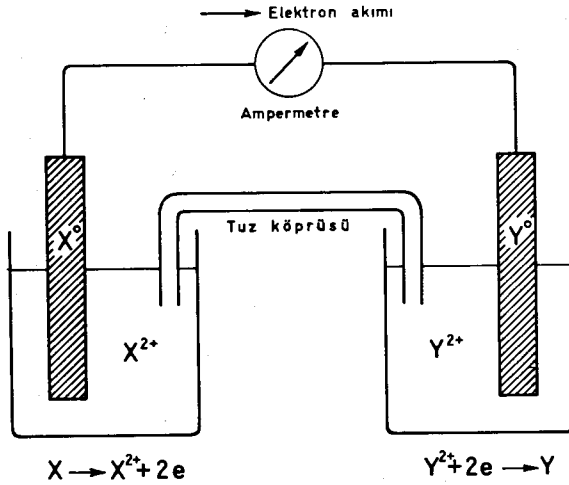
Burada meydana gelen redoks reaksiyonu X ve Y metallerine göre genel olarak aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



Bu reaksiyon iki yarım reaksiyona bölünebilir:



X ve Y metalleri kendi tuzlarının çözeltilerine batırılırsa (örneğin X, XSO_4 çözeltisine ve Y de YSO_4 çözeltisine) iki tane yarım pil elde edilir. Bu iki çözeltiyi bir tuz köprüsü (elektrik akımını iyi ileten KNO_3 gibi bir elektrolitin çözeltisiyle doldurulmuş bir cam boru) ile birleştirelim. Çözeltiyi batırdığımız metal çubuklarını (yani elektrotları) bir ampermetre ile birbirine bağlarsak devreden bir akım geçtiğini görürüz. Bu şekilde elde edilen sisteme *elektrokimyasal pil* adı verilir.

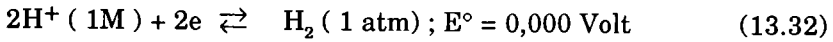


Şekil - 95 : Elektrokimyasal pil. Yükseltgenmenin olduğu sol elektrot anot ve indirgermenin olduğu sağ elektrot katot olarak adlandırılır.

Burada X metalinin atomları elektron vererek X^{2+} iyonları biçiminde çözeltiyeye geçerken metal çubuk üzerinde kalan elektronlar dış devreden Y metaline göç ederler ve bunun yüzeyinde Y^{2+} iyonlarını Y atomlarına indirgerler, bu atomlar da Y metalinin yüzeyine çökerler. Sonuç olarak (13.29) reaksiyonu olmakla birlikte X ve Y^{2+} doğrudan reaksiyona girmezler. (13.30) ve (13.31) yarım reaksiyonları ayrı ayrı yerlerde yürürler ve elektronlar dış devredeki metalik iletken yardımıyla (13.31) reaksiyonunun olduğu yere taşınırlar. Her iki metal arasındaki gerilim, bunların elektron vermek için gösterdikleri eğilimin yaklaşık bir ölçümüdür.

Genel olarak, iki yarım pilin (elektrodun) birleştirilmesi sonucu oluşan sisteme *elektrokimyasal pil* adı verilir. Bir elektrokimyasal pilin iki kutbu bir iletken ile birleştirildiğinde kendiliğinden bir kimyasal re-

aksiyon olur ve bunun sonucunda bir elektrik akımı oluşursa bu tür pillere *galvanik pil* veya *voltaiik pil* adı verilir. Pilde bir kimyasal reaksiyonun olması için dıştan akım göndermek gerekiyorsa bu tür pillere *elektrolitik pil* adı verilir. Bu durumda akımın elektrotlar üzerinde neden olduğu olayların tümüne *elektroliz* adı verilir. Bir pil galvanik veya elektrolitik olarak çalışabilir. Bu durum dıştan uygulanan gerilimin pilin kendiliğinden çalışırken oluşan gerilimden küçük veya büyük oluşuna bağlıdır. Bir elektrokimyasal pildeki toplam reaksiyon pili oluşturan yarım pillerdeki (elektrotlardaki) reaksiyonların toplamına eşittir. Yarım pil (elektrot) gerilimlerinin saptanabilmesi için bir karşılaştırma (referans) yarım pil reaksiyonu seçilip bunun standart geriliminin sıfır olduğu varsayılmıştır. Bu reaksiyon hidrojen elektroda ilişkin hidrojen iyonu – hidrojen yarım reaksiyonudur:



Standart hidrojen elektrot ilerde ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

Elektrot ve çözelti arasındaki mutlak gerilim bilinmez ve ölçülemez. Pil gerilimi olarak ölçülebilen iki elektrot arasındaki gerilim farkıdır. Örneğin, standart hidrojen elektroda karşı ölçülen bir elektrot gerilimi,

$$\left(\begin{array}{c} \text{Elektrot} \\ \text{gerilimi (E)} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Elektrodun} \\ \text{gerçek gerilimi} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Standart hidrojen elektro-} \\ \text{dun gerçek gerilimi} \end{array} \right) \quad (13.33)$$

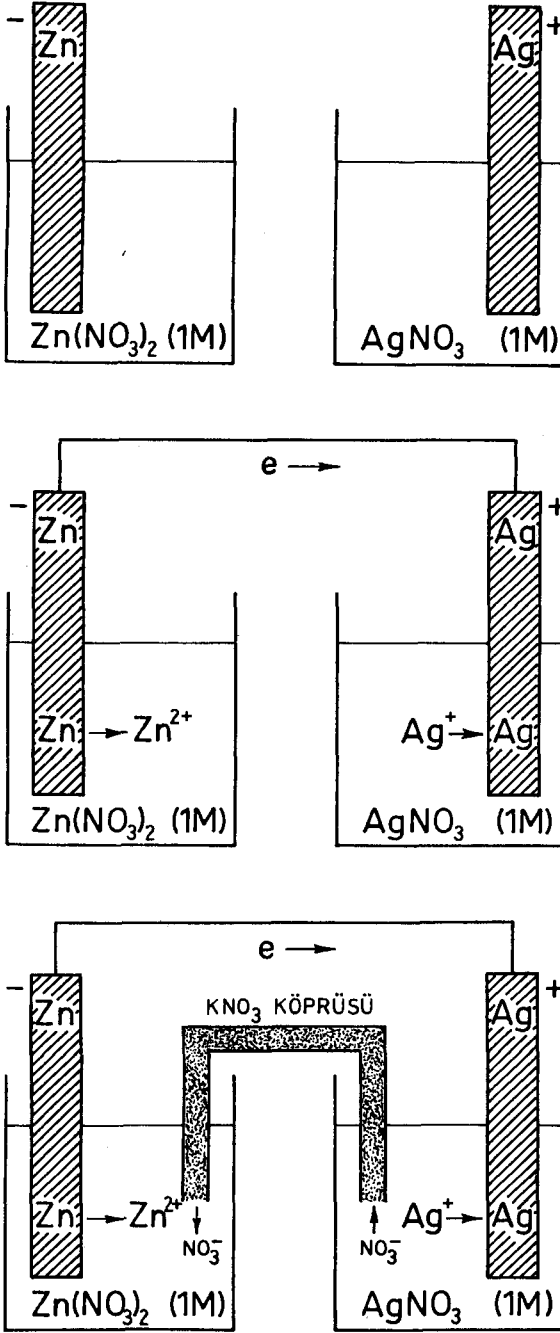
dir. Gerçek gerilimler bilinmemekle birlikte bunların arasındaki gerilim farkı hesaplamalarda kullanılabilir. İki elektrodun hidrojen elektroda göre saptanan elektrot gerilimleri arasındaki fark bunların gerçek gerilimleri arasındaki farka eşittir.

Pil gerilimi ve kutuplar

Bir pilin gerilimi pili oluşturan iki elektrodun **E** gerilimleri arasındaki farka eşittir*. Pilin kutuplarının belirlenmesinde yükseltgenmenin olduğu elektrot *anot* ve indirgenmenin olduğu elektrot da *katot* olarak adlandırılır. Elektrokimyasal pillerde anot eksi ve katot artıdır.

Piller, elektrotların bileşim ve işaretleri ile çözeltilerin bileşimlerini belirten birer şema ile gösterilirler. (Şekil – 97). Pil şemalarında düşey çizgiler elektrot – çözelti ara yüzeylerini ve düşey çift çizgi de tuz köprüsünü gösterir.

* Açık devre durumunda bir pilin iki elektrodu arasındaki gerilim farkına *elektromotor kuvvet* (EMK) adı verilir. Biz burada EMK yerine *pil gerilimi* (E_{pil}) terimini kullanacağız.

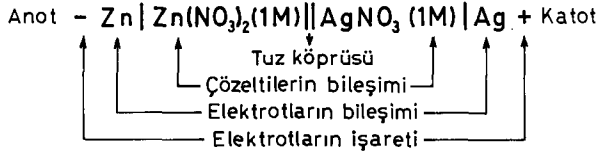


(a) İki metal çubuğun kendi tuzlarının molar çözeltilerine batırılması ile iki tane yarım pil (elektrot) oluşur. Bu durumda yalnız tek elektrot gerilimleri (standart gerilimler) söz konusudur.

(b) İki yarım pilin bir iletken ile birleştirilmesi sonucunda elektrotlarda reaksiyon başlar ve iletken üzerinden akım geçer. Akım devresi tamamlanmadığından reaksiyon ve akım durur.

(c) İki yarım pildeki çözeltiler (elektrolitler) içi elektrik akımını iyi ileten kuvvetli bir elektrolitin çözeltisi ile doldurulmuş bir tuz köprüsü ile birleştirilir. Bu durumda devre tamamlandığından dış devreden sürekli bir elektrik akımı geçmeye başlar. Elektrik akımı dış devrede çinkodan gümüşe doğru elektronlar tarafından, iç devrede ise Ag⁺ çözeltisinden Zn²⁺ çözeltisine doğru iyonlar (NO₃⁻) tarafından taşınır. Yükseltgenmenin olduğu çinko elektrot anot ve indirgenmenin olduğu gümüş elektrot katot olarak adlandırılır.

Şekil - 96 : Bir elektrokimyasal pilin kurulması.



Şekil - 97 : Pil şeması.

Pil şemalarında anot solda ve katot sağda yazılır.

Bir pilin gerilimi katot olan elektrodun gerilimi ile anot olan elektrodun gerilimleri arasındaki farka eşittir. Standart elektrot gerilimleri alındığında elde edilen gerilime *standart pil gerilimi* adı verilir ve E°_{pil} olarak gösterilir. Buna göre,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{indirgenmenin olduğu elektrot}} - E_{\text{yükseltgenmenin olduğu elektrot}} \quad (13.34)$$

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} \quad (13.35)$$

$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} \quad (13.36)$$

olur.

ÖRNEK : (Şekil - 96) daki pilde $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu 0,050 M ve AgNO_3 konsantrasyonu da 0,090 M ise bu pilin gerilimini bulunuz ve kutuplarını belirleyiniz.

Çözüm : Önce elektrot gerilimlerini hesaplayalım:

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] =$$

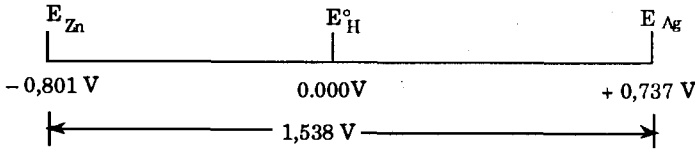
$$= -0,763 + \frac{0,05916}{2} \log 0,050 = -0,801 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}} + \frac{0,05916}{1} \log [\text{Ag}^+] =$$

$$= 0,799 + 0,0591 \log 0,090 = 0,737 \text{ V}$$

Gümüş elektrot artıdır ve burada Ag^+ nin indirgenmesi olur.

Pilin gerilimi,



$$\text{Fark : } E = 0,737 - (-0,801) = 1,538 \text{ V}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Aşağıdaki pilin gerilimi 0,486 V dur ve kalomel elektrot eksidir. $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ yarıml reaksiyonunun E° standart gerilimini bulunuz.

$\text{Pt} \mid 0,010 \text{ M } \text{Fe}^{2+}, 0,002 \text{ M } \text{Fe}^{3+} \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot}$

Çözüm : $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ elektrodu artı olup katottur ve kalomel elektrottan daha büyük bir elektrot gerilimine sahiptir. Kalomel elektrot eksi olup anottur. Doymuş kolomel elektrot için $E_{\text{KE}} = 0,244 \text{ V}$ dur. Buna göre,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{KE}}$$

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{pil}} + E_{\text{KE}} = 0,486 + 0,244 = 0,730 \text{ V}$$

olur. Buradan,

$$E^\circ_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,730 - 0,05916 \log \frac{0,002}{0,010}$$

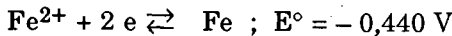
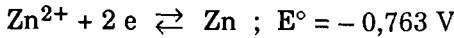
$$= 0,771 \text{ V}$$

olarak bulunur.

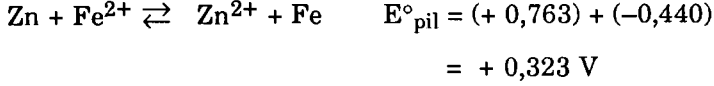
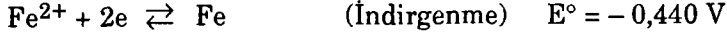
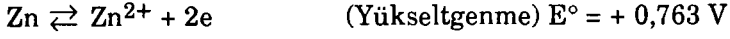
ÖRNEK : Aşağıdaki pilin gerilimini bulunuz:

$\text{Zn} \mid \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (1 \text{ M}) \parallel \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 (1 \text{ M}) \mid \text{Fe}$

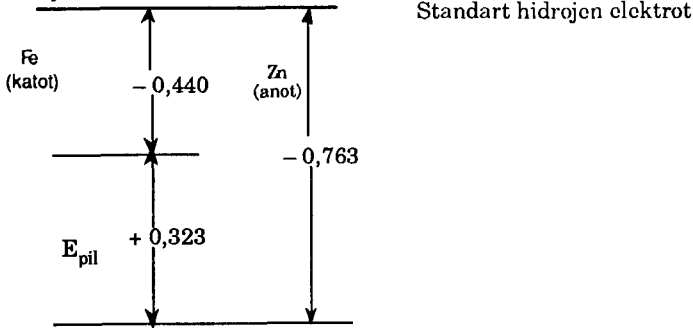
Çözüm : Elektrot gerilimleri,



İndirgenme gerilimi küçük olan çinko indirgenme gerilimi büyük olan demiri indirger ve kendisi yükseltgenir. Buna göre, elektrot ve pil reaksiyonları,



olur. $E^\circ_{\text{pil}} > 0$ olduğundan pil çalışır. Yükseltgenmenin olduğu çinko elektrot anot olup pilin eksi kutbunu ve indirgenmenin olduğu demir elektrot katot olup pilin artı kutbunu oluşturur. Standart elektrot gerilimlerinin standart hidrojen elektroda göre konumları aşağıda gösterilmiştir:

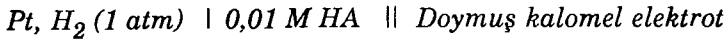


Standart elektrot gerilimlerine göre pilin anot ve katodu saptandıktan sonra pil gerilimi doğrudan,

$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} = (- 0,440) - (- 0,763) = + 0,323 \text{ V}$$

olarak bulunabilir.

ÖRNEK : Zayıf bir monoprotik asit olan HA'nın K_a asit sabiti aşağıdaki pil yardımıyla bulunabilir:



Pilin gerilimi 0,464 V ve (Pt, H_2) elektrodu eksi olduğuna göre bu asidin asit sabitini bulunuz.

Çözüm : Hidrojen elektrot anot ve doymuş kalomel elektrot katot olduğundan hidrojen elektrodun gerilimi,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{KE}} - E_{\text{H}}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{KE}} - E_{\text{pil}} = 0,244 - 0,464 = -0,220 \text{ V}$$

olarak bulunur. Hidrojen elektrodun gerilimi için,

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

yazılır ve burada $E^{\circ} = 0,000 \text{ V}$ ve $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ alınarak,

$$E = 0,05916 \log [H^+]$$

bulunur. Buna göre,

$$\begin{aligned} [H^+] &= \text{antilog} \frac{E}{0,05916} = \text{antilog} \frac{-0,220}{0,05916} \\ &= 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

olur. Çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonu bilinince $[A^-]$ ve $[HA]$ bulunabilir :

$$[A^-] = [H^+] = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

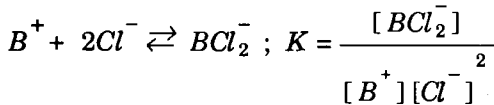
$$\text{ve } [HA] = 0,01000 - 0,00019 = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

olur. Bu değerler yardımıyla,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(1,9 \cdot 10^{-4})(1,9 \cdot 10^{-4})}{9,81 \cdot 10^{-3}} = 3,68 \cdot 10^{-6}$$

bulunur.

ÖRNEK : Bir B^+ metal iyonu aşağıdaki reaksiyona göre kloro kompleksi vermektedir:



$B^+ - B$ (k) yarım reaksiyonu için $E^{\circ} = 0,550 \text{ V}$ dur. Aşağıdaki pilin gerilimi $0,052 \text{ V}$ ve B elektrodu artı olduğuna göre K sabitini hesaplayınız.

$B \mid 0,001 \text{ M } BNO_3, 0,005 \text{ M } KCl \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot}$

Çözüm : B elektrodu artı olduğundan katot olup gerilimi kalomel elektrodunkinden daha büyüktür. Doymuş kalomel elektrot ise eksi olup anodu oluşturur. Buna göre, pilin gerilimi için,

$$E_{\text{pil}} = E^{\circ}_{\text{katot}} - E^{\circ}_{\text{anot}} = E_B - E_{KE}$$

yazılır ve buradan B elektrodunun gerilimi,

$$E_B = E_{\text{pil}} + E_{KE} = 0,052 + 0,244 = 0,296 \text{ V}$$

bulunur. B elektrodu için elektrot gerilimi,

$$E = E^{\circ} + \frac{0,05916}{1} \log [B^+] = 0,550 + 0,05916 \log [B^+] = 0,296 \text{ V}$$

olduğundan,

$$[B^+] = \text{antilog} \left(\frac{0,296 - 0,550}{0,05916} \right) = 5,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

bulunur. Öteki iyon türlerinin konsantrasyonları ise,

$$[BCl_2^-] = \frac{0,0010000}{2} = \frac{0,0000509}{2} = 0,0009491 \text{ mol/L}$$

\swarrow Serbest B^+ konsantrasyonu
 \searrow Toplam B^+ konsantrasyonu

$$[Cl_2^-] = \frac{0,0050000}{2} - 2 \cdot (0,0009491) = 0,0031018 \text{ mol/L}$$

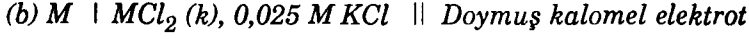
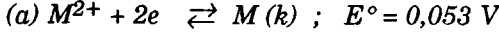
\swarrow BCl_2^- biçiminde kompleksleşen Cl^- konsantrasyonu
 \searrow Toplam Cl^- konsantrasyonu

olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K = \frac{[BCl_2^-]}{[B^+][Cl^-]^2} = \frac{0,0009491}{(5,09 \cdot 10^{-5})(0,0031018)^2} = 1,94 \cdot 10^6$$

bulunur.

ÖRNEK : Bir M metali az çözünen MCl_2 klorürünü vermektedir. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla MCl_2 nin çözünürlük çarpımını hesaplayınız.



Bu pilin gerilimi $0,596 V$ dur ve M elektrodu ekssidir.

Çözüm : M elektrodu eksi olduğundan yükseltgenme bu elektrotta olur ve anottur. Doymuş kalomel elektrot artı olduğundan indirgenme bu elektrotta olur ve katottur. Buna göre pil gerilimi,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{KE}} - E_M$$

dir. Buradan M elektrodunun gerilimi,

$$E_M = E_{\text{KE}} - E_{\text{pil}} = 0,244 - 0,596 = -0,352 V$$

bulunur. Metal elektrodun geriliminden $[M^{2+}]$ hesaplanır:

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log [M^{2+}]$$

$$\text{ve } [M^{2+}] = \text{antilog} \frac{2(E - E^\circ)}{0,05916} = \text{antilog} \frac{2(-0,352 - 0,053)}{0,05916}$$

$$= 2,03 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

bulunur. $[Cl^-] = 0,025 \text{ mol/L}$ olduğundan MCl_2 nin çözünürlük çarpımı,

$$K_S = [M^{2+}] [Cl^-]^2 = (2,03 \cdot 10^{-14}) (0,025)^2 = 1,27 \cdot 10^{-17}$$

bulunur.

Konsantrasyon pilleri

Farklı konsantrasyonlarda elektrolit içeren aynı türden iki elektrodun birleştirilmesiyle oluşan pillere *konsantrasyon pili* adı verilir. Genel olarak bir konsantrasyon pili,



biçiminde yazılabilir. Bu pil için elektrot gerilimleri,

$$E_1 = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log C_1 \quad (13.38)$$

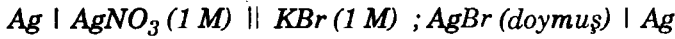
$$\text{ve } E_2 = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log C_2 \quad (13.39)$$

dir. Pil gerilimi de,

$$E_{\text{pil}} = E_1 - E_2 = \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_1}{C_2} \quad (13.40)$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : *AgBr için $K_s = 5,3 \cdot 10^{-13}$ olduğuna göre aşağıdaki pilin gerilimini bulunuz.*



Çözüm : 1 M KBr çözeltisinde Br^- konsantrasyonu 1 M dır. Çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 5,3 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Br}^-]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1} = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

bulunur. Bu pil Ag^+ iyonuna göre bir konsantrasyon pili olarak alınabilir. Buna göre,

$$\begin{aligned} E_{\text{pil}} &= \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{5,3 \cdot 10^{-13}} \\ &= 0,726 \text{ V} \end{aligned}$$

bulunur.

Bir pilden elde edilen elektrik miktarı

Elektrik miktarı birimi olan *coulomb* (amper - saniye) akım şiddeti 1 amper olan bir elektrik devresinin herhangi bir noktasından 1 saniyede geçen elektrik miktarıdır.

$$Q (\text{coulomb}) = I (\text{amper}) \cdot t (\text{saniye}) \quad (13.41)$$

Bir eşdeğer gram yükseltgen veya indirgenin dönüşümü için 96 496 coulomb elektriğe gerek vardır. Bu elektrik birimi *Faraday* olarak adlandırılır. Buna göre bir eşdeğer gram yükseltgenin indirgenmesi veya bir eşdeğer gram indirgenin yükseltgenmesi için 1 Faraday veya 96 496 coulomb elektriğe gerek vardır. Başka bir deyimle 1 amperlik bir akımın 96 496 saniye süreyle devreden geçmesi gereklidir.

Bir pilin verebileceği toplam elektrik miktarı başlangıç ve denge bileşimleri bilindiğinde hesaplanabilir. Bunun için, başlangıçtan denge durumuna kadar yükseltgenen veya indirgenen maddelerin dönüşüme uğrayan eşdeğer gram sayılarının bilinmesi gereklidir.

$$Q \text{ (coulomb)} = (96\ 496) \text{ (Dönüşüme uğrayan eg)} \quad (13.42)$$

Devreden geçen elektrik *miktarı* yardımıyla elektriksel enerji veya iş hesaplanabilir. İş miktarı geçen elektrik miktarı ile gerilim farkına bağlıdır. Eğer bir pil reaksiyonu sabit bir pil gerilimi (V) altında yürüyorsa elde edilebilecek maksimum elektriksel iş,

$$W \text{ (joule)} = V \text{ (volt)} \cdot I \text{ (amper)} \cdot t \text{ (saniye)} \quad (13.43)$$

olur. Dönüşen eşdeğer gram başına yapılan iş ise,

$$W = 96\ 496 \cdot V \text{ joule} \quad (13.44)$$

dür. Bununla birlikte, bir pilden elde edilebilecek iş miktarı devrelerdeki dirençlerdeki kayıplar, pilin kendisinin iç direncinden kaynaklanan kayıplar gibi nedenlerle yukarıda belirtilen maksimum işten daha düşüktür.

ÖRNEK : Sabit bir akım kaynağından bir gümüş kaplama banyosuna 0,0765 amper akım verilmektedir. 0,129 g gümüşün kaplanması için gerekli süre ne kadardır?

Çözüm : Ayrılan gümüş miktarı (0,129 g) / (107,868 g/eg) = 1,196.10⁻³ eg dir. Bu gümüşün ayrılması için gerekli elektrik miktarı,

$$Q = (96\ 496 \text{ coulomb/eg}) (1,196 \cdot 10^{-3} \text{ eg}) =$$

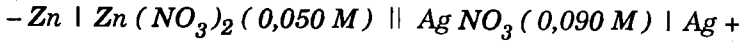
$$= 115,4 \text{ coulomb}$$

olduğundan gerekli süre,

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{115,4}{0,0765} = 1508,5 \text{ saniye}$$

bulunur.

ÖRNEK : Aşağıdaki pil göz önüne alınıyor:



Bu pilin gerilimi $E_{\text{pil}} = 1,538 \text{ V}$ olduğuna göre, bu bileşimdeki sonsuz büyük bir pilde bir mol Ag^+ nin indirgenmesi sonucunda elde edilebilecek maksimum elektriksel iş miktarı ne kadardır?

Çözüm : İndirgenen bir mol Ag^+ başına elde edilebilecek maksimum iş, $(1,538) \cdot (96\,496) = 1,484 \cdot 10^5$ joule veya $1,484 \cdot 10^5 / 4,184 = 3,547 \cdot 10^4$ cal dir.

Bu işin elde edilebilmesi için pil sonsuz büyük olmalıdır. Böylece, sağ elektrottan bir mol Ag^+ alınması ve sol elektrotta bir mol Zn^{2+} nin çözeltiliye geçmesi durumunda elektrotların bileşiminde önemsenecek oranda bir değişim ortaya çıkmamalı ve pilin gerilimi $1,538 \text{ V}$ dolayında pratik olarak sabit kalmalıdır.

ÖRNEK : Yukardaki örnekteki pilin büyük Zn ve Ag elektrotlar içerdiğini, buna karşılık sol elektrotta $2,00 \text{ L } 0,050 \text{ M } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ve sağ elektrotta $1,50 \text{ L } 0,090 \text{ M } \text{AgNO}_3$ çözeltisi bulunduğunu varsayalım. Bu pilden dengeye ulaşıncaya kadar elde edilebilecek elektrik miktarı ne kadardır?

Çözüm : Hesaplamaya gerek olmaksızın Ag^+ nın tümünün indirgeneyeceği ve $1,50 \cdot 0,090 \cdot 96\,496 = 13\,000$ coulomb elektrik üretileceği görülür.

Bununla birlikte, başlangıçta $1,538 \text{ V}$ olan pil gerilimi dengeye ulaşıldığında sıfır olur ve bu nedenle yukarda hesaplanan miktarda elektrik elde edilemez. Pilden elde edilebilecek pratik işin bulunması için, (a) $[\text{Ag}^+]$ ve $[\text{Zn}^{2+}]$ konsantrasyonları geçen coulomb miktarının (x) fonksiyonu olarak, (b) elektrot gerilimleri (E) geçen coulomb miktarının

fonksiyonu olarak ve (c) pil gerilimi (E_{pil}) x coulomb elektrik geçtiğinde iki elektrot geriliminin farkı olarak hesaplanırsa pilin dengeye ulaşincaya kadar işlemleri sonucunda elde edilebilecek pratik iş,

$$\int_0^{\text{denge}} E_{pil} dx = \int_0^{13000} \left[E^{\circ}_{Ag} - E^{\circ}_{Zn} + 0,05916 \log (0,090 - \frac{x}{1,5 \cdot 96496}) - \frac{0,05916}{2} \log \left(0,050 + \frac{x}{4 \cdot 96496} \right) \right] dx$$

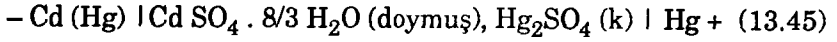
integrali ile hesaplanır.

Elektrot gerilimlerinin ölçülmesi

Elektrot gerilimlerinin deneysel olarak bulunmasında çeşitli hata kaynakları ortaya çıkar. Bir elektrokimyasal pilin gerilimi üzerine ara yüzey temas gerilimleri, polarizasyon etkileri ve aşırı gerilim gibi çeşitli etkenlerin etkisi vardır. Bu etkileri gidermek veya düzeltmek güç olduğundan doğruya yakın bir biçimde pil gerilimlerini bulmak kolay değildir.

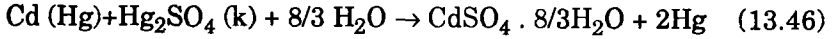
Gerilimi ölçülmek istenilen elektrot gerilimi bilinen bir başka elektrot (referans elektrot) ile birleştirilir ve oluşan pilin gerilimi ölçülür. Referans elektrot olarak standart hidrojen elektrot kullanılabilir. Fakat kullanımındaki güçlükler nedeniyle bunun yerine daha yaygın olarak kullanımı daha kolay olan kalomel elektrot alınır. Pillerin gerilimlerinin ölçülmesi kolay değildir. Akım çekmeden bir pilin gerilimini ölçmek için kullanılan en basit düzenek *potansiyometre*'dir. Doğru bir ölçüm için ölçüm sırasında pilden bir akımın çekilmemesi gereklidir. Pilden akım çekilmesi durumunda elektrotlarda *polarizasyon* olayı ortaya çıkar ve bu da gerilim ölçümünde hatalara neden olur.

Potansiyometrenin ayarlanmasında standart pil olarak genellikle Weston pili kullanılır:



(% 12,5 luk
amalgam)

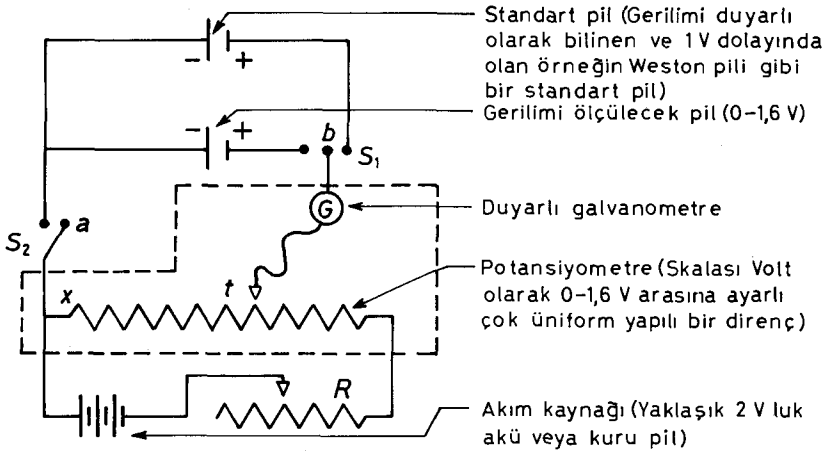
Pil reaksiyonu,



dir. Pil gerilimi $t = 0 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında,

$$E_{\text{pil}} = 0,0180300 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 \quad (13.47)$$

bağıntısı ile verilir.



Şekil - 98 : Bir potansiyometre şeması. (Blaedel ve Meloche, 419). Gerilimi ölçülecek pil a ve b arasına bağlanır. Potansiyometre ayarlanarak G galvanometresinden geçen akım sıfır yapılır. Bu durumda pilden bir akım çekilmez ve potansiyometreden geçen akımın gerilimi pilin gerilimine eşit olup doğrudan potansiyometrenin skalasından okunur. Potansiyometrenin kalibrasyonu ölçümden önce S₁ ve S₂ arasına gerilimi kesin ve duyarlı olarak bilinen bir standart pil bağlanarak yapılır. Ölçüm sırasında bu pil devreden çıkartılır.

13.4. STANDART ELEKTROT GERİLİMLERİ

Standart elektrot gerilimleri çizelgesi

Redoks sistemlerinin gerilimlerinin bulunması için redoks sistemini içeren elektrot bir standart referans elektrot ile birleştirilir. Oluşan pilin gerilimi ölçülür ve referans elektrodun gerilimi bilindiğinden redoks sisteminin standart gerilimi kolaylıkla hesaplanabilir.

Redoks sistemlerinin standart gerilimlerine göre dizilmesiyle *redoks gerilimleri dizisi* elde edilir. Bu dizide yukardan aşağı doğru gidildikçe indirgeyici özellik azalır, yükseltgeyici özellik artar. Bir redoks sistemi bu dizide kendinden aşağıda olanı indirger ve kendinden yukarda olanları ise yükseltger.

İki redoks sistemi karıştırıldığında gerilimler eşit olacak biçimde birbirlerine etkiler. Bu durumda hangi reaksiyonunun olabileceğini standart gerilimleri bilmek koşuluyla önceden kestirmek olanaklıdır. Ayrıca, redoks dengelerinin denge sabitleri hesaplanabilir ve dengenin hangi yönde olduğu kestirilebilir.

Bir yükseltgen ve bir indirgen madde aynı çözeltilde birlikte bulduklarında, yükseltgeme ve indirgeme kuvvetleri (gerilimleri) yeterli düzeyde ise aralarında bir redoks reaksiyonu olur. Reaksiyon için gerilimlerin yeterli olup olmadığına karar verebilmek için *indirgenme gerilimleri* çizelgesine bakmak gereklidir. (Çizelge – 63). Çizelgede yarım reaksiyonlar gösterilmiştir. Buna göre, sol yanda bulunanlar bir veya daha çok sayıda elektron alarak sağ yandakilere indirgenmektedirler. Daha önce değinildiği gibi, elektron alınması maddenin indirgenliğini gösterir. İndirgenen madde *yükseltgen* olarak davranır. Buna göre, çizelgede sol yanda bulunan maddeler yükseltgendirler.

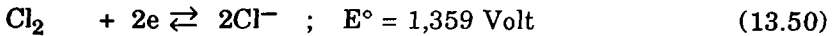
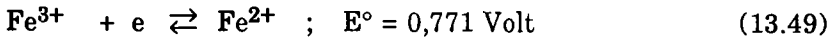
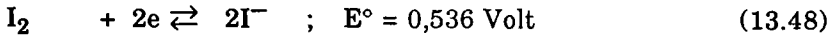
Karşıt durumda da, sağ yandaki maddeler bir veya daha çok sayıda elektron kaybederek yükseltgenirler. Başka bir deyimle, reaksiyon sırasında *indirgen* olarak davranırlar. Buna göre, çizelgede sağ yanda bulunan maddeler indirgendirler. Çizelgede her yarım reaksiyonun yanında volt cinsinden standart gerilimleri verilmiştir. Yukarda belirtildiği gibi, bu gerilimler maddelerin sol yandan sağ yana doğru yürüyen yarım reaksiyonlarının (indirgenmelerinin) şiddetlerinin bir ölçümüdür. Çizelgede yukardan aşağıya doğru inildikçe gerilimin $-3,030$ volttan $+2,870$ volta yükseldiği görülür. Bunun anlamı, sağda en yukarda bulunan maddenin en kuvvetli indirgen olmasıdır. Çizelgede sağdan aşağıya doğru inildikçe maddelerin indirgeme güçleri azalır. Buna göre, sağ yanda

bulunan her hangi bir madde kendi altında bulunan maddelerden daha kuvvetli ve kendi üstünde bulunanlardan daha zayıf bir indirgendir.

Karşıt olarak, sol yanda en altta bulunan madde en kuvvetli yükseltgendir. Buna göre, sol yanda bulunan herhangi bir madde kendi üstünde bulunanlardan daha kuvvetli ve kendi altında bulunanlardan daha zayıf bir yükseltgendir.

Gerilimi düşük olan bir yükseltgen madde, gerilimi yüksek olan herhangi bir indirgen maddeyi yükseltir. Başka bir deyişle, gerilimi yüksek olan bir indirgen madde, gerilimi düşük olan herhangi bir yükseltgen maddeyi indirir. Buna göre, çizelgede sağdaki herhangi bir madde, kendi altında ve solda bulunan herhangi bir maddeyi indirir veya karşıt olarak soldaki herhangi bir madde kendi üstünde ve sağda bulunan herhangi bir maddeyi yükseltir. Bunun sonucunda sağdaki herhangi bir madde, solda ve üstünde bulunan maddeleri indirgeyemez veya soldaki herhangi bir madde sağda ve altında bulunan maddeleri yükseltgeyemez.

Aşağıdaki yarım reaksiyonları bu kuralların ışığında inceleyelim:



Buna göre Fe^{3+} iyonları sağda ve yukarısında bulunan I^- iyonlarını yükseltmeyecek fakat sağda ve aşağısında bulunan Cl^- iyonlarını yükseltgeyemeyecektir.

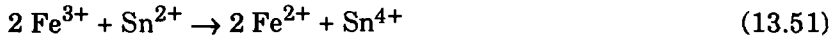
Standart gerilimler çizelgesi hem hangi maddelerin birbiri ile reaksiyon vereceğini ve hem de hangi ürünlerin oluşacağını gösterir.

ÇİZELGE - 63

Standart elektrot gerilimleri (25 °C)

| Yarım reaksiyon | E° (Volt) |
|---|-----------|
| $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$ | - 3,030 |
| $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$ | - 2,713 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ | - 2,370 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ | - 1,660 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$ | - 1,190 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ | - 0,763 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | - 0,740 |
| $\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ | - 0,480 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | - 0,440 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ | - 0,402 |
| $\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$ | - 0,280 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ | - 0,230 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$ | - 0,140 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ | - 0,126 |
| $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ | ± 0,000 |
| $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ | + 0,140 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,170 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | + 0,337 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | + 0,356 |
| $\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | + 0,536 |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 0,560 |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ | + 0,682 |
| $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | + 0,771 |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$ | + 0,792 |
| $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ | + 0,799 |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | + 0,800 |
| $2\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ | + 0,907 |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | + 0,960 |
| $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | + 1,087 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | + 1,330 |
| $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | + 1,359 |
| $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1,450 |
| $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1,450 |
| $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ | + 1,500 |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | + 1,510 |
| $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | + 1,600 |
| $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | + 2,070 |
| $\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | + 2,870 |

İki madde birbiri ile reaksiyona sokulduğunda standart gerilimi büyük olan indirgenir ve standart gerilimi küçük olan da yükseltgenir. Örneğin, $E^\circ (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,771$ Volt ve $E^\circ (Sn^{4+} / Sn^{2+}) = -0,140$ Volt olduğundan demir indirgenecek ve kalay yükseltgenecektir. Buna göre, yürümesi olanaklı olan reaksiyon,



dır ve bunun tersi yani, Sn^{4+} iyonunun Fe^{2+} iyonunu yükseltgemesi söz konusu değildir. Başka bir örnek olarak, $E^\circ (Zn^{2+} / Zn^\circ) = -0,763$ Volt ve $E^\circ (Ag^+ / Ag^\circ) = 0,799$ Volt olduğundan gümüş indirgenecek ve çinko da yükseltgenecektir. Buna göre, yürümesi olanaklı olan reaksiyon,



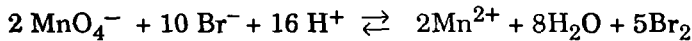
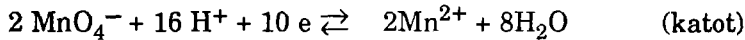
dır ve bunun karşıtı olan reaksiyon yürümez.

ÖRNEK : *Asitli çözeltide potasyum permanganat bromür iyonlarını elementel bromu yükseltgeyebilir mi? Yarım reaksiyonlar,*



ve $E^\circ_{pil} = +0,45 V$ dur.

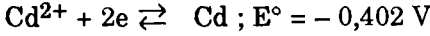
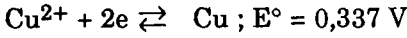
Çözüm : Pildeki elektrot reaksiyonları ve pil reaksiyonu,



dir. E°_{pil} artı olduğundan pil çalışır ve pil reaksiyonu soldan sağa doğru yürür, yani asitli çözeltide bromür iyonları permanganat tarafından elementel bromu yükseltgenir.

ÖRNEK : *Metalik kadmiyum Cu^{2+} yi indirgeyebilir mi?*

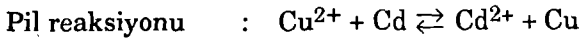
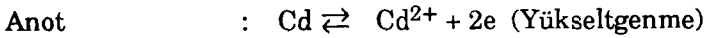
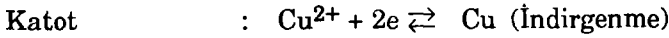
Çözüm : Kadmiyum ve bakıra ilişkin yarım reaksiyonlar,



dur. İndirgenme gerilimi büyük olan elektrot katottur. Buna göre,

$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{katot}} - E^\circ_{\text{anot}} = 0,337 - (- 0,403) = 0,740 \text{ V}$$

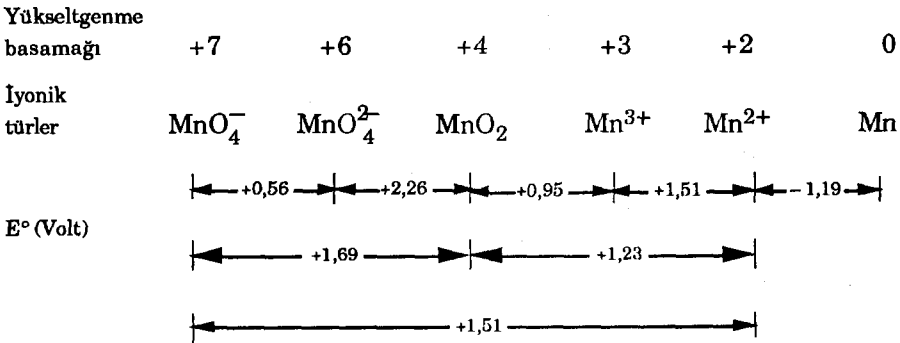
olur. E°_{pil} artı olduğundan pil çalışır veya başka bir deyimle bakır indirgenirken kadmiyum yükseltgenir. Pildeki reaksiyonlar,



dur.

Latimer ve Ebsworth diyagramları

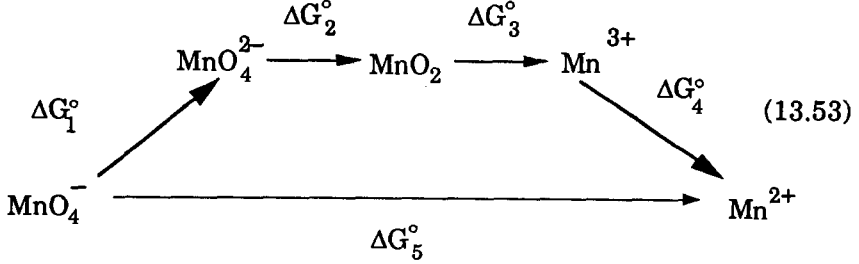
Bir elementin çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunan türlerinin oluştuğu redoks çiftleri arasındaki ilişkiler Latimer diyagramları ile gösterilir.* Mangan için Latimer diyagramı (Şekil - 99) da verilmiştir.



Şekil - 99 : Asitli çözelti ($a_{\text{H}^+} = 1$) ve 298 K de manganın çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunan türlerinin oluşturduğu redoks çiftleri.

* Latimer, W.L.: *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*. 2nd ed. Englewood Cliffs, N.Y., Prentice - Hall, 1952.

Burada, ilk sıradaki E° değerleri ile bunların altındaki değerler arasında basit bir ilişki vardır. MnO_4^- ün Mn^{2+} ye dönüşümü MnO_4^{2-} , MnO_2 ve Mn^{3+} basamakları üzerinden ve mol başına $\sum -nFE^\circ$ ile gösterilen serbest enerji değişimi* ile birlikte gider. MnO_4^- den Mn^{2+} basamağına iki yol üzerinden gidilebilir:



Bu iki yol için mol başına serbest enerji değişimleri toplamaları eşit olduğundan,

$$\Delta G_5^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ \quad (13.54)$$

yazılabilir. Burada $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ alınarak,

$$-n_5FE_5^\circ = -n_1FE_1^\circ - n_2FE_2^\circ - n_3FE_3^\circ - n_4FE_4^\circ \quad (13.55)$$

$$\text{ve } n_5E_5^\circ = n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ + n_3E_3^\circ + n_4E_4^\circ \quad (13.56)$$

bulunur. Verilen değerler burada yerine konulduğunda

$$5[E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})] = 1[E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-})] + 2[E^\circ(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2)] + 1[E^\circ(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{3+})] + 1[E^\circ(\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+})] \quad (13.57)$$

$$\text{ve } E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \frac{0,56 + 2(2,26) + 0,95 + 1,51}{5} = 1,51 \text{ V} \quad (13.58)$$

bulunur. Benzer biçimde $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$ çifti için,

* Gibbs serbest enerji değişimi fonksiyonu $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ile gösterilir. Burada, $\Delta G^\circ =$ serbest enerji değişimi, $n =$ alınan veya verilen elektron sayısı, $F =$ Faraday ve $E^\circ =$ standart gerilimdir.

$$E^{\circ} (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = \frac{0,95 + 1,51}{2} = + 1,23 \text{ V} \quad (13.59)$$

olur.

Genel olarak, çeşitli arabasamaklar üzerinden yürüyen bir yarım reaksiyon bu arabasamak yarım reaksiyonların toplamına eşittir ve bunların standart gerilimleri arasında,

$$n_t E^{\circ}_t = n_1 E^{\circ}_1 + n_2 E^{\circ}_2 + \dots \quad (13.60)$$

bağıntısı vardır. Burada, n_t , n_1 , n_2 , ... sırasıyla toplam yarım reaksiyon ile arabasamak yarım reaksiyonların elektron sayıları ve E°_t , E°_1 , E°_2 , ... de sırasıyla toplam yarım reaksiyon ile arabasamak yarım reaksiyonların standart gerilimleridir.

Bir elementin değişik yükseltgenme basamakları arasındaki redoks ilişkilerini gösteren başka bir yöntem Ebsworth* tarafından ortaya konulmuştur. Bu yöntemde, çeşitli redoks çiftleri arasındaki geçişlerin serbest enerji değişimlerinin z yükseltgenme basamağına karşı grafiği çizilir. Mangan için çizilen grafik (Şekil – 100) de gösterilmiştir.

Örneğin, Mn^{2+} için,

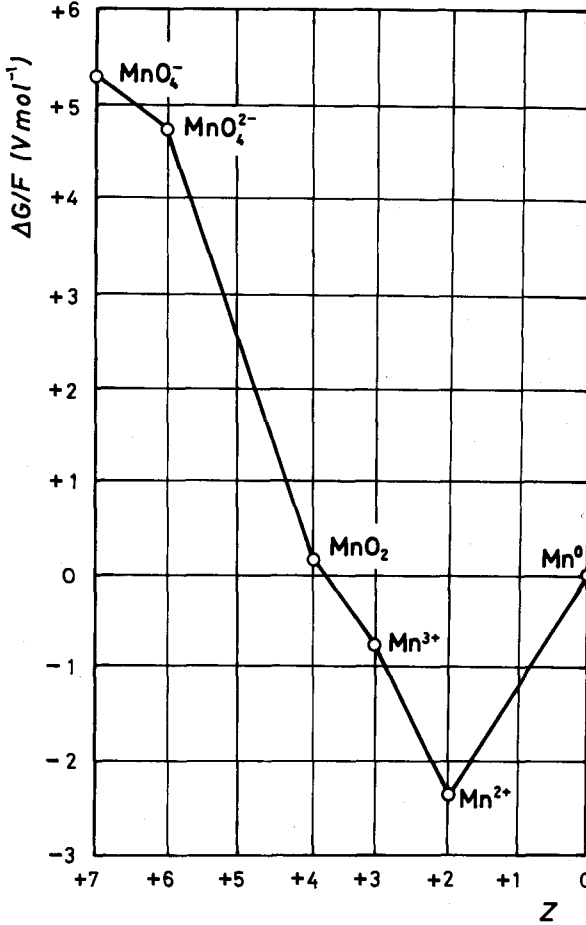
$$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}; \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} (\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -2F(-1,18 \text{ V}) = + 2,36F \quad (13.61)$$

veya,

$$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e; \Delta G^{\circ} = - 2,36F \text{ V} \quad (13.62)$$

bulunur. Böylece, + 2 de Mn^{2+} yi gösteren nokta – 2,36 olur. Benzer biçimde + 3 de Mn^{3+} ü gösteren nokta $E^{\circ} (\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ olması nedeniyle $(- 2,36 + 1,51) = - 0,85$ veya kısaca $(+3 ; - 0,85)$ olur. MnO_2 için + 4 deki nokta $E^{\circ} (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{3+}) = + 0,95 \text{ V}$ olması nedeniyle $(- 0,85 + 0,95) = + 0,10$ veya kısaca $(+ 4 ; + 0,10)$ olur.

* Ebsworth, E.A.V.: "A graphical method of representing the free energies of oxidation-reduction systems", *Education in Chemistry*, 1, 123 (1964).



Şekil - 100 : Sulu çözeltide ($a_{H^+} = 1$; 298 K) için $Mn^0 \rightarrow Mn^{2+} + ze$ yarım reaksiyonlarının serbest enerjileri.

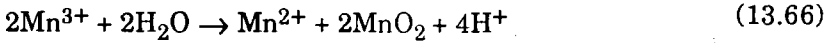
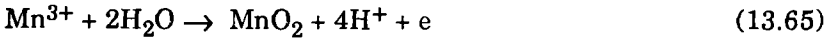
Disproporsiyonlaşma reaksiyonları

Manganın (Şekil - 99) da verilen redoks gerilimi diyagramında düşük yükseltgenme basamaklarında görülen yükseltgeme kuvvetinin azalması eğilimi ilginçtir. Burada, $E^\circ (MnO_4^{2-} / MnO_2)$ ve $E^\circ (Mn^{3+} / Mn^{2+})$ durumlarındaki redoks gerilimleri kendilerini izleyen daha yüksek yükseltgenme basamaklarının redoks gerilimlerine oranla yüksektir. (Şekil - 100) de MnO_4^{2-} ve Mn^{3+} ü gösteren noktalar bunların her iki yanındaki yükseltgenme basamakları ile ilgili noktaları birleştiren doğrunun üzerinde kalır.

Eğer $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{3+}$ ve $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ çiftlerinden bir pil oluşturulursa ikinci çift artı kutbu verir:



Bu pil için $E^\circ_{\text{pil}} = + 1,51 \text{ V} - (+ 0,95 \text{ V}) = + 0,56 \text{ V}$ olur. Pil reaksiyonunu iki elektrot reaksiyonunun toplamı olarak yazarsak,



olur ve,

$$\Delta G^\circ = (-1) \cdot (9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (0,56 \text{ V}) = - 54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (13.67)$$

bulunur. Bu reaksiyon için 298 K deki denge sabiti,

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K = - 2,303 RT \log K \quad (13.68)$$

$$\log K = \frac{54 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(2,303) \cdot (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})} \quad (13.69)$$

olur ve buradan,

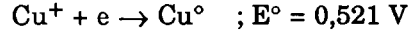
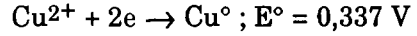
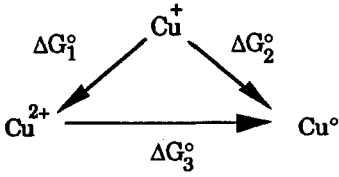
$$K = 2,9 \cdot 10^9 \quad (13.70)$$

bulunur.

Sulu çözeltide $\text{pH} = 0$ ve 298 K de $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ iyonları bütünüyle $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ iyonları ile $\text{MnO}_2(\text{k})$ ye disproporsiyonlaşır. Benzer biçimde MnO_4^{2-} iyonları asitli çözeltide MnO_4^- ve MnO_2 ye disproporsiyonlaşır, fakat Mn^{2+} , MnO_2 ve MnO_4^{2-} disproporsiyonlaşmazlar. Kararlı olan ve olmayan çeşitli mangan türlerinin disproporsiyonlaşmaya karşı ilgilerindeki fark (Şekil – 100) de açıkça görülmektedir. Disproporsiyonlaşanlar için serbest enerji her iki yandaki türlerinkinden daha yüksektir Buna karşılık, disproporsiyonlaşmayanlar için ise daha düşüktür.

ÖRNEK : $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ yarıml reaksiyonunun E° standart gerilimini hesaplayınız.

Çözüm : Cu^{2+} nin elementel bakıra indirgenmesi iki farklı yoldan yürüeyebilir:



Her iki yol için serbest enerji değişimi aynı olduğundan,

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

$$-n_3 FE^\circ_3 = -n_1 FE^\circ_1 - n_2 FE^\circ_2$$

yazılabilir. Verilen değerler yerine konularak,

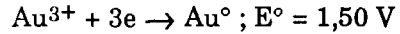
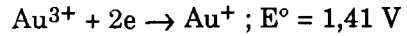
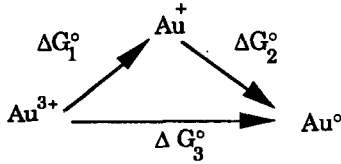
$$2(0,337) = 1(E^\circ_1) + 1(0,521)$$

$$E^\circ_1 = 0,153 \text{ V}$$

bulunur.

ÖRNEK : $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}^0$ yarıml reaksiyonunun E° standart gerilimini hesaplayınız.

Çözüm : Au^{3+} ün elementel altına indirgenmesi iki farklı yoldan yürüeyebilir:



Her iki yol için serbest enerji değişimi aynı olduğundan,

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

$$3.(E^\circ_3) = 2.(E^\circ_1) + 1.(E^\circ_2)$$

yazılır ve verilen değerler burada yerine konularak,

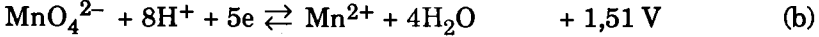
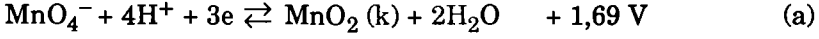
$$3(1,50) = 2(1,41) + 1(E^\circ_2)$$

$$E^\circ_2 = 1,68 \text{ V}$$

bulunur.

ÖRNEK : $MnO_4^- - Mn^{2+}$ ve $MnO_4^{2-} - MnO_2$ yarım reaksiyonları için verilen E° değerleri yardımıyla $MnO_2 - Mn^{2+}$ yarım reaksiyonunun E° değerini bulunuz.

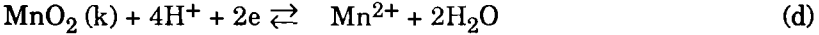
Çözüm : Verilen yarım reaksiyonlar,



dur. (a) denklemini ters çevrilirse,



olur. (b) denkleminin her iki yanını 3 ve (c) denkleminin her iki yanını 5 ile çarpılıp bu iki denklem taraf tarafa topladıktan sonra gerekli sadeleştirmeler yapılırsa,



denklemini elde edilir. (d) reaksiyonuna ilişkin E° değeri (b) ve (c) reaksiyonlarının E° değerlerinden (13.60) bağıntısı yardımıyla,

$$E^\circ (MnO_2 / Mn^{2+}) = 1/2 [5 (1,51) - 3 (1,69)] = 1,24 \text{ V}$$

olarak bulunur.

Standart gerilimler çizelgesinin kullanılmasında göz önüne alınması gereken ek koşullar

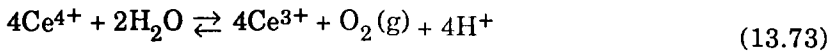
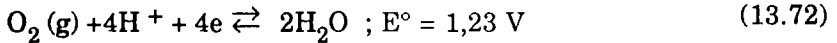
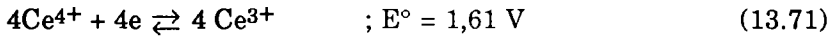
Daha önce redoks reaksiyonlarının gidişini reaksiyonu oluşturan iki yarım reaksiyonun E gerilimleri arasındaki farka bağlı olarak yalnız denge koşullarını göz önüne alarak incelemiştik. Reaksiyonun gidişi konusundaki öndeyişleri etkileyen çeşitli etkenler vardır. Bunların başlıcaları kompleks yapıcılar, reaksiyon hızı, birlikte meydana gelen reaksiyonlar, ardışık reaksiyonlar ve tersinir olmayan reaksiyonlardır.

Kompleks yapıcılar : Standart gerilimler yarım reaksiyonların içerdiği türlerin standart durumları için verilmiştir. Bu türlerden bir veya birkaçının standart durumdan sapması sonucunda redoks çiftinin gerilimi E° den farklı olur. Yarım reaksiyonların gerilimleri kompleks yapıcılardan ve çöktürücülerden büyük oranda etkilenir. Özellikle H^+

iyonunu kapsayan yarım reaksiyonların gerilimleri ortamın pH'ından büyük oranda etkilenir. Yarım reaksiyonun gerilimindeki değişiklikler bu yarım reaksiyonu oluşturan redoks çiftinin yükseltgeme veya indirgeme kuvvetinin büyük oranda değişmesine neden olur.

Reaksiyon hızı : Birçok reaksiyon için reaksiyon eğilimi büyük olmakla birlikte reaksiyon hızları düşüktür. Bu tür reaksiyonlar yeterli zaman verildiğinde tamamlanırlar. Reaksiyon hızının çok düşük olması durumunda reaksiyon uygun bir zaman aralığı içinde tamamlanamaz. Standart gerilimler reaksiyon hızı konusunda bir bilgi vermezler. Standart gerilimlerden çıkartılan sonuçlar yalnız olumsuz anlamda kesindir.

Örneğin, standart gerilimlere göre Ce(IV) suyu bütünüyle yükseltgemeli ve,

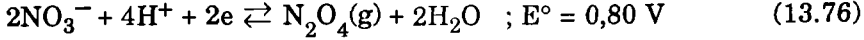
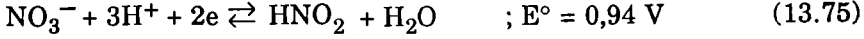
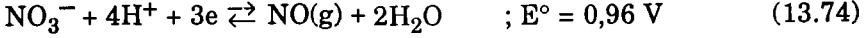


reaksiyonu uyarınca sulu çözeltide kararsız olmalıdır. Bununla birlikte, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ sulu 1 M H_2SO_4 çözeltisinde çok iyi bir yükseltgendir ve o kadar kararlıdır ki standart titrasyon çözeltisi olarak kullanılır. Bunun nedeni, yukardaki (13.73) reaksiyonunun hızının sıfır olmasıdır.

Benzer biçimde, standart gerilimlere göre dikromat veya permanganat tarafından vanadin(IV) ün vanadin(V) basamağına tam olarak yükseltgenmesi gerekir. Oysa oda sıcaklığında reaksiyon hızı çok düşük olduğundan analitik amaçlarla yükseltgenmenin yapılabilmesi için sıcaklık yükselttilerek reaksiyon hızlandırılır.

Yan reaksiyonlar : Çoğu durumda belirli bir yükseltgen veya indirgen birden fazla başka yükseltgenme basamağına geçer. Eğer değişik yollar için E gerilimleri yaklaşık olarak eşitse reaksiyon aynı anda birlikte meydana gelen çeşitli reaksiyonlara göre yürür. Bu reaksiyonlardan birinin belirleyici olması bunların bağıl hızlarına ve denge sabitlerine bağlıdır.

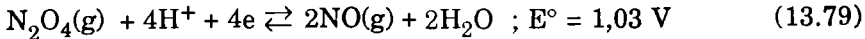
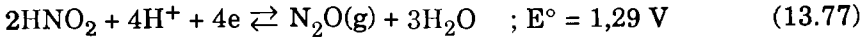
Örneğin, asitli çözeltide nitrat iyonu aşağıdaki yarım reaksiyonlara göre davranır:



Böylece, eğer nitrat iyonu asitli çözeltide indirgenirse indirgenmenin yürüyüşünü gösterebilmek için üç tane denklem gereklidir. Bunlardan biri nitratın NO ya, ikincisi HNO₂ ye ve üçüncüsü de N₂O₄ e indirgenmesine ilişkindir. Bu üç reaksiyondan hangisinin belirleyici olacağı bunların denge sabitleri yanında bağlı hızlarına da büyük oranda bağlıdır. Ayrıca, yükseltgen ve indirgenin oranları da belirleyicidir.

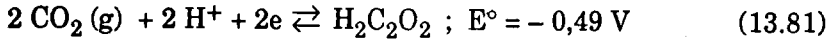
Ardışık reaksiyonlar : Standart gerilimlere göre ortaya çıkabilecek reaksiyon (veya reaksiyonları) belirledikten sonra reaksiyon ürünlerinin sistemin öteki bileşenleri ile reaksiyona girmediklerinden emin olmak gerekir. Herzaman için ürünün reaktifin aşırısı, su veya havanın bir bileşeni ile reaksiyona girme olasılığı vardır.

Örneğin, nitratın indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin redoks davranışını gösteren reaksiyonlar,



dur. İndirgenin aşırısının bulunduğu durumda nitratın indirgenmesi sonucunda (13.75) ve (13.76) reaksiyonlarına göre oluşan N₂O₄ veya HNO₂ uzun süre yaşayamaz ve indirgenin aşırısı tarafından (13.77), (13.78), (13.79) ve (13.80) reaksiyonları uyarınca indirgenir. Buna göre, indirgenin aşırısının bulunması durumunda başlıca indirgenme ürünleri NO ve N₂O olur. (Bu örnekte reaksiyon hızları göz önüne alınmamıştır).

Tesinir olmayan reaksiyonlar : Bazı yarım reaksiyonlar tersinir değildir ve denge hesaplarında kullanılamazlar. Örneğin, karbon dioksitin indirgenmesine ilişkin,



Yarıml reaksiyonu tersinir değildir. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ün bir yükseltgen tarafından yükseltgenmesine ilişkin denge hesaplarında kullanılması anlamsızdır. Bir kez CO_2 ve H^+ vermek üzere yükseltgendikten sonra bunlar yeniden birleşmezler. Organik maddelerin büyük çoğunluğu benzer biçimde davranır. Bununla birlikte, bazı tersinir olmayan reaksiyonların E° gerilimleri dolaylı yoldan ölçülür veya hesaplanırlar ve başka uygulamalarda kullanılırlar.

ÇİZELGE - 64

Analitik kimyada kullanılan başlıca indirgenler

| Redoks çifti (Ox / Red) | Red başına verilen elektron | E° (Volt) |
|---|-----------------------------|------------------|
| $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ | 1 | + 0,771 |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 1 | + 0,09 |
| $\text{As}_2\text{O}_5 / \text{As}_2\text{O}_3$ | 2 | + 0,56 |
| $\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 2 | - 0,49 |
| I_2 / I^- | 1 | + 0,536 |
| $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ | 2 | + 0,15 |
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ | 2 | + 0,17 |
| $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ | 2 (asitli ortam) | + 0,682 |

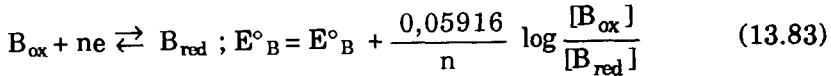
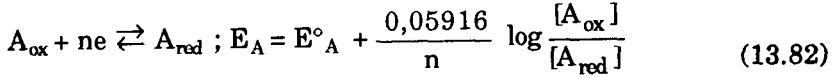
ÇİZELGE - 65

Analitik kimyada kullanılan başlıca yükseltgenler

| Redoks çifti (Ox / Red) | Ox başına alınan elektron | E° (Volt) |
|--|---------------------------|------------------|
| $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2$ | 3 (bazık ortam) | + 1,69 |
| $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ | 5 (asitli ortam) | + 1,51 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ | 6 (asitli ortam) | + 1,33 |
| $\text{NO}_3^- / \text{NO}$ | 3 (asitli ortam) | + 0,96 |
| H^+ / H_2 | 1 (asitli ortam) | $\pm 0,000$ |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ | 2 | + 2,0 |
| $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ | 1 (asitli ortam) | + 1,60 |
| I_2 / I^- | 2 | + 0,536 |
| $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ | 5 (asitli ortam) | + 1,19 |
| $\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$ | 5 (asitli ortam) | + 1,52 |
| $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ | 2 | + 1,359 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ | 2 (asitli ortam) | + 1,77 |

13.5. İKİ REDOKS SİSTEMİNİN KARIŞIMINDA DENGE SABİTİ

Aynı ortamda yanyana bulunan aşağıdaki redoks sistemlerini göz önüne alalım:



Eğer iki E değeri birbirinden farklı ise bir reaksiyon ortaya çıkar ve daha kuvvetli yükseltgen olan daha zayıf yükseltgen olanın indirgenmiş biçimini yükseltger. Örneğin, $E_A > E_B$ ise, B_{red} , A_{ox} tarafından yükseltgenir. Bunun sonucunda $[A_{\text{ox}}]$ ve buna bağlı olarak E_A azalır. Buna karşılık E_B artar ve $[B_{\text{red}}]$ azalır. Böylece, reaksiyon $E_A = E_B$ oluncaya kadar sürer ve bu durumda dengeye ulaşılır. Buna göre,



$$\text{ve } \frac{([A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}])}{([A_{\text{ox}}][B_{\text{red}}])}_{\text{denge}} = K \quad (13.85)$$

olmak üzere denge durumunda,

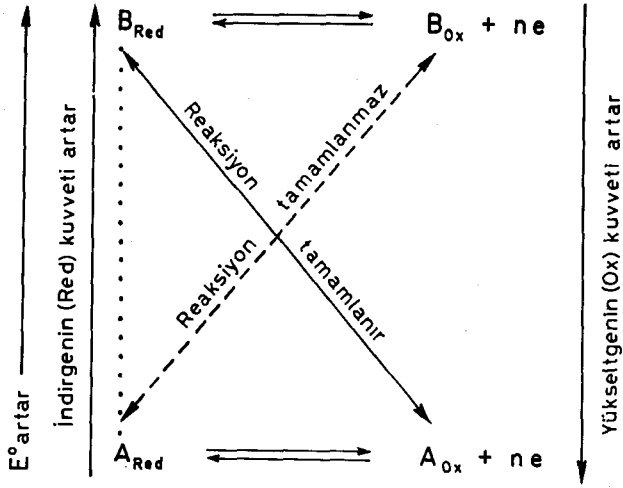
$$E_A^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} = E_B^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \frac{[B_{\text{ox}}]}{[B_{\text{red}}]} \quad (13.86)$$

$$E_A^\circ - E_B^\circ = \frac{0,05916}{n} \log \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}]}{[A_{\text{ox}}][B_{\text{red}}]} = \frac{0,05916}{n} \log K \quad (13.87)$$

olur ve denge sabiti,

$$K = 10^{n(E_A^\circ - E_B^\circ) / 0,05916} \quad (13.88)$$

olarak bulunur. Böylece, denge sabiti standart elektrot gerilimleri yardımıyla hesaplanabilir. Ayrıca, denge sabiti kullanılarak yükseltgen ve indirgenin başlangıç konsantrasyonları bilindiğinde dengedeki sistemin bileşimi bulunabilir. Reaksiyonun yürüyüşü ve dengenin konumu (Şekil - 101) de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil - 101 : Standart elektrot gerilimlerine göre redoks reaksiyonlarının yürüyüşü. (Blaedel ve Meloche, 410).

Bir pil $E_{\text{pil}} = 0$ oluncaya kadar çalışır. Bu durumda dengeye ulaşılmıştır. Bir elektron aktarım reaksiyonunda dengeye ulaşıldığında 25°C için,

$$E_{\text{pil}} = 0 = E^\circ_{\text{pil}} - \frac{0,05916}{n} \log K \quad (13.89)$$

veya,

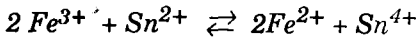
$$E^\circ_{\text{pil}} = \frac{0,05916}{n} \log K \quad (13.90)$$

yazılabilir. Buna göre, pil reaksiyonunun denge sabiti,

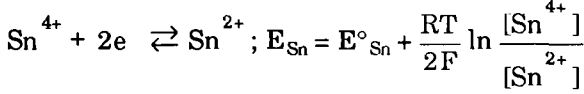
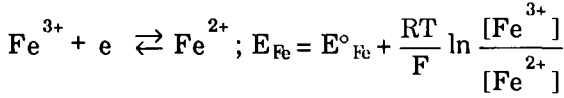
$$\log K = \frac{n E^\circ_{\text{pil}}}{0,05916} \quad (13.91)$$

olur.

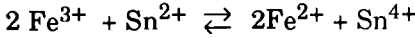
ÖRNEK : Aşağıdaki reaksiyonun 25°C deki denge sabitini bulunuz:



Çözüm : Göz önüne alınacak yarımlar ve gerilimleri,



dir. Bu iki sistem birlikte olduklarında,



reaksiyonu olur ve dengeye varıldığında $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Sn}}$ dir. Buna göre,

$$E^{\circ}_{\text{Fe}} - E^{\circ}_{\text{Sn}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

olur.

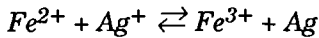
$$\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} \right)_{\text{denge}} = K$$

olarak alınıp on tabanına göre logaritmaya geçilirse,

$$\log K = \frac{(E^{\circ}_{\text{Fe}} - E^{\circ}_{\text{Sn}}) 2 F}{2,303 RT} = \frac{(0,771 - 0,150) 2}{0,0001983 \cdot 298,16} = 21,0$$

olur ve buradan $K = 10^{21}$ bulunur. denge sabitinin çok büyük oluşu $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ve $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ redoks sistemleri karıştırıldığı zaman Fe^{3+} ün pratik olarak bütünüyle Fe^{2+} ye indirgendiğini ve Sn^{2+} nin de Sn^{4+} e yükseltgendiğini gösterir. Buna göre bu reaksiyondan analitik kimyada yararlanılabilir.

ÖRNEK : Aşağıdaki reaksiyonun 25 °C deki denge sabitini bulunuz.



Çözüm : Pil gerilimi,

$$\begin{aligned} E_{\text{pil}} &= E^{\circ}_{\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Fe}} \\ &= (+ 0,799) - (+ 0,771) = + 0,028 \text{ V} \end{aligned}$$

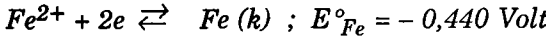
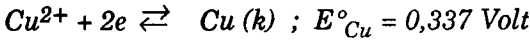
dur. Reaksiyon sırasında yalnız bir elektron aktarıldığından $n = 1$ alınarak denge sabiti,

$$\log K = \frac{n E^{\circ}_{\text{pil}}}{0,05916} = \frac{(1)(0,028)}{0,05916} = 0,473$$

$$K = 2,974$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Aşağıdaki yarıml reaksiyonlar veriliyor:



Bu bilgiler yardımıyla $\text{Fe}(k) + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}(k) + \text{Fe}^{2+}$ reaksiyonunda dengenin hangi yanın lehine olduğunu bulunuz.

Çözüm : Verilen reaksiyonunun denge sabiti,

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

dir. Yarıml reaksiyonların gerilimleri,

$$E_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}} + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{ve } E_{\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

dir. Denge durumunda $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Cu}}$ olur. Buna göre,

$$E^{\circ}_{\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{K}$$

$$= - \frac{0,05916}{2} \log K$$

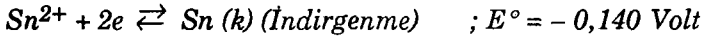
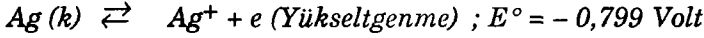
yazılabilir. Buradan,

$$\log K = \frac{-2 (E^\circ_{\text{Fe}} - E^\circ_{\text{Cu}})}{0,05916} = \frac{-2 (-0,440 - 0,337)}{0,05916} = 26,27$$

ve $K = 1,85 \cdot 10^{26}$

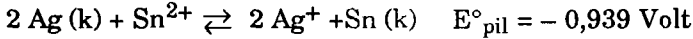
bulunur. Denge sabitinin çok büyük oluşu reaksiyonun kantitatif olarak sağa doğru yürüdüğünü gösterir.

ÖRNEK : Metalik gümüş Sn^{2+} yi indirgeyebilir mi? Yarımlar reaksiyonları:



dur. Sonucu tartışınız.

Çözüm : Elektronların eşitliğini sağlamak için birinci yarımlar reaksiyonunu her iki yanını 2 ile çarpıp ikinci yarımlar reaksiyonla taraf tarafa toplayalım. (Birinci reaksiyonunun gerilimi her iki yanını aynı sıyıyla çarpmakla değişmez).



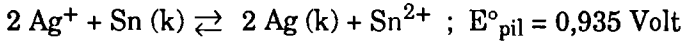
Oluşan redoks sisteminin gerilimi eksiştir. Bu nedenle metalik gümüş Sn^{2+} yi indirgeyemez. Buna karşılık, ters reaksiyonun olması olanaklıdır yani metalik kalay Ag^+ iyonunu indirger. Bu reaksiyon için $n = 2$ ve $E = -0,939$ voltur. $K = [\text{Ag}^+]^2 / [\text{Sn}^{2+}]$ olmak üzere,

$$-0,939 = \frac{0,05916}{2} \log K$$

$$\log K = \frac{-2 \cdot 0,939}{0,05916} = -31,74$$

ve $K = 1,8 \cdot 10^{-32}$

bulunur. Denge sabitinin çok küçük oluşu reaksiyonun yürümeyeceğini gösterir. Ters reaksiyon için,



tur. Bu reaksiyonun denge sabiti $K = [\text{Sn}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2$ olmak üzere,

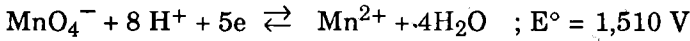
$$0,939 = \frac{0,05916}{2} \log K$$

$$\log K = \frac{2 \cdot 0,939}{0,05916} = 31,74$$

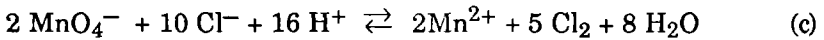
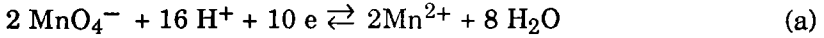
ve $K = 5,51 \cdot 10^{31}$

bulunur. K'nın bu değeri reaksiyonun olanaklı olduğunu gösterir.

ÖRNEK : Asidik çözeltide permanganatın klorür iyonlarını elementel kloraya yükseltgeyip yükseltgemeyeceğini inceleyiniz. Göz önüne alınacak yarım reaksiyonlar:



Çözüm : İki yarım reaksiyondaki elektron sayılarını eşitlemek için birinciyi 2 ve ikinciyi de 5 ile çarparak taraf tarafa toplayalım:



Yarım reaksiyonların gerilimleri,

$$E_{\text{Mn}} = E^\circ_{\text{Mn}} + \frac{0,05916}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2}$$

$$E_{\text{Cl}} = E^\circ_{\text{Cl}} + \frac{0,05916}{10} \log \frac{[\text{Cl}_2]^5}{[\text{Cl}^-]^{10}}$$

olur. Denge durumunda $E_{\text{Mn}} = E_{\text{Cl}}$ olduğundan

$$1,359 + 0,005916 \log \frac{[\text{Cl}_2]^5}{[\text{Cl}^-]^{10}} = 1,510 + 0,005916 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2}$$

yazılır. Buradan,

$$0,005916 \log \frac{[\text{Cl}_2]^5}{[\text{Cl}^-]^{10}} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2} = 1,510 - 1,359 = 0,151$$

$$\text{ve } \log \frac{[\text{Cl}_2]^5 [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{Cl}^-]^{10} [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}} = \frac{0,151}{0,005916} = 25,52$$

bulunur. Burada, sol taraftaki ifade toplam reaksiyon olan (c) nin denge sabitidir. Buna göre,

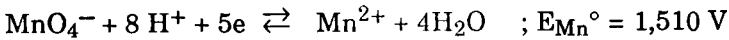
$$\log K = 25,52$$

$$\text{ve } K = 3,34 \cdot 10^{25}$$

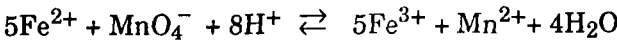
olur. Redoks dengesinin denge sabitinin bu ölçüde büyük oluşu, pratikçe ortamdaki bütün klorürün elementel kloru yükseltgeneceğini ve bütün permanganatın da Mn^{2+} ye indirgeneceğini gösterir.

ÖRNEK : 0,001 M KMnO_4 ve 0,010 M H_2SO_4 içeren bir çözeltiye tam eşdeğer miktarda (çözeltideki FeSO_4 konsantrasyonu 0,005 M olacak biçimde) katı FeSO_4 katılıyor. Bu redoks sisteminin denge durumundaki bileşimini ve gerilimini hesaplayınız. Katılan FeSO_4 ün çözeltinin hacmini değiştirmedeği ve H_2SO_4 ün bütünüyle iyonlaştığı varsayılacaktır.

Çözüm : Çözeltide ortaya çıkan iki yarımla reaksiyonu göz önüne alalım:



Başlangıçta ortamda Fe^{3+} ile Mn^{2+} yoktur. Bunun sonucu olarak E_{Fe} çok küçük ve E_{Mn} ise çok büyüktür. Reaksiyon Fe^{3+} ve Mn^{2+} nin oluşması ile yürüyerek dengeye ulaşır:



Denge durumunda $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Mn}}$ dır. Buna göre,

$$0,771 + \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = 1,510 + \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

yazılabilir ve buradan denge sabiti,

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = 10^{5(1,510 - 0,771)/0,05916} = 2,86 \cdot 10^{62}$$

olarak bulunur. Denge sabitinin çok büyük oluşu dengenin sağ yan lehine olduğunu gösterir. Buna göre, Fe^{2+} ve MnO_4^- arasındaki reaksiyon pratikçe kantitatifdir. Denge sabiti yardımıyla çözeltinin denge bileşimi hesaplanabilir. Denge durumunda $[\text{MnO}_4^-] = X$ mol/L olsun. Bu değer, denge sabitinin büyüklüğü nedeniyle MnO_4^- ün başlangıç konsantrasyonu olan 0,001 mol/L yanında ihmal edilebilir. Buna göre denge durumunda,

$$[\text{Mn}^{2+}] = 0,001 - X \cong 0,001 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5(0,001 - X) \cong 0,005 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{0,005}{5} - \frac{5(0,001 - X)}{5} \cong 5X \text{ mol/L}$$

↳ Reaksiyona giren Fe^{2+} konsantrasyonu

↳ Başlangıçtaki Fe^{2+} konsantrasyonu

ve
$$[\text{H}^+] = \frac{0,020}{8} - \frac{8(0,001 - X)}{8} \cong 0,012 \text{ mol/L}$$

↳ Reaksiyonda kullanılan H^+ konsantrasyonu

↳ Başlangıçta H_2SO_4 den oluşan H^+ konsantrasyonu

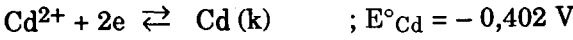
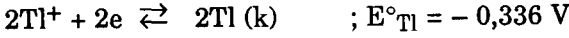
dir. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K = \frac{(0,005)^5 (0,001)}{(5X)^5 (0,012)^8} = 2,86 \cdot 10^{62}$$

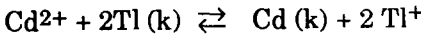
olur ve buradan $X = [\text{MnO}_4^-] = 1,42 \cdot 10^{-11}$ M bulunur. X in bu değerinin çok küçük oluşu 0,001 yanında ihmal edilebileceğini gösterir. X in bilinmesiyle denge durumu için çözeltinin gerilimi E_{Fe} veya E_{Mn} bağıntısından $E = 1,235$ V olarak bulunur.

ÖRNEK : 0,010 M CdSO₄ ve 0,0005 M Tl₂SO₄ içeren bir çözelti veriliyor. Bu çözeltiyeye metalik Tl batırılırsa, sistemin denge bileşimi ne olur?

Çözüm : Reaksiyonu, iki yarım reaksiyonun toplamı olarak düşünebiliriz:



Başlangıçta E_{Cd} yüksektir, çünkü sistemde metalik Cd yoktur. Reaksiyon, kadmiyumun metalik olarak açığa çıkışı ile birlikte yürür:



Denge durumunda E_{Cd} = E_{Tl} olur ve,

$$-0,402 + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cd}^{2+}] = -0,336 + \frac{0,05916}{2} \log [\text{Tl}^+]^2$$

$$\log \frac{[\text{Tl}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{2}{0,05916} (0,336 - 0,402) = -2,23$$

$$K = \frac{[\text{Tl}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}]} = 5,87 \cdot 10^{-3}$$

bulunur. Denge sabiti yardımıyla sistemin bileşimini bulabiliriz. Çözeltinin litresinden çöken metalik Cd, X mol ise,

$$[\text{Cd}^{2+}] = (0,010 - X) \text{ mol/L}$$

↳ Başlangıçtaki Cd²⁺ konsantrasyonu
↳ Metale indirgenen Cd²⁺ konsantrasyonu

$$[\text{Tl}^+] = (0,0010 + 2X) \text{ mol/L}$$

↳ Başlangıçtaki Tl⁺ konsantrasyonu
↳ Reaksiyonda oluşan Tl⁺ konsantrasyonu

Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K = \frac{(0,0010 + 2X)^2}{0,010 - X} = 5,87 \cdot 10^{-3}$$

olur ve buradan $X = [Cd^{2+}] = 0,00333$ M bulunur. Buna göre denge bileşimi,

$$[Cd^{2+}] = 0,010 - X = 0,010 - 0,00333 = 0,00667 \text{ mol/L}$$

$$[Ti^+] = 0,0010 + 2X = 0,0010 + 2(0,00333) = 0,00766 \text{ mol/L}$$

ve $[SO_4^{2-}] = 0,0105 \text{ mol/L}$

bulunur. Çözeltinin bir litresinden çöken metalik Cd, $X = 0,00333$ mol dür. Denge gerilimi $[Ti^+]$ veya $[Cd^{2+}]$ yardımıyla birbirine eşit olan E_{Ti} veya E_{Cd} dan bulunur:

$$(E_{Ti})_{denge} = -0,336 + 0,05916 \log(0,0766) = -0,461 \text{ V}$$

Konsantrasyonlar yerine aktiflikleri alarak denge bileşimini hesaplayalım. Çözeltide denge durumundaki iyonik kuvvet,

$$I = \frac{1}{2} = (0,00667 \cdot 2^2 + 0,00766 \cdot 1^2 + 0,0105 \cdot 2^2) = 0,0382 \text{ mol/L}$$

dir. Bu iyonik kuvvet için aktiflik katsayıları $f_{Cd^{2+}} = 0,51$ ve $f_{Ti^+} = 0,82$ bulunur. Buna göre,

$$\frac{[(0,82)(0,0010 + 2Y)]^2}{(0,51)(0,010 - Y)} = 5,87 \cdot 10^{-3}$$

olur ve buradan $Y = 0,00252$ M olarak bulunur. Bu durumda denge konsantrasyonları,

$$[Cd^{2+}] = 0,010 - 0,00252 = 0,00748 \text{ mol/L}$$

$$[Ti^+] = 0,0010 + 2(0,00252) = 0,00604 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0,0105 \text{ mol/L}$$

olur.

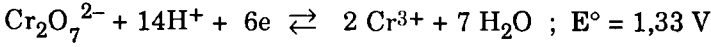
ÖRNEK : $0,00133$ M $K_2Cr_2O_7$, $0,00133$ M $CrCl_3$ ve $1,00$ M HCl içeren bir çözelti veriliyor. $E^\circ = 1,33$ volt olduğuna göre.,

(a) Bu redoks sisteminin denge gerilimini hesaplayınız.

(b) Bu sistemin gerilimini ortamın pH'ına bağlı olarak veren formülü çıkartınız.

(c) Bu sistemde yalnız iyodürün, iyodür ile bromürün ve iyodür, bromür ve klorürün birlikte elementel duruma yükseltgenebilmesi için ortamın pH'ı hangi değerleri almalıdır?

Çözüm : (a) Göz önüne alınan redoks dengesi,



dur. Denge durumundaki gerilim,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1,33 + \frac{0,05916}{6} \log \frac{(0,00133) (1,00)^{14}}{(0,00133)^2} = 1,36 \text{ V} \end{aligned}$$

bulunur.

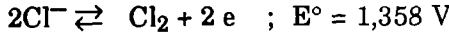
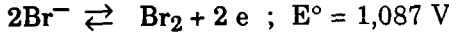
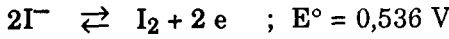
(b) Denge gerilimini veren ifadeyi pH'a göre düzenlersek,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= E^\circ + \frac{0,05916}{6} \log [\text{H}^+]^{14} + \frac{0,05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1,33 + 0,138 \log [\text{H}^+] + \frac{0,05916}{6} \log \frac{(0,00133)}{(0,00133)^2} \\ &= 1,33 - 0,138 \text{ pH} + 0,028 = 1,358 - 0,138 \text{ pH} \end{aligned}$$

ve $E = 1,358 - 0,138 \text{ pH}$

bulunur.

(c) İyodür, bromür ve klorürün yükseltgenme gerilimleri,



dur. Bu iyonlardan herhangi birinin elementel duruma yükseltgenmesi için redoks sisteminin gerilimi bu iyonun yükseltgenme gerilimine eşit olmalıdır. Yukardaki bağıntıyı pH a göre yazarsak,

$$pH = \frac{1,358 - E}{0,138}$$

olur. Buna göre:

1°) Yalnız iyodürün yükseltgenmesi için,

$$pH = \frac{1,358 - 0,536}{0,138} = 5,96$$

olmalıdır.

2°) İyodür ve bromürün birlikte yükseltgenmesi için,

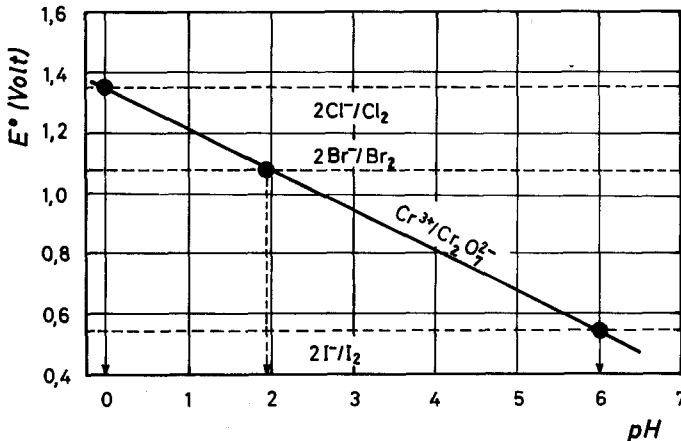
$$pH = \frac{1,358 - 1,087}{0,138} = 1,96$$

olmalıdır.

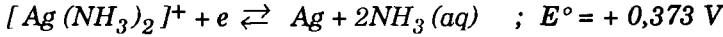
3°) İyodür, bromür ve klorürün birlikte yükseltgenmesi için,

$$pH = \frac{1,358 - 1,538}{0,138} = 0$$

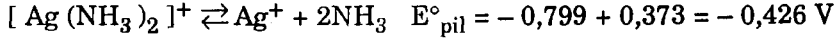
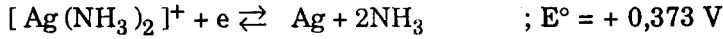
olmalıdır.



ÖRNEK : Aşağıdaki bilgiler yardımıyla $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleksinin disosiyasyon sabitini bulunuz:



Çözüm : Pil reaksiyonu kompleksin disosiyasyon reaksiyonu olan pili oluşturalım:



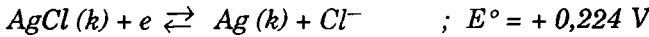
Buna göre, disosiyasyon sabiti,

$$\log K = \frac{n E^\circ_{pil}}{0,05916} = \frac{- 0,426}{0,05916} = - 7,20$$

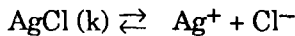
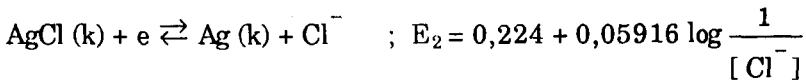
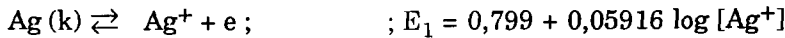
$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

bulunur.

ÖRNEK : Aşağıdaki bilgilerden yararlanarak $AgCl$ nin çözünürlük çarpımını bulunuz:



Çözüm : Yarım reaksiyonların gerilimlerini yazalım:



Denge durumunda $E_1 = E_2$ olur. Yukardaki değerleri bu eşitlikte yerine koyarsak,

$$0,799 + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] = 0,224 + 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

olur ve buradan

$$\log K = \log [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = \frac{0,224 - 0,799}{0,05916} = - 9,72$$

bulunur. Buna göre çözünürlük çarpımı

$$K = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,9 \cdot 10^{-10}$$

olarak bulunur.

Aynı sonuç (13.75) den,

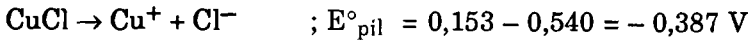
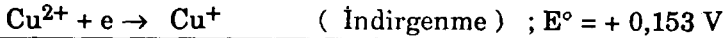
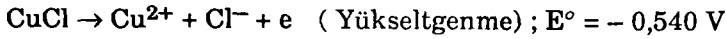
$$K = 10^{n(E^{\circ}_A - E^{\circ}_B) / 0,05916} = 10^{1(0,224 - 0,799) / 0,05916} = 1,9 \cdot 10^{-10}$$

olarak bulunur.

ÖRNEK : Aşağıdaki bilgiler yardımıyla CuCl nin çözünürlük çarpımını bulunuz:



Çözüm : Pil reaksiyonu CuCl nin iyonlaşma denklemi olan hipotetik bir elektrokimyasal pil için,



yazılabilir. Buna göre,

$$\log K_s = \frac{n E^{\circ}_{\text{pil}}}{0,05916} = \frac{(1)(- 0,387)}{0,05916} = - 6,54$$

$$K_s = 2,87 \cdot 10^{-7}$$

bulunur.

13.6. REFERANS ELEKTROTLAR

Hidrojen elektrot

Hidrojen metalik bir faz oluşturmamakla birlikte hidrojen gazı ile temasta olan platin yüzeyinde hidrojenle metalik bir alaşım oluşur. Bu nedenle, hidrojen gazı ile temasta bulunan platin, hidrojen metali gibi davranarak çözeltiye karşı hidrojene ilişkin gerilimi kazanır. Platinin kendisinden kaynaklanan gerilim bu metalin elektropozitifliğinin çok zayıf olması nedeniyle ihmal edilebilir.

Hidrojen elektrot, üzeri platin süngerini ile kaplanmış ve asit çözeltisine batırılmış bir platin tel veya levhanın hidrojen gazı ile doyurulmasıyla elde edilir. Hidrojen elektrot için elektrot reaksiyonu,



dır. Elektrot gerilimi ise,

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} = \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \quad (13.93)$$

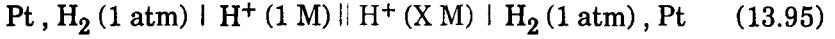
olur. 25 °C de 1 M asit çözeltisine ($[H^+] = 1 M$) batırılmış bir platin çubuğun kısmi basıncı 1 atm ($p_{H_2} = 1 atm$) olan hidrojen gazı ile doyurulması sonucu oluşan elektroda *standart hidrojen elektrot* adı verilir ve bu elektrot için $E^\circ = 0,000 V$ olarak alınır. Öteki elektrotların gerilimleri standart hidrojen elektrot ile kıyaslanarak saptanır.

Hidrojen elektrot için $E^\circ = 0,000 V$ ve $p_{H_2} = 1 atm$ olduğundan (13.93) bağıntısı,

$$E = \frac{0,05916}{2} = \log [H^+]^2 = -0,05916 pH \quad (13.94)$$

biçimini alır. Buna göre, örneğin $pH = 7$ için hidrojen elektrodun gerilimi $E = (-0,05916) \cdot 7 = -0,4141 V$ dur.

Potansiyometrik pH ölçümünde pH elektrodu olarak bir hidrojen elektrot ve referans elektrot olarak da bir standart hidrojen elektrot alınabilir. Bu durumda oluşan pil,

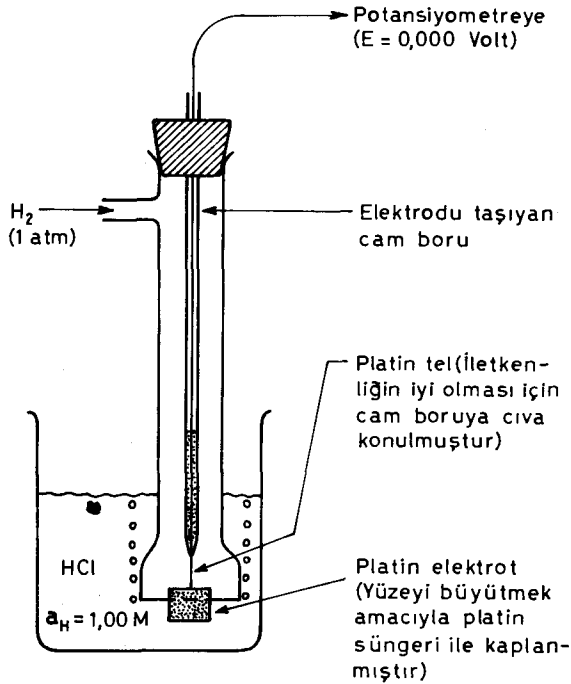


dir. İki elektrot arasındaki gerilim farkı, yani E_{pil} çözeltinin pH'ına bağlıdır. Buna göre, 25 °C de,

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{pil}}}{0,05916} \quad (13.96)$$

olur.

Hidrojen elektrotta kullanılan hidrojen çinko üzerine sülfat asidi etkisiyle elde edildiğinde sırasıyla gümüş nitrat, sodyum hidroksit ve sülfat asidi çözeltilerinden geçirilerek saflaştırılır. Hidrojen bombası kullanıldığında yıkamaya gerek yoktur. Buna karşılık oksijen artıklarının giderilmesi gereklidir. Gerilimin hesaplanmasında kullanılan p_{H_2} kuru hidrojenin kısmi basıncıdır ve atmosfer basıncından suyun o sıcaklıktaki buhar basıncı çıkartılarak bulunur. Bununla birlikte, 25 °C de 1 atm basınç altında çalışıldığında hidrojenin kısmi basıncında yapılan 10 mm



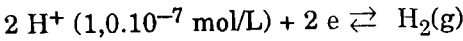
Şekil - 102 : Hildebrand tipi standart hidrojen elektrot. (Blaedel ve Meloche, 418).

Hg lik bir hata pH üzerinde 0,053 birimlik bir hataya neden olur. Bu hata sıcaklık ölçümünde yapılan 7 °C lik bir hataya karşılıktır. Buna göre, adi ölçümlerde bu iki büyüklüğün çok büyük duyarlılıkla ölçülmesine gerek yoktur.

Hidrojen elektrot temel standart elektrottur. Çalışma ilkesi kuiramsal olarak basit olmakla birlikte pH ölçümlerinde ender olarak kullanılır. Kullanım açısından uygun olmadığı gibi belirli sınırlamaları da vardır. Platin levha veya telin üzeri platin süngeri ile kaplanmış olmakla birlikte elektrotta dengenin kurulması uzun sürer. Özellikle bazik çözeltilerde uzun süre hidrojen gazı geçirilmesi gereklidir. Platinin yüzeyinde adsorplanan protein ve başka maddeler hatalı sonuçlara neden olur. Platinin yüzeyi arsenik veya kükürt içeren maddelerin eserleri tarafından zehirlenir. Oda sıcaklığında hidrojen ile reaksiyona girmeyen yükseltgenler platin süngeri ile kaplı elektrot yüzeyinin katalitik etkisi sonucu hidrojeni yükseltgerler. Bu tür yükseltgenler arasında Cu(II), Ag(I), Fe(III) ve Cr(VI) sayılabilir. Yükseltgenme sonucunda çözeltide pH düşmesi ortaya çıkar ve indirgenen metaller elektrot üzerinde birikirler. Cr(II) ve Ti(III) gibi kuvvetli indirgenler de hidrojen elektrot ile pH ölçümünü etkilerler.

ÖRNEK : Aşağıdaki hidrojen elektrodun gerilimini hesaplayınız:
Pt, H₂ (1 atm) / H₂O .

Çözüm : Saf su için 25 °C de [H⁺] = 1,0 . 10⁻⁷ mol/L olduğundan elektrot reaksiyonu,



dır. Nernst denklemine göre elektrot gerilimi,

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

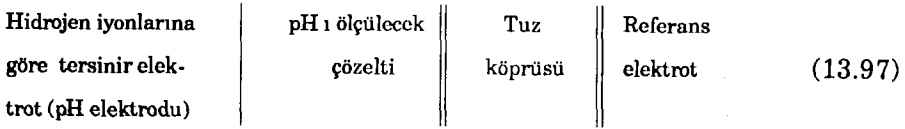
olarak verilir. Burada, E° = 0,000 V ; [H⁺] ≈ 1,0 . 10⁻⁷ mol/L ve p_{H₂} = 1 atm alınarak elektrot gerilimi,

$$E = 0,000 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{(1,0 \cdot 10^{-7})^2}{1} = -0,414 \text{ V}$$

bulunur.

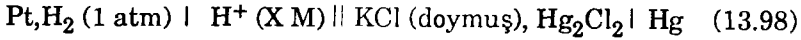
Potansiyometrik pH ölçümünün ilkesi

Potansiyometrik yöntem ile bir çözeltinin pH'ının ölçülmesi için hidrojen iyonlarına göre tersinir olan bir elektrot (pH elektrodu) yapıлып bu elektrot bir tuz köprüsü ile bir referans elektrot ile birleştirilir ve oluşan pilin gerilimi ölçülür. Referans elektrodun gerilimi bilindiğinden pil geriliminden pH elektrodunun gerilimi ve buradan da pH hesaplanır. pH ölçümü için oluşturulan pilin genel şeması,

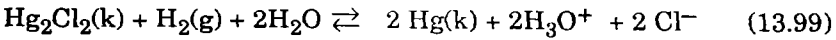


biçimindedir. Uygulamada referans elektrot olarak genellikle kalomel elektrot kullanılır. pH elektrodu olarak hidrojen elektrot, kinhidron elektrot, cam elektrot ve antimon elektrot kullanılır.

Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot ve pH elektrodu olarak da hidrojen elektrot alındığında oluşan pil,



dir. Pil reaksiyonu,



ve pilin gerilimi de,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{kal}} - E_{\text{H}} = 0,244 - E_{\text{H}}^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (13.100)$$

olur. Burada $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ve $E_{\text{H}}^\circ = 0,00 \text{ V}$ alınarak,

$$E_{\text{pil}} = 0,244 - 0,05916 \log [\text{H}^+] = 0,244 + (0,0591) \text{ pH} \quad (13.101)$$

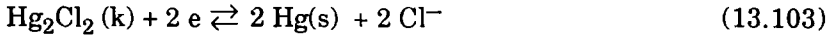
ve

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{pil}} - 0,244}{0,05916} \quad (13.102)$$

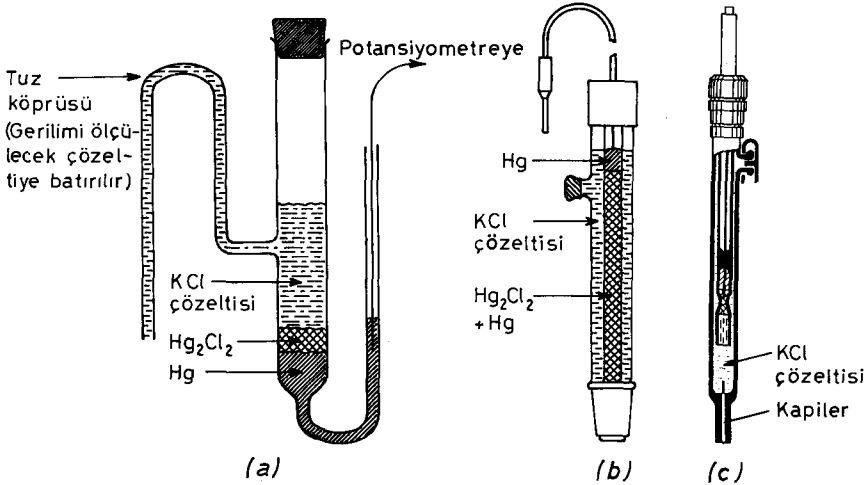
bulunur. Buna göre, çözeltinin pH ı E_{pil} ile doğrusal olarak ilişkilidir.

Kalomel elektrot

En yaygın olarak kullanılan referans elektrot *kalomel elektrot*'tur. Metalik cıva ile temasta bulunan Hg_2Cl_2 (kalomel) süspansiyonu üzerinde belirli konsantrasyonda KCl çözeltisi vardır. Elektrot reaksiyonu,



dir. KCl çözeltisi genel olarak 0,1 M, 1,0 M veya doymuş olabilir. Genel olarak, buharlaşma kayıpları nedeniyle KCl konsantrasyonun değişmemesi için doymuş KCl çözeltisi kullanılır ve bu tür elektrotlara *doymuş kalomel elektrot* adı verilir. Kalomel elektrodun yapısı (Şekil - 103) de gösterilmiştir.



Şekil - 103 : Çeşitli tipte kalomel elektrotlar

Kalomel elektrodun elektrot geriliminin KCl konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi aşağıda verilmiştir:

$$0,1 \text{ M KCl} \quad : \quad E^\circ = 0,3365 - 0,00006 (25 - t) \quad \text{Volt} \quad (13.104)$$

$$1,0 \text{ M KCl} \quad : \quad E^\circ = 0,2828 - 0,00024 (25 - t) \quad \text{Volt} \quad (13.105)$$

$$\text{Doymuş KCl} \quad : \quad E^\circ = 0,2438 - 0,00065 (25 - t) \quad \text{Volt} \quad (13.106)$$

ÇİZELGE - 66

Kalomel elektrotların 0 - 50 °C arasındaki gerilimleri

(Lurie, 271 - 272)

$$E_{0,1SKE} = 0,3365 - 0,00006 (25 - t) \text{ V}$$

$$E_{SKE} = 0,2828 - 0,00024 (25 - t) \text{ V}$$

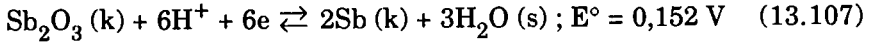
$$E_{Doy.KE} = 0,2438 - 0,00065 (25 - t) \text{ V}$$

| Sıcaklık (°C) | Gerilim (Volt) | | | Sıcaklık (°C) | Gerilim (Volt) | | |
|------------------|----------------|-----------|--------------|------------------|----------------|-----------|--------------|
| | $E_{0,1 SKE}$ | E_{SKE} | $E_{Doy.KE}$ | | $E_{0,1 SKE}$ | E_{SKE} | $E_{Doy.KE}$ |
| 0 | 0,3380 | 0,2888 | 0,2601 | 26 | 0,3364 | 0,2826 | 0,2431 |
| 1 | 0,3379 | 0,2886 | 0,2594 | 27 | 0,3364 | 0,2823 | 0,2425 |
| 2 | 0,3379 | 0,2883 | 0,2588 | 28 | 0,3363 | 0,2821 | 0,2418 |
| 3 | 0,3378 | 0,2881 | 0,2581 | 29 | 0,3363 | 0,2818 | 0,2412 |
| 4 | 0,3378 | 0,2878 | 0,2575 | 30 | 0,3362 | 0,2816 | 0,2405 |
| 5 | 0,3377 | 0,2876 | 0,2568 | 31 | 0,3361 | 0,2814 | 0,2399 |
| 6 | 0,3376 | 0,2874 | 0,2562 | 32 | 0,3361 | 0,2811 | 0,2393 |
| 7 | 0,3376 | 0,2871 | 0,2555 | 33 | 0,3360 | 0,2809 | 0,2386 |
| 8 | 0,3375 | 0,2869 | 0,2549 | 34 | 0,3360 | 0,2806 | 0,2379 |
| 9 | 0,3375 | 0,2866 | 0,2542 | 35 | 0,3359 | 0,2804 | 0,2373 |
| 10 | 0,3374 | 0,2864 | 0,2536 | 36 | 0,3358 | 0,2802 | 0,2366 |
| 11 | 0,3373 | 0,2862 | 0,2529 | 37 | 0,3358 | 0,2799 | 0,2360 |
| 12 | 0,3373 | 0,2859 | 0,2523 | 38 | 0,3357 | 0,2797 | 0,2353 |
| 13 | 0,3372 | 0,2857 | 0,2516 | 39 | 0,3357 | 0,2794 | 0,2347 |
| 14 | 0,3372 | 0,2854 | 0,2510 | 40 | 0,3356 | 0,2792 | 0,2340 |
| 15 | 0,3371 | 0,2852 | 0,2503 | 41 | 0,3355 | 0,2790 | 0,2334 |
| 16 | 0,3370 | 0,2850 | 0,2497 | 42 | 0,3355 | 0,2787 | 0,2327 |
| 17 | 0,3370 | 0,2847 | 0,2490 | 43 | 0,3354 | 0,2785 | 0,2321 |
| 18 | 0,3369 | 0,2845 | 0,2483 | 44 | 0,3354 | 0,2782 | 0,2314 |
| 19 | 0,3369 | 0,2842 | 0,2477 | 45 | 0,3353 | 0,2780 | 0,2308 |
| 20 | 0,3368 | 0,2840 | 0,2471 | 46 | 0,3352 | 0,2778 | 0,2301 |
| 21 | 0,3367 | 0,2838 | 0,2464 | 47 | 0,3352 | 0,2775 | 0,2295 |
| 22 | 0,3367 | 0,2835 | 0,2458 | 48 | 0,3351 | 0,2773 | 0,2288 |
| 23 | 0,3366 | 0,2833 | 0,2451 | 49 | 0,3351 | 0,2770 | 0,2282 |
| 24 | 0,3366 | 0,2830 | 0,2445 | 50 | 0,3350 | 0,2768 | 0,2275 |
| 25 | 0,3365 | 0,2828 | 0,2438 | | | | |

13.7. İNDİKATÖR ELEKTROTLAR

Antimon elektrot

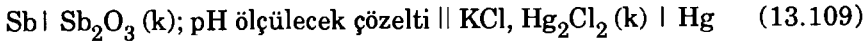
Antimon elektrot pH elektrotları arasında en basit olanıdır. Üzeri Sb_2O_3 ile kaplanmış bir antimon çubuk olup çözeltiye doğrudan batırılır. Elektrot reaksiyonu,



dur ve elektrot gerilimi çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlıdır:

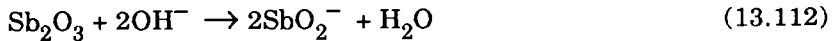
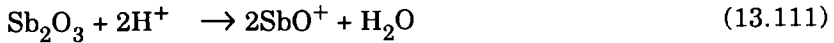
$$E = E^\circ + 0,05916 \log [H^+] = E^\circ - 0,05916 \text{ pH} \quad (13.108)$$

Antimon elektrodun bir standart elektrot ile birleştirilmesiyle oluşan pilin gerilimi ölçülerek çözeltinin pH ı bulunur. Örneğin,



$$E_{\text{pil}} = E_{\text{ref}} - E_{Sb} = E_{\text{ref}} - E^\circ_{Sb} + 0,05916 \text{ pH} \quad (13.110)$$

Antimon elektrot pH = 2 – 7 arasında $\pm 0,01$ pH hata ile çalışır. Kuvvetli asidik veya bazik çözeltilerde,



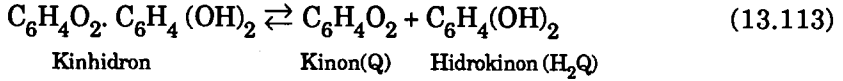
reaksiyonları ortaya çıkar ve elektrot yüzeyindeki Sb_2O_3 çözünür.

Antimon elektrot tam olarak tersinir değildir. Bu nedenle önce pH ları belirli olan çözeltiler kullanılarak pH = f (Volt) eğrisi çizilir. Bundan sonra çözeltinin gerilimi ölçülüp kalibrasyon eğrisinden pH okunur.

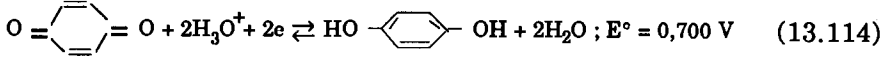
Kinhidron elektrot

Çok kullanışlı bir elektrot olan kinhidron elektrot ilk kez 1921 de Biilman tarafından pH ölçülmesinde kullanılmıştır. Kinhidron elektrot yükseltgen ve asit (pH < 8) çözeltilerde kullanılır.

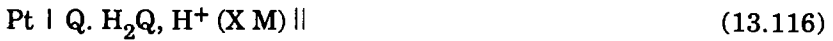
Suda az çözünen bir madde olan kinhidron, kinon (Q) ile hidrokinonun (H_2Q) eşit moleküllü bir katılma bileşimidir. Sulu çözeltisi bu iki maddenin eşit moleküllü karışımı olarak davranır:



Kinon ile hidrokinon tersinir bir redoks sistemi oluştururlar:



Bu sisteme platin veya altın gibi bir inert metal batırıldığında bir redoks elektrodu oluşur:



Oluşan bu elektrodun elektrot gerilimi,

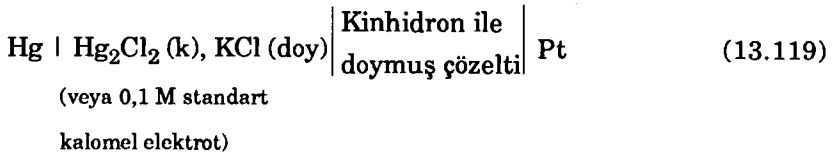
$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Q}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Q}]} \quad (13.117)$$

dur. Sulu çözeltide daima $[\text{Q}] = [\text{H}_2\text{Q}]$ olduğundan,

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E^\circ + 0,05916 \log [\text{H}^+] \\ &= E^\circ - 0,05916 \text{ pH} \end{aligned} \quad (13.118)$$

bulunur. Buna göre, doymuş kinhidron çözeltisi alındığında elektrot gerilimi $[\text{H}^+]$ nın veya pH ın bir fonksiyonu olur ve bu özellikten yararlanılarak pH ölçümü yapılabilir.

Kinhidron elektrot ile pH ölçümünde aşağıdaki gibi bir pilden yararlanılır:



$$E_{\text{pil}} = E_{\text{Q}} - E_{\text{ref}} = E^\circ_{\text{Q}} - 0,05916 \text{ pH} - E_{\text{ref}} \quad (13.120)$$

Çözeltinin pH değeri de,

$$\text{pH} = \frac{E^\circ_{\text{Q}} - E_{\text{ref}} - E_{\text{pil}}}{0,05916} \quad (13.121)$$

bağıntısından hesaplanır. Kinhidron elektroda ilişkin standart E°_Q , elektrot gerilimi sıcaklığa bağlı olarak değişir. Standart elektrot gerilimi 0 - 50 ° C arasında,

$$E^{\circ}_Q = 0,7175 - 0,00074.t \text{ Volt} \quad (13.122)$$

bağıntısından hesaplanır. 0 °C de $E^{\circ} = 0,7175 \text{ V}$; 20 °C de $E^{\circ} = 0,7027 \text{ V}$; 25 °C de $0,6990 \text{ V}$ ve 50 °C de $E^{\circ} = 0,6805 \text{ V}$ dur.

pH = 7 dolayında $E_{\text{pil}} = 0$ olur. Kinhidron elektrot kalomel elektroda göre pH < 7,1 de (+) ve pH > 7,1 de (-) olur. Potansiyometrik titrasyon arasında pH = 7,1 de elektrot bağlantıları değiştirilmelidir. pH ölçme işlemi için çözelti doğrudan kinhidron ile doyurulur ve bir platin elektrot batırılır. Oluşan kinhidron elektrot bir kalomel elektrot ile birleştirilerek pil oluşturulur.

pH > 8 - 9 durumunda hidrokinon zayıf bir asit ($pK_a = 10$) olduğundan hidrokinon iyonu ($C_6H_4O_2^{2-}$) oluşumu nedeniyle çözeltideki $[H_2Q] = [Q]$ eşitliği ve dolayısıyla gerilim ile $[H^+]$ arasındaki ilişki bozulur. Buna *alkali hatası* adı verilir. Ayrıca hidrokinon özellikle bazik ortamda hava oksijeni tarafından kinona yükseltgendiğinden elektrot birkaç günde bir yeniden ve taze olarak hazırlanmalıdır. Kinhidron ile doyurulmuş bir çözeltiye nötral tuz katıldığında iyonik kuvvet ve buna bağlı olarak aktiflik katsayıları değiştiğinden elektrot gerilimi de değişir. Bu olaya *tuz etkisi* adı verilir. $I < 0,01$ durumunda tuz etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Hidrokinon, borik asit ve borat içeren çözeltilerde bunlarla kuvvetli kompleksler oluşturur ve bu da hatalara neden olur. Elektrodun hazırlanmasında kullanılan hidrokinonun çok saf olması gereklidir.*

* 100 g demir amonyum sapı 65 °C de 300 mL suda çözülür. Bu çözelti 25 g hidrokinonun 300 mL sudaki buzla soğutulmuş çözeltisine katılır. İnce iğneler biçiminde çözüldükten ayrılan kinhidron süzülür ve damıtık suda çözülüp yeniden kristallendirilir. Ürün birkaç kez yıkanır ve sonunda 15 g dolayında saf kinhidron elde edilir.

ÇİZELGE - 67

Standart kinhidron elektrodun 0 - 50 °C arasındaki elektrot gerilimi

(Lurie, 270 - 271)

$$E^{\circ} = 0,7175 - 0,00074.t \text{ Volt}$$

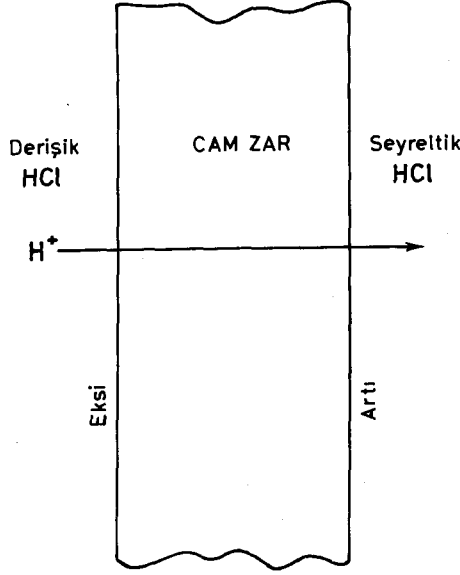
| Sıcaklık (°C) | E°_Q (Volt) | Sıcaklık (°C) | E°_Q (Volt) | Sıcaklık (°C) | E°_Q (Volt) |
|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| 0 | 0,7175 | 18 | 0,7042 | 35 | 0,6916 |
| 1 | 0,7168 | 19 | 0,7034 | 36 | 0,6909 |
| 2 | 0,7160 | 20 | 0,7027 | 37 | 0,6901 |
| 3 | 0,7153 | 21 | 0,7020 | 38 | 0,6894 |
| 4 | 0,7145 | 22 | 0,7012 | 39 | 0,6886 |
| 5 | 0,7138 | 23 | 0,7005 | 40 | 0,6879 |
| 6 | 0,7131 | 24 | 0,6997 | 41 | 0,6872 |
| 7 | 0,7123 | 25 | 0,6990 | 42 | 0,6864 |
| 8 | 0,7116 | 26 | 0,6983 | 43 | 0,6857 |
| 9 | 0,7108 | 27 | 0,6975 | 44 | 0,6849 |
| 10 | 0,7101 | 28 | 0,6968 | 45 | 0,6842 |
| 11 | 0,7094 | 29 | 0,6960 | 46 | 0,6835 |
| 12 | 0,7086 | 30 | 0,6953 | 47 | 0,6827 |
| 13 | 0,7079 | 31 | 0,6946 | 48 | 0,6820 |
| 14 | 0,7071 | 32 | 0,6938 | 49 | 0,6812 |
| 15 | 0,7064 | 33 | 0,6931 | 50 | 0,6805 |
| 16 | 0,7057 | 34 | 0,6923 | | |
| 17 | 0,7049 | | | | |

Cam elektrot

Cam elektrot daha önce tanımlanan redoks elektrotlarından farklı yapıdadır ve elektrot gerilimi farklı bir mekanizmadan kaynaklanır. Cam elektrot yalnız hidrojen iyonlarını seçimli biçimde geçiren, başka bir deyimle hidrojen iyonlarının serbestçe difüzyonuna izin veren fakat öteki anyon ve katyonların geçişine izin vermeyen bir cam zardır. Böyle bir zarın her iki yanına farklı pH larda iki çözelti konularsa H^+ iyonları derişik olarak buldukları yandan seyreltik olarak buldukları yana difüzyon ederler. Bunun sonucunda H^+ iyonu fazlası seyreltik yanda toplanır ve bu yan derişik yana göre artı bir yük kazanır. Bu da zar üzerinde bir gerilim farkının oluşmasına neden olur. Zar üzerinde oluşan gerilim farkı,

$$E = 0,05916 \log \frac{[H^+]_{\text{derişik}}}{[H^+]_{\text{seyreltik}}} \quad (13.123)$$

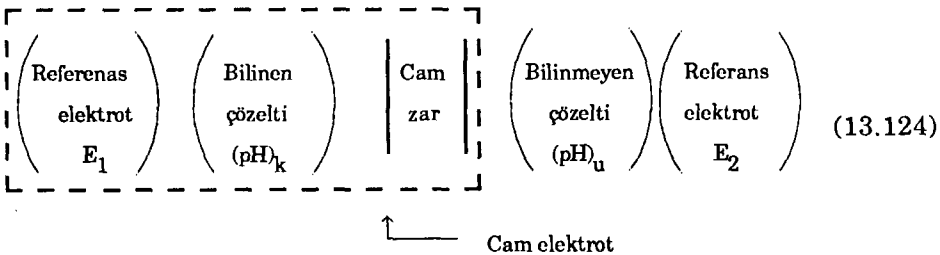
bağıntısı ile verilir.



Şekil - 104 : Bir cam zar üzerinde gerilim farkının oluşması. (Blaedel ve Moloche, 828).

Eğer cam zar H^+ iyonları dışındaki katyonlara da geçirgen olsaydı gerilim H^+ iyonları yanında öteki katyonların konsantrasyonlarına da bağımlı olurdu. Eğer cam zar anyonlara eşit oranda geçirgen olsaydı her iki yanın da elektriksel bakımdan nötral olması için anyonlar da H^+ iyonları ile birlikte difüzleneceklerdi ve bu nedenle bir gerilim ortaya çıkmayacaktı.

Yalnız H^+ iyonlarına geçirgen olan bir cam zar aşağıdaki gibi bir pil içinde kullanılırsa bilinmeyen çözeltinin pH değeri pilin geriliminden bulunabilir:



$$E_{pil} = E_1 + 0,05916 \log \frac{[H^+]_k}{[H^+]_u} - E_2 + E_j \quad (13.125)$$

$$E_{pil} = [E_1 - E_2 + E_j - 0,05916 (pH)_k] + 0,05916 (pH)_u \quad (13.126)$$

Burada E_j terimi yüzeylerarası gerilimler ile asimetri gerilimlerinin toplamına eşittir. Asimetri gerilimi, her iki yanında özdeş çözeltiler bulunan bir cam zar üzerinde camdaki gerilmeler nedeniyle ortaya çıkan gerilimdir. Verilen belirli bir sistem için (13.126) bağıntısındaki köşeli parantez içindeki terimlerin toplamı sabittir ve E' ile gösterilir. Bu durumda,

$$E_{pil} = E' + 0,05916 (pH)_u \quad (13.127)$$

olur ve burada E_{pil} gerilimi bilinmeyen çözeltilerin pH'ının doğrusal bir fonksiyonu olup pH'ın bir ölçümü olarak alınabilir.* Uygulamada, E' nin kuramsal olarak hesaplanması çok karmaşık olduğundan pH'ları kesinlikle bilinen tampon çözeltiler için E_{pil} gerilimi ölçülerek deneysel olarak bulunur.

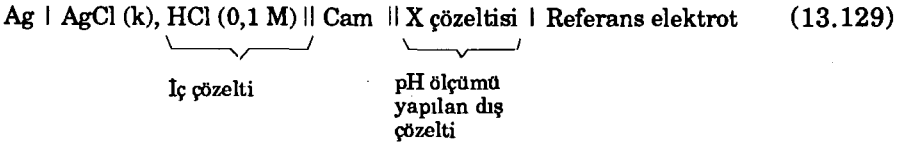
Cam elektrot ince camdan (0,02 - 0,002 mm kalınlıkta) yapılmış bir baloncuk biçimindedir. Baloncuk içinde pH değeri sabit bir çözelti ile bu çözeltilerin bir iyonuna göre tersinir olan bir referans elektrot bulunur. Baloncuk içindeki çözeltiler için *iç çözelti* ve elektroda da *iç referans elektrot* adı verilir. İç referans elektrot bir gümüş - AgCl veya kalomel elektrot olup bir HCl çözeltisine veya tamponlanmış bir klorür çözeltisine batırılmıştır.

* Yukardaki eşitliklerde molar konsantrasyonlar kullanıldığında yaklaşık sonuçlar elde edilir. Doğru sonuçların elde edilebilmesi için aktiflikler kullanılmalıdır. Bu durumda E_{pil} gerilimi pH yerine p_{a_H} in bir fonksiyonudur. Bu daha önce anlatılan bütün elektrotlar için geçerlidir. Potansiyometrik titrasyonlar için bu farklılığın önemi az olmakla birlikte pH ölçümlerinin duyarlılığı bakımından çok önemlidir.

Cam elektrodun elektrot gerilimi,

$$\begin{aligned} E_c &= E_c^\circ + 0,05916 \log a_{H^+} \\ &= E_c^\circ - 0,05916 \text{ pH} \end{aligned} \quad (13.128)$$

dır. Cam elektrot ile pH ölçümünde kullanılan pil,



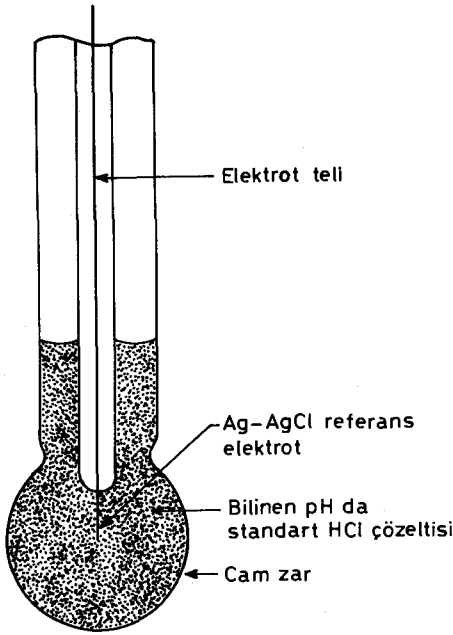
biçimindedir. Bu pil sisteminin tümünü içeren ve pH değeri ölçülecek çözeltiliye batırılarak kullanılan elektrotlara *kombine cam elektrot* adı verilir. (Şekil : 105 – 107). Akan çözeltilerde ölçüm yapabilen cam elektrotlar ve damla boyutundaki çözeltilerin pH larını ölçebilen mikroelektrotlar gibi çeşitli türleri de yapılmıştır.

Katılarda difüzyon yavaş olduğundan elektrodun kısa sürede dengeye ulaşabilmesi için cam zar ince olmalıdır. Ayrıca, cam bir yalıtkan olduğundan yüksek dirençlerden kaçınmak için de zarın ince olması gereklidir. Çok ince cam zarlar bile 100 megaohm dolayında direnç gösterirler ve pil geriliminin adi potansiyometrik yöntemler ile ölçülmesi olanaksızdır. Pil gerilimi vakum tüplü voltmetre veya bir elektrometre gibi ihmal edilebilir düzeyde akım çeken aletlerle ölçülmelidir.

Bir cam elektrodun pH_1 için gerilimi E_1 ve pH_2 için gerilimi E_2 ise birim pH başına cam elektrottaki gerilim değişimi,

$$\Delta E = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2} = 0,05916 \text{ Volt} \quad (13.130)$$

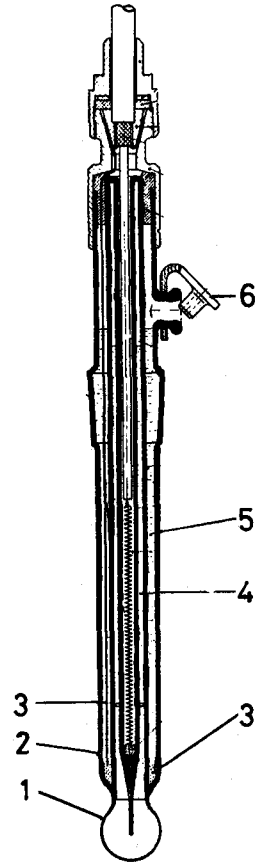
dur. Bununla birlikte, hiçbir cam elektrot bu değeri tam olarak göstermez. Buna *cam elektrot hatası* adı verilir.



Şekil - 105 : Kombine cam elektrodun şematik görünümü.



Şekil - 106 : Kombine cam elektrot: (1) cam zar ; (2) gözenekli diyafram ; (3) Ag/AgCl referans elektrot ; (4) iç tampon çözelti ; (5) doymuş KCl çözeltisi ; (6) KCl çözeltisi doldurma yeri.



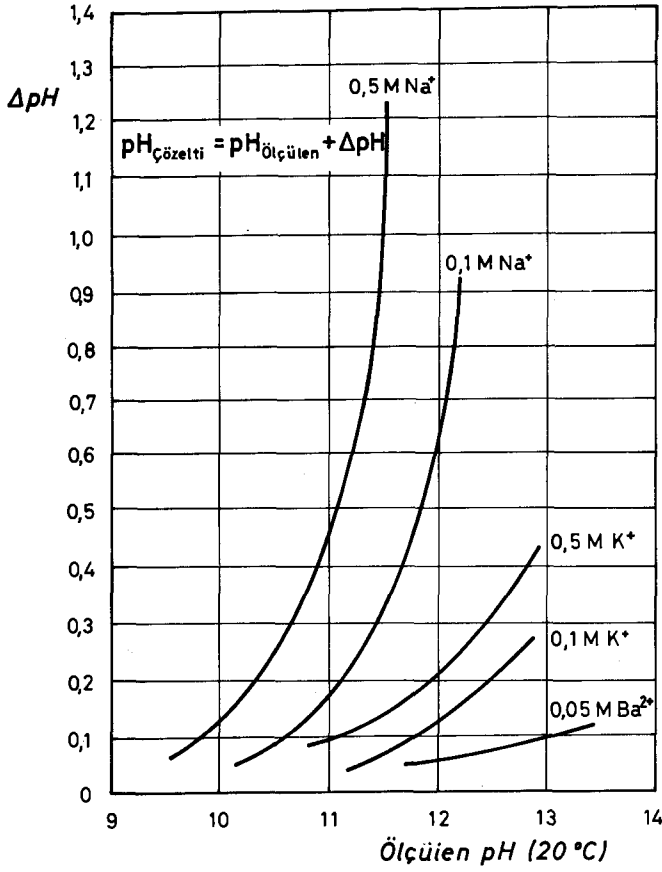
Şekil - 107 : Cam elektrot: (1) cam zar ; (2) iç tampon çözelti.

Asit hatası : Çok asitli çözeltilerde, yüksek oranda nötral tuz içeren çözeltilerde veya sudan başka çözücüleri büyük oranda içeren çözeltilerde suyun aktifliğinin birden küçük olmasından kaynaklanan cam elektrot hatasına *asit hatası* adı verilir. Bu hataya *su aktifliği hatası* adını vermek daha doğrudur.

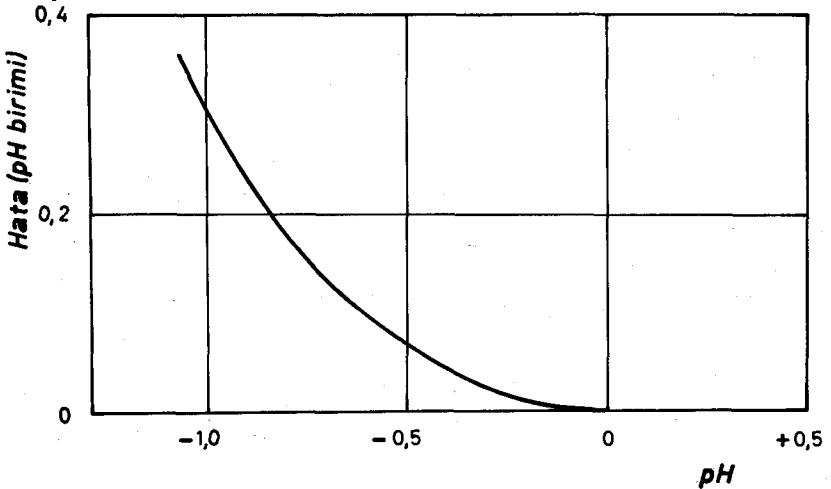
Alkali hatası : Cam elektrot ile yapılan ölçümlerde bazik çözeltilerde gerçek değerden daha düşük değerler bulunur. Bu hataya *alkali hatası* adı verilir ve asit hatasına oranla çok daha önemlidir.

Yüksek pH da H^+ iyonu konsantrasyonu çok düşüktür ve sodyum iyonu gibi öteki kationların difüzyonu önem kazanmaya başlar. Bu durumda elektrot gerilimi pH dışındaki başka değişkenlere de bağlı olmaya başlar ve gerilim ile pH arasındaki doğrusal ilişkiden sapmalar ortaya çıkar. Adi cam elektrotlar için pH > 10 da sapma önemsenecek düzeyde olmaya başlar. Bununla birlikte, hata pH = 12 – 13 dolaylarına kadar küçüktür ve düzeltilebilir. Genellikle ticari cam elektrotlarla birlikte düzeltme bilgileri de verilir. pH = 14 dolayına kadar olan ölçümlerde özel camlardan yapılmış elektrotlar kullanılabilir, fakat bunların dirençleri adi camlara oranla daha yüksektir. Genel olarak sodyum yerine lityum içeren camların kullanılması bu hatayı azaltır.

Benzer biçimde, zayıf tamponlanmış çözeltilerde de hatalı sonuçlar ortaya çıkar. Bunun nedeni, özellikle yumuşak camdan yapılmış elektrotlarda camın suda az miktarda çözünmesi sonucunda elektrot çevresinin bazik olmasıdır. Elektrotlar Pyrex camından yapılsa bile benzer hatalar ortaya çıkar. Burada asıl önemli olan camın çözünmesinden çok *nemlenme derecesi*'dir. Bu tür hatalar çözeltinin şiddetle karıştırılmasıyla önlenir. Camın çözünme veya nemlenmesinin kuru olarak bırakılmış veya uzun süre susuz çözeltilerde tutulmuş elektrotlarda ortaya çıkan hatalarla ilişkisi vardır. Kuru kalmış elektrotlar uzun süre suda tutulduklarında yeniden özelliklerini kazanırlar.



Şekil - 108 : Corning 0.15 camının çeşitli kanyonları içeren bazik çözeltilerdeki alkali hatası. (Berkem, 199).



Şekil - 109 : Cam elektrodun HCl çözeltisindeki hatası. (Berkem, 198).

Yeni bir cam elektrot kullanılmadan önce eğer $\text{pH} < 9$ olan çözeltilerde kullanılacaksa damıtık su veya $\text{pH} = 7$ olan bir fosfat tampunu çözeltisinde, eğer $\text{pH} > 9$ olan çözeltilerde kullanılacaksa bazik bir tampon çözeltide 24 saat süreyle tutulmalıdır. Kullanılmayan elektrotlar damıtık su içinde tutulurlar.

Cam elektrot çok kullanışlıdır ve duyarlı pH ölçümleri için çok uygundur. Yukarda sözü edilen sınırlamaları öteki elektrotlara oranla çok daha azdır. Kimyasal bakımdan inerttir ve pH ölçümü yapılan çözeltiye yabancı iyonlar vermez. Cam elektrottaki gerilim elektron alışverişi sonucu oluşmadığından yükseltgen ve indirgenlerden etkilenmez. Organik maddeler girişim yapmamakla birlikte sulu olmayan çözeltilerde kısa süreli olarak tutulmalı ve bu işlemden önce suda tutulmuş olmalıdır. Ayrıca, kromik asit veya başka su çekici maddelere batırılmamalıdır. Camın yüzeyine yapışma eğilimi gösteren protein ve kolloitlerin bulunduğu ortamlarda hatalı sonuçlar verir. Uzun süre kullanılmış elektrotların yüzeylerinde yarı saydam bir katman oluşur. Bu katman elektrodu önce 6 M HCl çözeltisine batırıp ardından bol damıtık su ile yıkayarak giderilebilir. Kuvvetli bazik çözeltilerde kullanılmış olan elektrotlara da aynı işlemin uygulanması gereklidir.

Cam elektrotlar özellikle otomatik kayıt yapan pH - metre'ler açısından çok uygundurlar.

ÇİZELGE - 68

Cam elektrot yapımında kullanılan camların bileşimleri*

| | Li_2O | Na_2O | Cs_2O | CaO | BaO | La_2O_3 | SiO_2 |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|-------------------------|----------------|
| Dole camı | - | 21,4 | - | 6,4 | - | - | 72,2 |
| Perley camı | 28 | - | 3 | - | - | 4 | 65 |
| Lityum-baryum camı | 24 | - | - | - | 8 | - | 68 |

* Csákváry, B., Boksay, Z. ve Bouquet, G. : *Anal. Chim. Acta*, 56, 279 (1971).

Gümüş - gümüş klorür elektrot

Üzeri AgCl ile kaplanmış bir gümüş telin bir klorür çözeltisine batırılmasıyla oluşan gümüş - gümüş klorür elektrot hem bir referans elektrot ve hem de bir indikatör elektrot olarak kullanılabilir. Elektrot gerilimi çözeltideki klorür iyonu konsantrasyonuna bağlı olup pCl ye doğrusal olarak bağlıdır. Elektrot reaksiyonu ve gerilimi,



$$E = E^\circ + 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} = 0,224 + 0,05916 (\text{pCl}) \quad (13.132)$$

dir. Ag - AgCl elektrot özellikle argentimetrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılır

Metal elektrotlar

Kendi iyonlarını içeren bir çözeltiliye batırılmış metal çubuklardan oluşan metal elektrotlar çözeltideki metal iyonu için indikatör elektrot olarak kullanılırlar. Bir metal elektrot için genel olarak,



$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log [\text{M}^{n+}] \quad (13.134)$$

yazılabilir. Örneğin, Ag⁺ iyonlarını içeren bir çözeltiliye parlak bir gümüş tel batırılmasıyla oluşan gümüş elektrot için,



$$E = E^\circ + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] = 0,799 - 0,05916 (\text{pAg}) \quad (13.136)$$

olur. Bu elektrodun gerilimi pAg ye doğrusal olarak bağlıdır ve çözeltideki Ag⁺ iyonu konsantrasyonunun ölçümünü verir.

Platin elektrot (İnert elektrotlar)

Yarım reaksiyonun bir metali kapsamadığı veya çözeltilide bir metalin farklı iki yükseltgenme basamağındaki iyonlarının bulunduğu du-

rumlarda çözeltiyeye platin veya altın gibi inert bir metal batırılarak bir elektrot oluşturulur. Bu tür elektrotlar hızla dengeye gelirler ve potansiyometrik titrasyonlar için uygundur. Örneğin, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren bir çözeltiyeye bir platin tel batırılarak oluşturulan elektrot için,



$$E = E^{\circ} + 0,05916 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (13.138)$$

yazılabilir ve bu elektrodun gerilimi çözeltideki $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ oranına bağlıdır.

Potansiyometrik pH ölçümü yöntemleri

Potansiyometrik olarak pH ölçümünde aşağıdaki pillerden biri oluşturularak bu pilin gerilimi ölçülür ve çözeltinin pH değeri hesaplanır.*

(1) *İndikatör elektrot* : hidrojen elektrot (HE) ; *referans elektrot* : standart hidrojen elektrot (SHE).

$$E_{pil} = E_{SHE} - E_{HE} \quad (13.139)$$

$$E_{HE} = \Theta \log a_{H^+} = - \Theta \text{pH} \quad (13.140)$$

$$E_{SHE} = 0,00 \text{ V} \quad (13.141)$$

$$\text{pH} = \frac{E_{pil}}{\Theta} \quad (13.142)$$

(2) *İndikatör elektrot* : hidrojen elektrot (HE) ; *referans elektrot*: kalomel elektrotlar (KE).

* $\Theta = 0,0001983 \cdot T$ veya $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ için $\Theta = 0,05916$.

ÇİZELGE - 69
Çeşitli referans elektrotların bileşimleri ve
standart hidrojen elektroda göre 20 °C'deki elektrot gerilimleri
(Lurie, 268)

| Referans elektrot | Elektrodun bileşimi | E (Volt) |
|--|---|--|
| Standart hidrojen elektrot (SHE) Pt, H ₂ H ⁺ | Platin süngeri ile kaplanmış bir platin levha 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine batırılıp 1 atm basınçta H ₂ gazı ile doyurulur | 0,000 |
| Cıva(II) iyodür elektrot Hg HgI ₂ , KI, KCl | Metalik cıva; 100 mL doymuş KCl çözeltisinde 4,2 g KI ve 1,3 g HgI ₂ içeren çözelti | + 0,02 |
| Gümüş - gümüş klorür elektrot Ag AgCl, Cl ⁻ | HCl veya KCl çözeltisi içinde AgCl katmanı ile kaplanmış metalik gümüş | 0,1 M Cl ⁻ için : + 0,290 1,0 M Cl ⁻ için : + 0,237 |
| Cıva(I) sülfat elektrot Hg Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ | Metalik cıva ; 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde metalik cıva ile Hg ₂ SO ₄ pastası | + 0,682 |
| Kalomel elektrot (SKE) Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl | Metalik cıva; KCl çözeltisi içinde metalik cıva ve Hg ₂ Cl ₂ pastası | |
| 0,1 M SKE | 0,1 M KCl | + 0,337 |
| 1,0 M SKE | 1,0 M KCl | + 0,284 |
| 3,5 M SKE | 3,5 M KCl | + 0,250 |
| Doymuş SKE | Doymuş KCl | + 0,247 |

$$E_{pil} = E_{KE} - E_{HE} \quad (13.143)$$

$$E_{pil} = E_{KE} + \Theta \text{ pH} \quad (13.144)$$

$$\text{pH} = \frac{E_{pil} - E_{KE}}{\Theta} \quad (13.145)$$

(3) *İndikatör elektrot* : kinhidron elektrot (QE) ; *referans elektrot* : standart hidrojen elektrot (SHE).

$$E_{pil} = E_{QE} - E_{SHE} \quad (13.146)$$

$$E_{QE} = E^{\circ}_{QE} + \Theta \log a_{H^+} = E^{\circ}_{QE} - \Theta \text{ pH} \quad (13.147)$$

$$E_{SHE} = 0,00 \text{ V} \quad (13.148)$$

$$pH = \frac{E^{\circ}_{QE} - E_{pil}}{\Theta} \quad (13.149)$$

(4) *İndikatör elektrot* : kinhidron elektrot (QE) ; *referans elektrot* : kalomel elektrot (KE).

$$E_{pil} = E_{QE} - E_{KE} \quad (13.150)$$

$$E_{pil} = E^{\circ}_{QE} - \Theta pH - E_{KE} \quad (13.151)$$

$$pH = \frac{E^{\circ}_{QE} - E_{KE} - E_{pil}}{\Theta} \quad (13.152)$$

İndikatör elektrot olarak kinhidron elektrot kullanıldığında pH ın atmasıyla birlikte E_Q azalır ve sonunda hidrokinnonun kinona yükseltgenmesi başlar. Bu durumda elektrot işaret değiştirerek eksi olur ve hesaplama formülleri değişir. Buna göre, yöntem (3) için,

$$E_{pil} = E_{SHE} - E_{QE} = -(E^{\circ}_{QE} - \Theta pH) = \Theta pH - E^{\circ}_{QE} \quad (13.153)$$

$$pH = \frac{E_{pil} + E^{\circ}_{QE}}{\Theta} \quad (13.154)$$

ve yöntem (4) için,

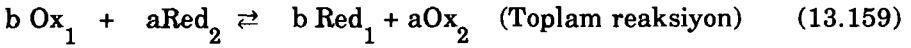
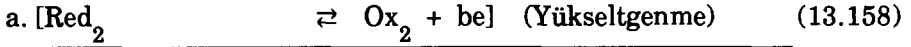
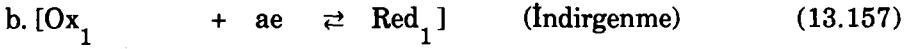
$$\begin{aligned} E_{pil} &= K_{KE} - E_{QE} = E_{KE} - (E^{\circ}_{QE} - \Theta pH) \\ &= E_{KE} + \Theta pH - E^{\circ}_{QE} \end{aligned} \quad (13.155)$$

$$pH = \frac{E_{pil} + E^{\circ}_{QE} - E_{KE}}{\Theta} \quad (13.156)$$

bağıntıları kullanılmalıdır.

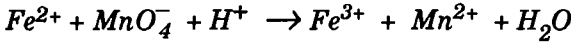
13.8. REDOKS DENKLEMLERİNİN KURULMASI VE DENKLEŞTİRİLMESİ

Redoks reaksiyonları iki yarım reaksiyonun toplamı olarak düşünülür. Yükseltgenme ve indirgenme olayları daima birlikte yürüdüklerinden, bir sistemin yükseltgenmesi sırasında başka bir sistemin indirgenmesi olur:



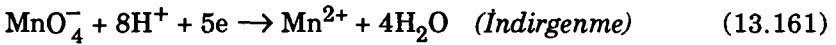
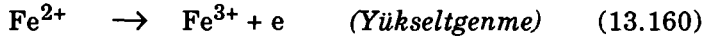
Buna göre, iki yarım reaksiyondan yola çıkılarak bu yarım reaksiyonların kapsadıkları maddeler arasındaki redoks reaksiyonunun denkleşmiş denklemi kurulabilir veya bir redoks reaksiyonu iki yarım reaksiyona ayrılarak denkleştirilebilir. Bir redoks reaksiyonunun yarım reaksiyonlara ayrılarak denkleştirilmesi aşağıdaki örnekte verilmiştir.

ÖRNEK : Aşağıdaki denklemi denkleştiriniz:

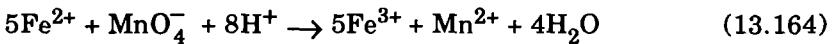
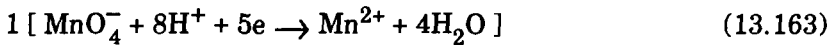


Çözüm : (1) Eğer verilen denklem formül birimlerine göre ise önce iyonik denkleme çevrilir. Buradaki denklem iyonik olarak verildiğinden böyle bir işleme gerek yoktur.

(2) Elde edilen iyon denklemi biri yükseltgenmeyi ve öteki indirgenmeyi gösteren iki yarım reaksiyon denklemine bölünür:



(3) Bu iki yarım reaksiyonda verilen ve alınan elektron sayıları eşitlenir. Bunun için birinci denklemin her iki yanı 5 ile çarpılır ve ikinci denklemle taraf tarafa toplanır:



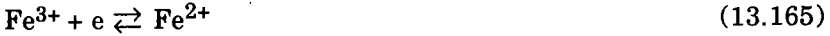
(4) Eğer gerekli ise buna karşılık olan moleküler denklem yazılır.

Verilen bir reaksiyonun denklemini kurmak için genellikle yarım reaksiyonlardan yararlanır. İstenilen denklemi kurmak için reaksiyon

biri yükseltgenme ve öteki indirgenme ile ilgili iki yarım reaksiyon olarak düşünülür. Alınan ve verilen elektron sayıları eşitlenip bu iki yarım reaksiyon taraf tarafa toplanır. Reaksiyon denklemi denkleşmiş bir biçimde ele geçer. Yarım reaksiyonlar iki yönlü olduklarından duruma göre istenilen yönde kullanılabilirler. Ayrıca, göz önüne alınan yarım reaksiyonların standart gerilimlerine bakılarak hangisi için yükseltgenmenin ve hangisi için indirgenmenin olacağı saptanır.

Bazı durumlarda ilgili yarım reaksiyonların denklemlerinin kurulması gerekebilir. Böyle durumlarda aşağıdaki yol izlenir.

Yükseltgen veya indirgenin hidrojen veya oksijen kapsamadığı durumlarda veya reaksiyon sırasında bunların sayılarında bir değişikliğin olmadığı durumlarda yükseltgenmiş tür (Ox) sola ve indirgenmiş tür (Red) sağa yazılır ve sol yana gerekli sayıda elektron eklenir. Örneğin,



Yükseltgenmiş veya indirgenmiş türün içerdiği oksijen veya hidrojen miktarının değiştiği yarım reaksiyon denklemlerinin yazılmasında aşağıdaki kurallara uyulur:

(1) Denklem *asitli ortamda* hidrojen iyonları su ve elektronlar ile,

(2) Oksijen içeren bir yükseltgen durumunda Ox yanına gerekli sayıda hidrojen iyonu ile elektron ve Red yanına da su eklenerek,



(3) Yarım reaksiyon *bazik çözeltide* Ox yanına katılan su ve elektronlar, Red yanına katılan hidroksil iyonları ile,



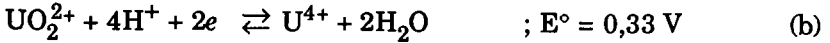
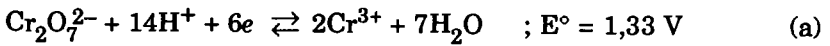
denkleştirilir.

Bazı organik maddelerin yükseltgenmesi hidrojen ayrılması, yani *dehidrojenlenme* ile el ele gider. Bu gibi durumlarda *Ox* yanına hidrojen iyonları ve elektronlar eklenir, fakat *Red* yanına su eklemek gerekmez. Örneğin etanolün aset aldehide yükseltgenmesi tipik bir dehidrojenlenmedir:



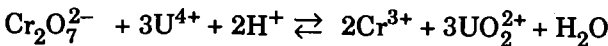
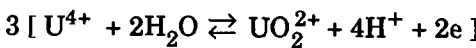
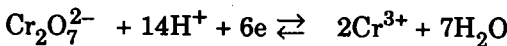
ÖRNEK : Asitli çözeltide U^{4+} nın $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile yükseltgenmesine ilişkin reaksiyon denklemini kurarak denkleştiriniz.

Çözüm : (1) Reaksiyona giren maddeleri kapsayan yarım reaksiyonlar ile bunların standart gerilimleri ilgili çizelgeden bulunarak yazılır:



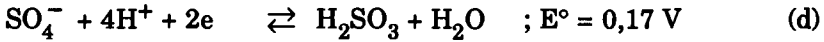
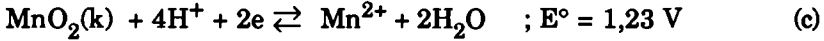
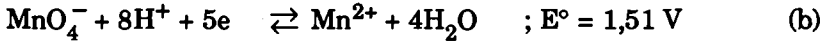
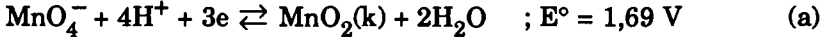
E° değerleri arasındaki büyük fark reaksiyon eğiliminin yüksek olduğunu ve dengenin ürünler lehine bulunduğunu gösterir. E° değerlerine göre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ indirgenirken U^{4+} yükseltgenecektir.

(2) Birinci yarım reaksiyon aynen bırakılıp ikinci yarım reaksiyon yükseltgenmeye göre ters çevrilerek yazılır. Bundan sonra elektron sayılarını eşitlemek için ikinci yarım reaksiyonun her iki yanını 3 ile çarpılır ve yarım reaksiyonlar taraf tarafa toplanır ve sonuç olarak denkleşmiş reaksiyon denklemini elde edilir:



ÖRNEK : Asitli çözeltide MnO_4^- üzerine aşırı H_2SO_3 katılması sonucunda ortaya çıkan reaksiyonun denklemini yazınız.

Çözüm : Permanganatın yükseltgen olarak davrandığı iki yarım reaksiyon vardır. Bunlardan birinde Mn^{2+} ye ötekinde MnO_2 ye indirgenir. Göz önüne alınacak yarım reaksiyonlar,



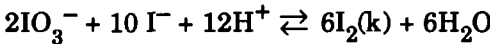
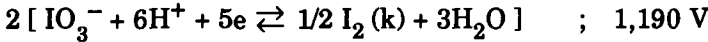
dur. Yarım reaksiyonların gerilimleri karşılaştırıldığında H_2SO_3 ün MnO_2 yi Mn^{2+} ye indirgeyebileceği görülür. Buna göre, MnO_4^- ün indirgenmesinin (b) denklemi veya (a) ve (c) denklemleri uyarınca yürütmesi aynı sonucu verir. Denkleşmiş reaksiyon denklemi,



dır.

ÖRNEK : Asitli çözeltide IO_3^- ve I^- arasındaki reaksiyonun denklemini kurunuz.

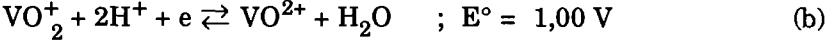
Çözüm : IO_3^- ve I^- ile ilgili yarım reaksiyonları yazıp elektron sayılarını eşitlersek,



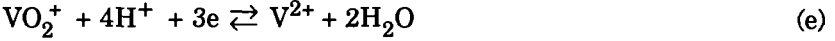
bulunur. Bu örnekte IO_3^- ve I^- aynı yükseltgenme basamağına (elementel iyot) giderler, fakat bu durum denkleştirme işleminde bir güçlüğü neden olmaz.

ÖRNEK : V^{2+} üzerine Ce^{4+} aşırısının etkisine ilişkin reaksiyonun denklemini yazınız.

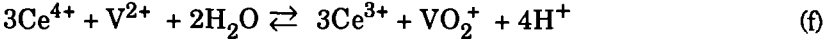
Çözüm : Aşağıdaki yarıml reaksiyonları gözönüne alalım:



Standart gerilimlerin karşılaştırılması Ce^{4+} iyonunun V^{2+} yi VO_2^+ basamağına yükseltgeyebilecek kadar kuvvetli bir yükseltgen olduğunu gösterir. Buna göre, (b), (c) ve (d) yarıml reaksiyonlarının taraf tarafa toplanması sonucunda,



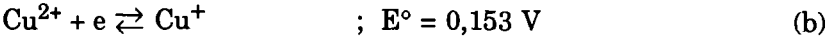
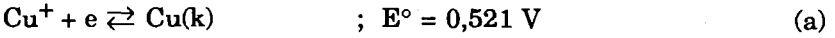
yarıml reaksiyonu elde edilir. (a) denkleminin her iki yanı 3 ile çarpılıp (e) denklemi ile toplanırsa,



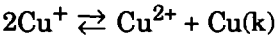
denklemi elde edilir.

ÖRNEK : Cu^+ iyonunun disproporsiyonlaşmasına ilişkin reaksiyon denklemini yazınız.

Çözüm : Aşağıdaki yarıml reaksiyonları göz önüne alalım:



(b) denklemi ters çevrilip (a) denklemi ile taraf tarafa toplanırsa Cu^+ iyonunun disproporsiyonlaşmasına ilişkin,



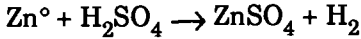
denklemi elde edilir.

ÖRNEK : Metalik çinkonun asitte çözünmesine ilişkin reaksiyon denklemini iki yarıml reaksiyon yardımıyla kurunuz.

Çözüm : Çinkonun asitte çözünmesi çinkonun yükseltgenmesi ve H^+ iyonunun indirgenmesidir. Buna göre,



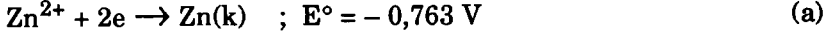
bulunur. Asit olarak sülfat asidini alacak olursak toplam çözünme denklemi,



olur.

ÖRNEK : Asitli çözeltide plutonil iyonunun (PuO_2^{2+}) metalik çinko ile indirgenmesine ilişkin reaksiyonun denklemini yazınız. (Metalik çinko plutonyumu Pu^{3+} basamağına indirger).

Çözüm : Çinkonun indirgenmesine ilişkin yarım reaksiyon ilgili çizelgelerden bulunabilir:



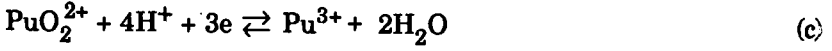
Buna karşılık, $\text{PuO}_2^{2+} - \text{Pu}^{3+}$ yarım reaksiyonu ilgili çizelgelerde bulunmadığından bu yarım reaksiyonun kurulması gereklidir. Bunun için aşağıdaki yol izlenir.

(1) Plutonyum elementi için yükseltgenme basamağındaki değişme bulunur ve bu sayıdaki elektron yarım reaksiyonun sol yanına eklenir. PuO_2^{2+} da Pu için yükseltgenme basamağı +6 ve Pu^{3+} iyonunda da +3 dür. Yükseltgenme basamağındaki değişme 3 olduğundan denkleşmemiş yarım reaksiyon,



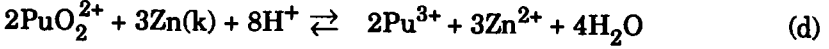
olur.

(2) Bu denklemde oksijen sayısının denkleşmesi için ortam asitli olduğundan su oluşumunu sağlamak için sol yana H^+ eklenir ve denkleşmiş yarım reaksiyon denklemi,



olur.

(3) İki yarım reaksiyon olan (a) ile (c) nin birleştirilmesi sonucunda denkleşmiş toplam reaksiyon denklemi olarak,



elde edilir.

ÇİZELGE - 70

Elektrokimya ile ilgili özet

1. Yarım reaksiyonlar ve elektrot gerilimleri

(a) Bir yarım reaksiyon $\text{Ox} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{Red}$ biçiminde gösterilir. Burada, Ox = yükseltgenmiş ve Red = indirgenmiş türü gösterir.

(b) Bir yarım reaksiyona ilişkin elektrodun elektrot gerilimi,

$$E = E^\circ + \frac{0,05916}{n} \log \frac{Q_{\text{Ox}}}{Q_{\text{Red}}}$$

dir. Burada, E° = standart elektrot gerilimidir.

(c) Bir yarım reaksiyonun her iki yanı aynı sayı ile çarpıldığında veya bölündüğünde E° 'n değeri ve işareti değişmez.

(d) Bir reaksiyonun yönü değiştirildiğinde E° 'n mutlak değeri değişmez, işareti değişir.

(e) Çeşitli yarım reaksiyonların toplanmasıyla elde edilen bir yarım reaksiyon için,

$$n_t E^\circ_t = n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2 + \dots$$

dir. Burada, n_t ve E°_t = toplam yarım reaksiyon için elektron sayısı ve standart elektrot gerilimi, n_1 ve E°_1 ile n_2 ve E°_2 = toplam yarım reaksiyonu oluşturan arabasamakların elektron sayıları ve standart elektrot gerilimleridir.

2. Elektrokimyasal piller

(a) İki elektrodun birleştirilmesiyle oluşan sistemlere elektrokimyasal pil adı verilir.

(b) Bir elektrokimyasal pilde yükseltgenmenin olduğu elektrot eksi olup anot ve indirgenmenin olduğu elektrot artı olup katot olarak adlandırılır.

(c) Pil şemalarında anot sola ve katot sağa yazılır.

(d) Bir elektrokimyasal pilin gerilimi,

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

tır.

(e) Bir pilde meydana gelen reaksiyon anot ve katottaki reaksiyonların toplamına eşittir.

(f) Bir kimyasal reaksiyona karşılık olan pilin gerilimi $E_{\text{pil}} < 0$ ise pil çalışmaz, yani bu kimyasal reaksiyon yürümez. Buna karşılık, $E_{\text{pil}} > 0$ ise pil çalışır, yani bu kimyasal reaksiyon yürür. $E_{\text{pil}} < 0$ için yürümeyen bir kimyasal reaksiyonun tersi için $E_{\text{pil}} > 0$ dır ve bu reaksiyon yürür.

3. Standart elektrot gerilimleri

(a) İki madde birbiri ile reaksiyona sokulduğunda standart gerilimi büyük olan indirgenir ve standart gerilim küçük olan yükseltgenir.

(b) Reaksiyon denklemi indirgenme ve yükseltgenmeye ilişkin yarımların toplamına eşittir.

4. İki redoks sisteminin karışımında denge

(a) $A_{\text{Ox}} + ne \rightleftharpoons A_{\text{Red}}$ yarımlar için standart gerilim E°_A ve $B_{\text{Ox}} + ne \rightleftharpoons B_{\text{Red}}$ yarımlar için standart gerilim E°_B olmak üzere $E^{\circ}_A > E^{\circ}_B$ ise $A_{\text{Ox}} + B_{\text{Red}} \rightleftharpoons A_{\text{Red}} + B_{\text{Ox}}$ redoks dengesi ortaya çıkar.

(b) Oluşan redoks dengesinin denge sabiti,

$$\log K = \frac{n (E^{\circ}_A - E^{\circ}_B)}{0,05916} = \frac{n E^{\circ}_{\text{pil}}}{0,05916}$$

dır.

13.9. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Normalite ve eşdeğerlik ilkesi

13.1. Bir HNO_3 çözeltisinin asit olarak normalitesi 0,2000 N dir. İndirgenme ürününün NO olması durumunda bu çözeltinin redoks normalitesi nedir?

(Yanıt : 0,6000 N)

13.2. Aşağıdaki çözeltilerin her biri için eşdeğer ağırlığını ve 0,1200 N çözeltinin molaritesini bulunuz:

(a) HNO_2 (indirgen olarak) ; (b) Cl_2 (yükseltgen olarak)

(c) H_2O_2 (indirgen olarak) ; (d) TiOSO_4

(e) H_2S (elementel kükürde yükseltgeniyor)

(f) SO_2 (H_2SO_4 vererek yükseltgeniyor)

(g) $Na_2S_2O_8$ (SO_4^{2-} iyonuna indirgeniyor)

(h) H_3AsO_4 ; (i) UO_2SO_4 ; (j) $K_2Cr_2O_7$

[Yanıt: (a) 23,507; 0,0600 M ; (b) 35,453 ; 0,0600 M ; (c) 17,073 ; 0,0600 M ; (d) 159,96 ; 0,1200 M ; (e) 17,04 ; 0,0600 M ; (f) 32,031; 0,0600 M ; (g) 79,055 ; 0,0600 M ; (h) 70,971 ; 0,0600 M ; (i) 183,045 ; 0,0600 M ; (j) 49,032 ; 0,0200 M]

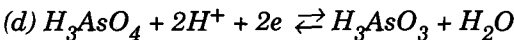
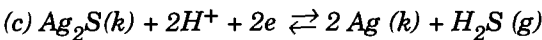
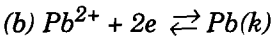
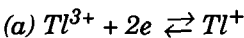
13.3. Sağdaki maddelerin soldaki maddelere eşdeğer olan miktarlarını bulunuz:

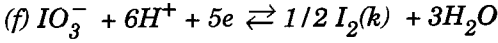
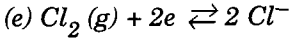
- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| (a) 27,23 mL 0,1025 N $KMnO_4$ | 776 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| (b) 53,6 mg As_2O_3 | - mL 0,1200 N $KMnO_4$ |
| (c) 0,1675 g CaC_2O_4 | - mL 0,250 N $KMnO_4$ |
| (d) 46,50 mL 0,100 M H_2S | - mL 0,1500 M $KMnO_4$ |
| (e) 165 mg KNO_2 | - mL 0,200 N $Ce(SO_4)_2$ |
| (f) 26,50 mL 0,0625 M Na_3AsO_3 | - mL 0,1500 M $Ce(SO_4)_2$ |
| (g) 14,52 mL 0,125 M $AgNO_3$ | - mg metalik Zn |
| (h) 293 mg Tl_2SO_4 | - mL 0,200 M $Ce(SO_4)_2$ |
| (i) 342 mg $FeSO_4$ | - mL 0,0500 M $K_2Cr_2O_7$ |
| (j) 183 mg iyot | - mg As_2O_3 |

[Yanıt : (a) 776 mg ; (b) 9,03 mL ; (c) 10,46 mL ; (d) 12,40 mL ; (e) 4,85 mL ; (f) 22,08 mL ; (g) 59,32 mg ; (h) 11,61 mL ; (i) 7,50 mL ; (j) 71,3 mg]

Elektrot gerilimleri

13.4. Aşağıdaki yarım reaksiyonlar için standart elektrot gerilimlerini E° olarak elektrot gerilimlerini veren ifadeleri yazınız:





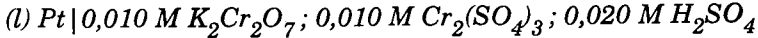
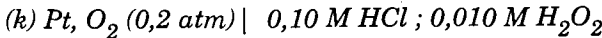
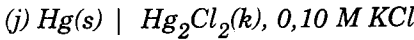
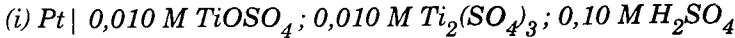
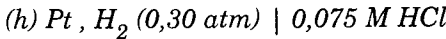
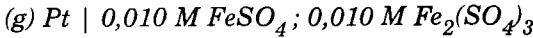
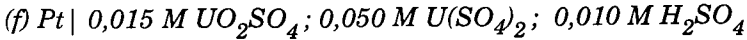
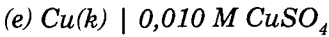
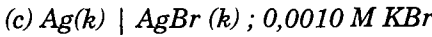
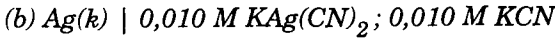
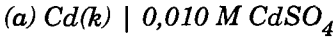
[Yanıt :

$$(a) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^+]} ; (d) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H_3AsO_4] [H^+]^2}{[H_3AsO_3]}$$

$$(b) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log [Pb^{2+}] ; (e) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{PbCl_2}{[Cl^-]^2}$$

$$(c) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2S}} ; (f) E = E^\circ + \frac{0,05916}{5} \log [IO_3^-] [H^+]^6$$

13.5. Aşağıdaki sistemler için elektrot gerilimlerini hesaplayınız.

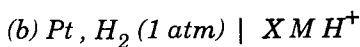
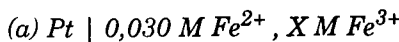


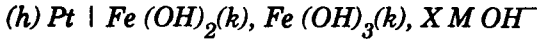
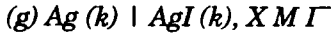
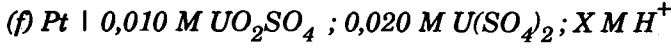
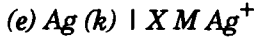
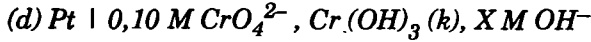
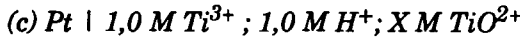
[Yanıt : (a) $-0,461 V$; (b) $-0,172 V$; (c) $+0,248 V$; (d) $+0,279 V$;

(e) $+0,278 V$; (f) $+0,113 V$; (g) $+0,789 V$; (h) $-0,051 V$;

(i) $0,000 V$; (j) $+0,327 V$; (k) $+0,661 V$; (l) $+1,157 V$]

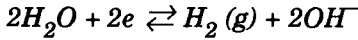
13.6. Aşağıdaki elektrot sistemlerinin herbiri için $E = -0,105$ olarak X konsantrasyonlarını bulunuz:





[Yanıt : (a) $4,67 \cdot 10^{-17}$ mol/L ; (b) $1,68 \cdot 10^{-4}$ mol/L ; (c) $3,43 \cdot 10^{-4}$ mol/L ; (d) 0,352 mol/L ; (e) $5,24 \cdot 10^{-16}$ mol/L ; (f) $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L ; (g) 0,0258 mol/L ; (h) $2,04 \cdot 10^{-8}$ mol/L]

- 13.7.** Standart hidrojen elektrodun E° gerilimi ve suyun iyon çarpımından yararlanarak aşağıdaki yarımların E° standart gerilimini bulunuz:



(Yanıt: $E^\circ = -0,828$ V)

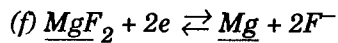
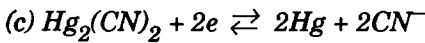
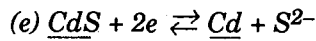
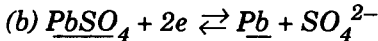
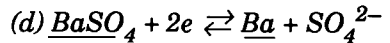
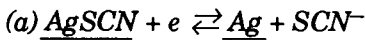
- 13.8.** $0,10 M Mn^{2+}$ ile $0,10 M MnO_4^-$ içeren bir çözeltinin gerilimini $[H^+] = 1,00 M$ ve $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} M$ için bulunuz.

(Yanıt : 1,510 V ve 1,131 V)

- 13.9.** $0,10 M H^+$ ile $0,10 M Mn^{2+}$ içeren bir çözeltide $E = 0,00$ V olması için MnO_4^- konsantrasyonu ne olmalıdır?

(Yanıt : $[MnO_4^-] = 2,4 \cdot 10^{-119}$ mol/L)

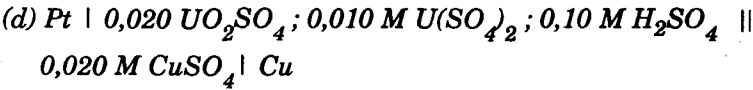
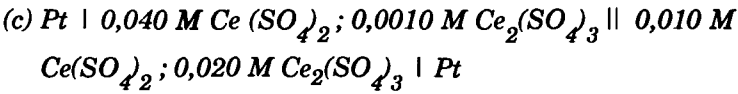
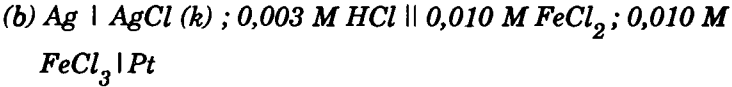
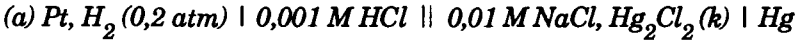
- 13.10.** Metal iyonu - metal yarımlarının $[M^{n+} + ne \rightleftharpoons M(k)]$ E° elektrot gerilimlerini ve uygun çözünürlük çarpımı değerlerini kullanarak aşağıdaki yarımların E° gerilimlerini bulunuz:



[Yanıt: (a) + 0,444 V ; (b) - 0,241 V ; (c) - 0,370 V ; (d) - 2,753 V ; (e) - 0,784 V ; (f) - 2,208 V]

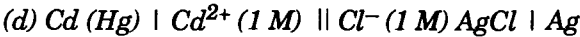
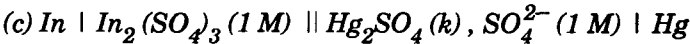
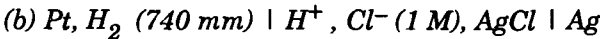
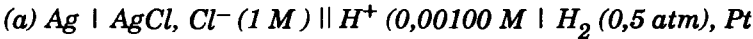
Elektrokimyasal piller

13.11. Aşağıdaki pillerin şekillerini çiziniz, elektrotların işaretlerini belirtiniz ve elektrot reaksiyonlarını yazınız:



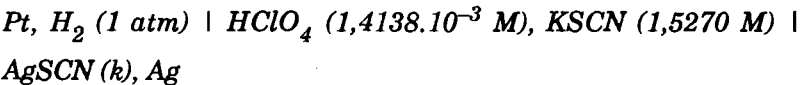
[Yanıt : (a) Katot (+) : $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$; Anot (-) : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$; (b) Katot (+) : $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$; Anot (-) : $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e$; (c) Katot (sol, +) : $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$; Anot (sağ, -) : $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e$; (d) katot (+) : $UO_2^+ + 4H^+ + e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$; Anot (-) : $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$]

13.12. Aşağıdaki pillerin gerilimlerini bulunuz:



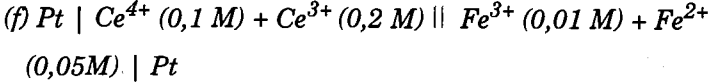
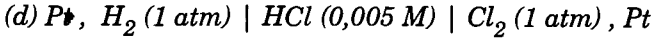
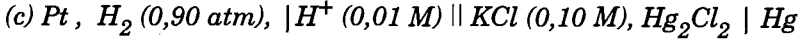
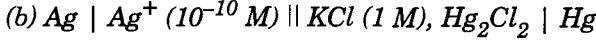
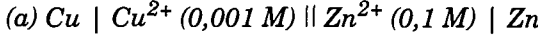
[Yanıt: (a) + 0,3926 V ; (b) + 0,2237 V ; (c) + 0,938 V ; (d) + 0,626 V ; (e) + 0,562 V]

13.13. $Ag \mid AgSCN(k)$ elektrodu için $E^\circ = 0,08951 \text{ V}$ olduğuna göre aşağıdaki pilin gerilimini bulunuz:



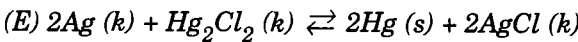
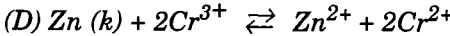
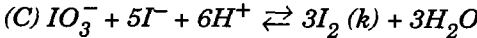
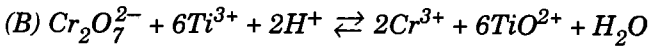
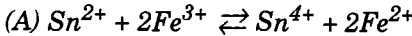
(Yanıt : 0,2472 V)

13.14. Aşağıdaki pillerin gerilimlerini bulunuz ve kutuplarının işaretlerini belirtiniz:



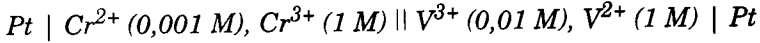
[Yanıt : (a) $E_{pil} = + 1,10 V$, Cu artı ; (b) $E_{pil} = 0,061 V$, kalomel elektrot artı ; (c) $E_{pil} = 0,453 V$, kalomel elektrot artı ; (d) $E_{pil} = 1,631 V$; Cl_2 artı ; (e) $E_{pil} = 1,196 V$; Br_2 artı ; (f) $E_{pil} = 0,569 V$, Ce^{4+}/Ce^{3+} artı]

13.15. Aşağıdaki reaksiyonların yürüdüğü pillerin şekillerini çizin. Pillerdeki bütün iyon konsantrasyonlarını $0,0020 M$ alarak, (a) elektrot reaksiyonlarını yazınız, (b) pil gerilimlerini hesaplayınız ve (c) elektrotların işaretlerini belirtiniz.

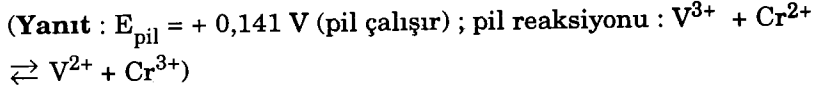


[Yanıt : (A) pili için: (a) $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (katot), $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ (anot) ; (b) $E_{pil}^{\circ} = 0,621 V$; (c) katot artı ve anot eksi ; (B) pili için: (a) $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ (katot), $Ti^{3+} \rightarrow TiO^{2+}$ (anot) ; (b) $E_{pil}^{\circ} = 1,203 V$; (C) pili için: (a) $IO_3^- \rightarrow I_2$ (katot), $I^- \rightarrow I_2$ (anot) ; (b) $E_{pil}^{\circ} = 0,270 V$; (D) pili için: (a) $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ (katot) ; $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ (anot) ; (b) $E_{pil}^{\circ} = 0,353 V$; (E) pili için: (a) $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ (katot), $Ag \rightarrow AgCl$ (anot) ; (b) $E_{pil}^{\circ} = 0,044 V$]

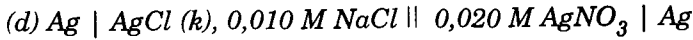
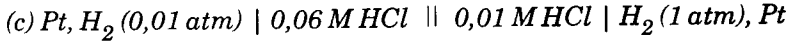
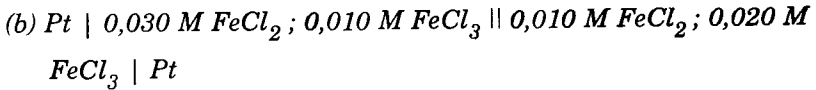
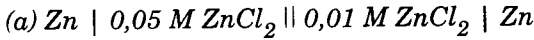
13.16. Aşağıdaki pil veriliyor:



Bu pilin çalışıp çalışmayacağını belirtiniz ve pil reaksiyonunu yazınız.

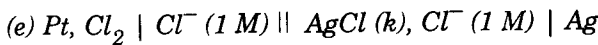
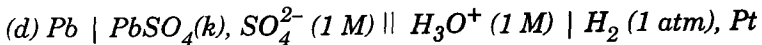
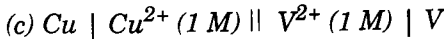
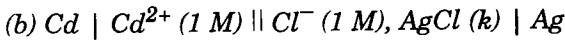
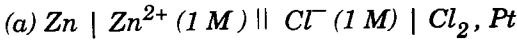


13.17. Aşağıdaki pillerin her biri için artı elektrodun hangisi olduğunu belirtiniz. Bu pillerde çözünen türlerden yalnız bir tanesinin konsantrasyonunu değiştirerek kutupların nasıl değiştirilebileceğini açıklayınız.

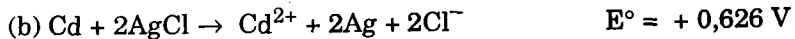


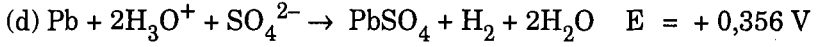
[Yanıt: (a) sol artı ; sağda $[Zn^{2+}] > 0,05 mol/L$; (b) sağ artı ; sağda $[Fe^{2+}] > 0,06 mol/L$; (c) sağ artı ; sağda $[H^+] > 0,6 mol/L$; (d) sağ artı ; sağda $[Ag^+] < 1,8 \cdot 10^{-8} mol/L$]

13.18. Aşağıdaki pillerin her biri için pil reaksiyonunu yazınız ve pil gerilimini bulunuz:

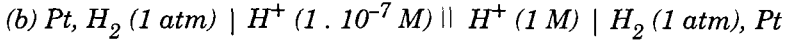
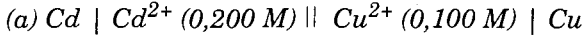


[Yanıt :





13.19. Aşağıda verilen pillerin gerilimlerini hesaplayınız:

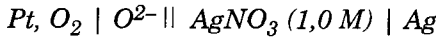


[Yanıt : (a) 0,730 V ; (b) 0,414 V]

13.20. Bir elektrokimyasal pil 0,10 M Cu^{2+} çözeltisinde bakır metali ile Zn^{2+} çözeltisinde çinko metali içermektedir. Bu pilin gerilimi 1,150 V olduğuna göre Zn^{2+} iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt : $[\text{Zn}^{2+}] = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

13.21. Aşağıdaki pilin gerilimi oksijen basıncı 1 atm de sabit tutulup çeşitli O^{2-} konsantrasyonları için ölçülmüştür:



320 °C de elde edilen değerler aşağıda verilmiştir:

| $\log [\text{O}^{2-}]$ | $E \text{ (V)}$ |
|------------------------|-----------------|
| - 6,50 | 0,2403 |
| - 6,00 | 0,2694 |
| - 5,50 | 0,2986 |
| - 5,00 | 0,3277 |

(a) Pil reaksiyonunu yazınız.

(b) Pil gerilimi için Nernst denklemini yazınız.

(c) Pil Nernst denklemine uyar mı? E nin $\log [\text{O}^{2-}]$ ye karşı değişiminin grafiğini çiziniz. Doğrunun eğimini bu sıcaklıkta beklenen kuramsal değer ile karşılaştırınız.

(d) 320 °C de pilin E° satandard gerilimini bulunuz.

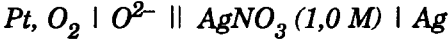
[Yanıt: (a) $2\text{Ag}^+ + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(k) + 1/2 \text{O}_2(g)$;

(b) $E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{O}^{2-}]}{p\text{O}_2^{1/2}}$; (c) Evet; Eğim = 0,0583;

(d) $E^\circ_{\text{pil}} = 0,6192 \text{ V}$

13.22. Aşağıdaki pilin çeşitli sıcaklıklar için pil gerilimleri ölçülerek

E°_{pil} gerilimleri belirlenmiştir:



300 °C de O^{2-} konsantrasyonu $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ olarak sabit tutulup oksijenin basıncı değiştirilerek aşağıdaki değerler elde edilmiştir:

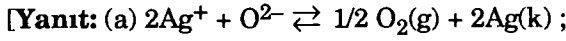
| $\log p_{\text{O}_2}$ | $E^\circ (\text{V})$ |
|-----------------------|----------------------|
| - 0,20 | 0,338 |
| - 0,40 | 0,344 |
| - 0,60 | 0,349 |
| - 0,80 | 0,356 |

(a) Pil reaksiyonunu yazınız.

(b) Pil gerilimi için Nernst denklemini yazınız.

(c) Çalışılan basınçlar altında pil Nernst denklemine uyarmı?

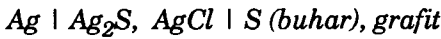
(d) 300 °C de E°_{pil} değeri nedir?



(b) $E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{O}^{2-}]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$; (c) Evet ; Eğim = -0,0289 V;

(d) $E^\circ_{\text{pil}} = 0,6167 \text{ V}$]

13.23. 490 - 860 °C sıcaklık aralığında kullanılabilen bir kükürt buharı elektrodu geliştirilmiştir:



Burada AgCl çözücüdür ve kükürt buharı S_2 biçimindedir.

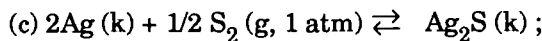
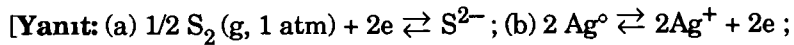
(a) Katot reaksiyonunu yazınız.

(b) Anot reaksiyonunu yazınız.

(c) Pil reaksiyonunu yazınız.

(d) Pil gerilimi için Nernst denklemini yazınız.

(e) Pil Ag_2S ile doyurulduğunda pil geriliminin $\log p_{\text{S}_2}$ ye karşı değişimini veren doğrunun eğimini bulunuz.*



* Thompson, W.T. ve Flengas, S.W.: *Can. J. Chem.*, **46**, 1611 (1968).

$$(d) E = E^\circ + \frac{0,05916}{2} \log p_{S_2}^{1/2} ; \quad (e) 490^\circ C \text{ de Eğim} = 0,0378]$$

13.24. *Oto akümülatörlerinde kullanılan kurşun dioksit elektrodun elektrot reaksiyonu,*

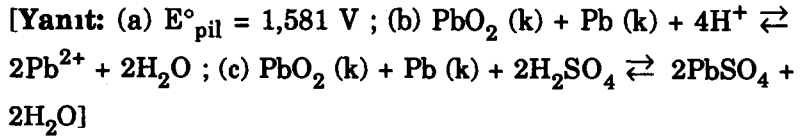


ve standart elektrot gerilimi + 1,455 V dur.

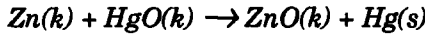
(a) *Bu elektrot bir kurşun elektrot ile birleştirildiğinde oluşan pilin standart pil gerilimini bulunuz.*

(b) *Pil reaksiyonunu yazınız.*

(c) *Sülfat asitli çözeltildeki reaksiyonu yazınız.*



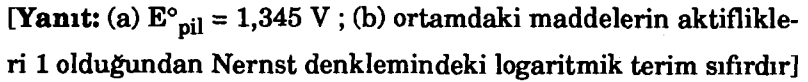
13.25. *Bir cıva bataryasındaki pil reaksiyonu,*



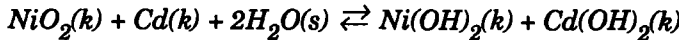
dır ve elektrolit olarak KOH kullanılır.

(a) *Bu pilin standart gerilimini bulunuz.*

(b) *Bataryanın yaşamı boyunca değişmeyen bir gerilim üretmesinin nedenini açıklayınız.*



13.26. *Nikel - kadmiyum (Nicaid) bataryadaki pil reaksiyonu,*

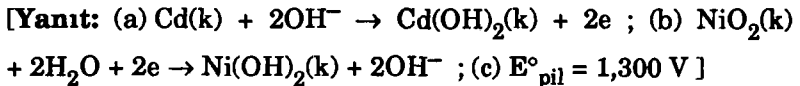


dır ve elektrolit olarak LiOH kullanılır.

(a) *Anot reaksiyonunu yazınız.*

(b) *Katot reaksiyonunu yazınız.*

(c) *Pilin standart gerilimini bulunuz.*



13.27. Aşağıdaki pillerin ölçülen pil gerilimleri E_{pil} olduğuna göre soldaki elektrot sistemlerinin elektrot gerilimlerini standart hidrojen elektroda göre hesaplayınız.

(a) Bilinmeyen elektrot || Doymuş kalomel elektrot (eksi)

(b) Bilinmeyen elektrot || Doymuş kalomel elektrot (artı)

(c) Bilinmeyen elektrot || $[H^+] = 0,010 M \mid H_2 (1 atm), Pt$ (eksi)

(d) Bilinmeyen elektrot || $0,010 M HCl \mid H_2 (0,10 atm), Pt$ (eksi)

(e) Bilinmeyen elektrot || $0,0010 M NaCl, AgCl (k) \mid Ag$ (artı)

[Yanıt: (a) $E = (E_{pil} + 0,244) V$; (b) $E = (0,244 - E_{pil}) V$; (c) $E = (E_{pil} - 0,237) V$; (d) $E = (E_{pil} - 0,089) V$; (e) $E = (0,401 - E_{pil}) V$]

13.28. Bir elektrokimyasal pilin ($Cd \mid CdSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$) belirli bir süre çalışması sonucunda 0,765 g elementel bakır toplandığına göre çözeltiye geçen kadmiyum miktarı ne kadardır?

(Yanıt: 1,353 g)

13.29. Bir devreden 2600 saniye süreyle 2,16 mA akım geçtiğinde aşağıdakilerin her biri için ayrılan metal miktarını bulunuz:

(a) Ag; (b) Hg (Hg^{2+} den); (c) Bi (BiO^+ dan)

[Yanıt: (a) 6,28 mg; (b) 5,84 mg; (c) 4,05 mg]

13.30. Aşağıdaki metallerin her birinden 1,00 mg ayrılması için 1,00 mA lik sabit bir akımın geçiş süresi ne kadar olmalıdır.

(a) Au (Au^{3+} den); (b) Cd; (c) Zn; (d) Pb (Pb^{2+} den)

[Yanıt: (a) 1469,7 saniye; (b) 1717,0 saniye; (c) 2952,3 saniye; (d) 931,5 saniye]

Asit ve baz sabitlerinin bulunması

13.31. Aşağıdaki elektrokimyasal pillerin gerilimleri yardımıyla zayıf monoprotik asitlerin iyonlaşma sabitlerini bulunuz:

(a) $Pt, H_2 (1 atm) \mid 0,0100 M HA \parallel$ Standart hidrojen elektrot

(artı) ; $E = 0,212 V$

(b) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,020 \text{ M HA} \parallel \text{Normal kalomel elektrot (artı)}$;

$$E = 0,822 \text{ V}$$

(c) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,030 \text{ M HA} ; 0,100 \text{ M NaA} \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot (artı)}$; $E = 0,550 \text{ V}$

[Yanıt: (a) $K_a = 6,8 \cdot 10^{-6}$; (b) $K_a = 2,9 \cdot 10^{-17}$; (e) $K_a = 1,48 \cdot 10^{-9}$]

13.32. Zayıf monoprotik HA asidi için $K_a = 2,5 \cdot 10^{-5}$ olduğuna göre aşağıdaki pillerin gerilimlerini bulunuz:

(a) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,080 \text{ M HA} \parallel \text{Standart hidrojen elektrot}$

(b) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,040 \text{ M HA} \parallel \text{Normal kalomel elektrot}$

(c) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,080 \text{ M NaA} \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot}$

[Yanıt: (a) 0,1686 V ; (b) 0,4603 V ; (c) 0,4124 V]

13.33. Zayıf monoesdeğer B bazı için $K_b = 2,0 \cdot 10^{-5}$ olduğuna göre aşağıdaki pillerin gerilimlerini bulunuz:

(a) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,050 \text{ M B} \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot}$

(b) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,050 \text{ M B} ; 0,030 \text{ M BHCl} \parallel \text{Standart hidrojen elektrot}$

(c) $Pt, H_2 (1 \text{ atm}) \mid 0,025 \text{ M BHCl} \parallel \text{Doymuş kalomel elektrot}$

[Yanıt: (a) 0,895 V ; (b) 0,5634 V ; (c) 0,5663 V]

13.34. Zayıf monoprotik HA asidi için $K_a = 5 \cdot 10^{-6}$ olduğuna göre aşağıdaki pilin gerilimini bulunuz.

$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl (1 \text{ M}) \parallel HA (0,1 \text{ M}) \mid H_2 (1 \text{ atm}), Pt$

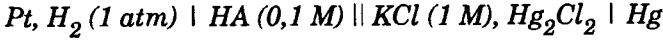
(Yanıt: $E_{\text{pil}} = + 0,469 \text{ V}$)

13.35. Aşağıdaki pilin gerilimi $- 0,52 \text{ V}$ olduğuna göre R_2NH bazının iyonlaşma sabitini bulunuz.

$\text{Normal kalomel elektrot} \parallel R_2NH_2Cl (0,1 \text{ M}) \mid H_2 (1 \text{ atm}), Pt$

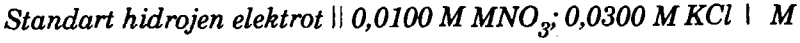
(Yanıt: $K_b = 1,04 \cdot 10^{-7}$)

13.36. Aşağıdaki pilin gerilimi $+ 0,580 \text{ V}$ olduğuna göre çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonunu ve bir monoprotik asit olan HA'nın asit sabitini bulunuz.



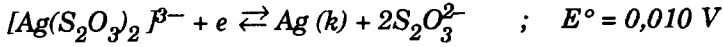
$$(Yanıt: [H^+] = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} ; K_a = 2,72 \cdot 10^{-9})$$

- 13.37. $M^+ - M (k)$ yarım reaksiyonu için $E^\circ = 0,387 V$ dur. Aşağıdaki pilin gerilimi $0,163 V$ ve M elektrodu artı olduğuna göre çözünür MCl kompleksinin disosiyasyon sabitini bulunuz.



$$(Yanıt: $K_d = 4,96 \cdot 10^{-4}$)$$

- 13.38. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ kompleksinin disosiyasyon sabitini bulunuz.



$$(Yanıt: $K_d = 4,6 \cdot 10^{-14}$)$$

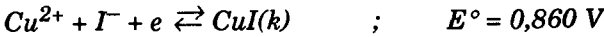
Çözünürlük çarpımının bulunması

- 13.39. Aşağıdaki yarım reaksiyonlar yardımıyla $AgI(k)$ için çözünürlük çarpımını bulunuz.



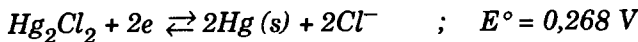
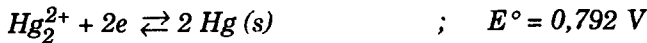
$$(Yanıt: $K_s = 8,4 \cdot 10^{-17}$)$$

- 13.40. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla $CuI(k)$ için çözünürlük çarpımını bulunuz.



$$(Yanıt: $K_s = 1,12 \cdot 10^{-12}$)$$

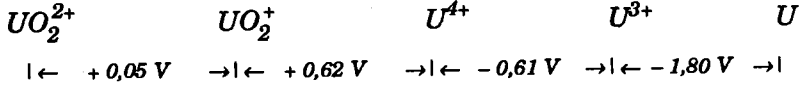
- 13.41. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla Hg_2Cl_2 nin çözünürlük çarpımını bulunuz.



$$(Yanıt : $K_s = 1,93 \cdot 10^{-18}$)$$

- 13.42. $AgCl$ için $K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$ olduğuna göre aşağıdaki pilin gerilimini bulunuz.
 $Ag | AgCl, KCl (0,05 M), Hg_2Cl_2 | Hg$
 (Yanıt : 0,621 V)
- 13.43. $Ag^+ - Ag(k)$ yarıml reaksiyonunun standart geriliminden ($E^\circ = 0,799 V$) ve Ag_2CrO_4 ün çözünürlük çarpımından, ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) yararlanarak, $Ag_2CrO_4 (k) + 2e \rightleftharpoons 2Ag (k) + CrO_4^{2-}$ yarıml reaksiyonunun standart gerilimini bulunuz.
 (Yanıt: $E^\circ = 0,445 V$)
- 13.44. $M^{3+} - M(k)$ yarıml reaksiyonu için $E^\circ = -0,093 V$ dur. Aşağıdaki pilin gerilimi 0,240 Volt ve standart hidrojen elektrot artı olduğuna göre MCl_3 ün çözünürlük çarpımının hesaplayınız.
 $M | MCl_3 (k), 0,030 M CaCl_2 ||$ Standart hidrojen elektrot
 (Yanıt : $K_s = 7,59 \cdot 10^{-12}$)
- 13.45. $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag (k)$ yarıml reaksiyonunun standart gerilimi ($E^\circ = 0,799 V$) ile $AgBr (k) + e \rightleftharpoons Ag (k) + Br^-$ yarıml reaksiyonunun standart geriliminden ($E^\circ = 0,071 V$) yararlanarak $AgBr$ nin çözünürlük çarpımını hesaplayınız.
 (Yanıt: $K_s = 4,95 \cdot 10^{-13}$)
- 13.46. E° değerleri yardımıyla aşağıdaki bileşiklerin çözünürlük çarpımlarını veya disosiyasyon sabitlerini bulunuz:
 (a) $AgCl$; (b) CuI ; (c) $Mg(OH)_2$; (d) $[Ag(CN)_2]^-$
 [Yanıt: (a) $K_s = 1,91 \cdot 10^{-10}$; (b) $K_s = 2,25 \cdot 10^{-18}$; (c) $K_s = 1,52 \cdot 10^{-11}$; (d) $K_d = 3,91 \cdot 10^{-19}$]
- 13.47. $E^\circ(Fe^{2+} / Fe) = -0,440 V$ ve $E^\circ(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,771 V$ olarak verildiğine göre $E^\circ(Fe^{3+} / Fe)$ değerini hesaplayınız.
 (Yanıt: $E^\circ = -0,036 V$)
- 13.48. Uranın çeşitli iyonik türlerinin redoks gerilimleri arasındaki

ilişkiler $pH = 0$ için Latimer diyagramı biçiminde verilmiştir:



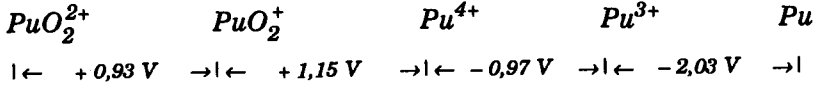
(a) Hangi türler disproporsiyonlaşmaya karşı kararlı değildir?

(b) $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$ çifti için E° nedir?

(c) U^{4+} / U çifti için E° nedir?

[Yanıt: (a) UO_2^+ ; (b) $E^\circ = +0,335 \text{ V}$; (c) $E^\circ = -1,502 \text{ V}$]

13.49. Plütonyumun çeşitli iyonik türlerinin redoks gerilimleri arasındaki ilişkiler $pH = 0$ için Latimer diyagramı biçiminde verilmiştir:



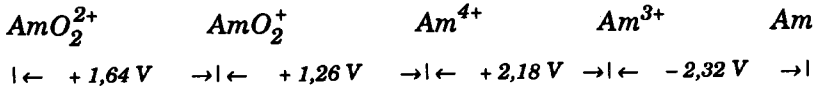
a) $pH = 0$ ve 298 K de aşağıdaki disproporsiyonlaşma reaksiyonunun K denge sabitini hesaplayınız:



b) $\text{PuO}_2^{2+} / \text{Pu}^{4+}$ çifti için E° nedir?

[Yanıt: (a) $K = 2,74 \cdot 10^7$; (b) $E^\circ = +1,04 \text{ V}$]

13.50. Amerikyumun çeşitli iyonik türlerinin redoks gerilimleri arasındaki ilişkiler $pH = 0$ için Latimer diyagramı biçiminde verilmiştir:



Bir AmO_2^+ bileşiği hava içermeyen suda çözüldüğü zaman hangi iyonlar oluşur?

(Yanıt: Am^{3+} ve AmO_2^{2+} oluşur. $\text{AmO}_2^+ / \text{Am}^{3+}$ için $E^\circ = +1,72 \text{ V}$ dur. Bu değer $E^\circ (\text{AmO}_2^{2+} / \text{AmO}_2^+)$ dan daha fazla artıdır. Am^{4+} türleri disproporsiyonlaşmaya karşı çok dayanıksızdır)

Redoks dengeleri

13.51. 0,1 M Fe^{2+} ile 0,1 M Cd^{2+} içeren bir çözeltiye demir yongaları

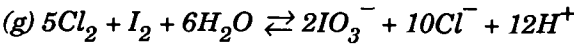
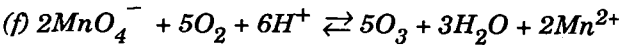
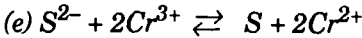
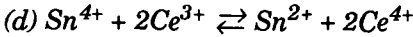
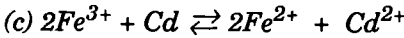
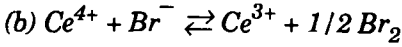
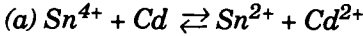
katılıyor. Bu koşullarda demir Cd^{2+} yi elementel duruma indirgeyebilir mi?

(Yanıt : İndirger)

13.52. *0,1 M Fe^{3+} ; 0,1 M Fe^{2+} ve 0,1 M I^- içeren bir çözelti I_2 ile doyuruluyor. Bu koşullar altında çözeltide ortaya çıkan redoks reaksiyonunu bulunuz.*

(Yanıt: I^- iyonları Fe^{3+} tarafından elementel duruma yükseltgenir)

13.53. *Bütün maddelerin standart durumda olduğunu varsayarak aşağıdaki reaksiyonların hangi yöne doğru yürüdüklerini belirtiniz:*

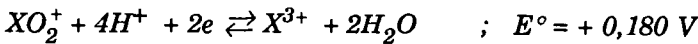
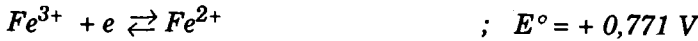


[Yanıt: (a) sağ ; (b) sağ ; (c) sağ ; (d) sol ; (e) sağ ; (f) sol ; (g)sağ]

13.54. *500 mL 1,0 M Cu^{2+} çözeltisine 500 mL 1,0 M Sn^{4+} ve 0,80 mol $Sn(k)$ katılıyor. Denge durumunda ortamda bulunan başlıca iyonlar hangileridir ve bunların konsantrasyonları nedir?*

(Yanıt: $[Sn^{4+}] = 0,5 \text{ mol/L}$ ve $[Sn^{2+}] = 0,5 \text{ mol/L}$)

13.55. *Aşağıdaki bilgiler veriliyor:*

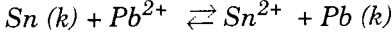


(a) *Bu sistemler arasındaki reaksiyonun denklemini yazınız.*

(b) *Denge sabitini bulunuz.*

[Yanıt: (a) $2\text{Fe}^{3+} + \text{X}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{XO}_2^+ + 4\text{H}^+$; (b) $K = 9,54 \cdot 10^{-19}$]

13.56. (a) Aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini bulunuz:

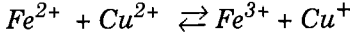


(b) 100 mL 0,100 M Pb^{2+} çözeltisine 0,0100 mol metalik kalay katıldığında dengedeki Pb^{2+} konsantrasyonu ne kadardır?

(c) Reaksiyon kantitatif olarak yürürmü?

[Yanıt: (a) 2,97; (b) $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L; (c) Hayır]

13.57. (a) Aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini bulunuz:



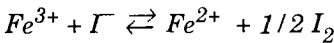
(b) 50 mL 0,100 M Fe^{2+} çözeltisine 50 mL 0,100 M Cu^{2+} çözeltisi katılıyor. Dengedeki Fe^{3+} konsantrasyonunu bulunuz.

[Yanıt: (a) $2,79 \cdot 10^{10}$; (b) 0,04999 mol/L]

13.58. Metalik gümüş 0,1 M Fe^{3+} çözeltisi ile çalkalanıyor. Dengedeki $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$ oranını bulunuz.

(Yanıt: $K = 2,9737$; $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0,0336$)

13.59. Aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini bulunuz:



(Yanıt: $K = 343,16$)

13.60. Bir potasyum iyodür çözeltisine son Fe^{3+} konsantrasyonu 0,1 M oluncaya kadar demir(III) nitrat aşırısı katılıyor. Fe^{2+} iyonunun son konsantrasyonunun 0,1 M olduğunu ve çözeltinin iyot ile doymuş bulunduğunu varsayarak iyodür iyonunun denge konsantrasyonunu bulunuz.

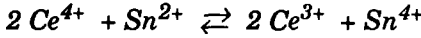
(Yanıt: $[\text{I}^-] = 1,06 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

13.61. 0,020 M gümüş nitrat çözeltisi metalik bakır ile çalkalanıyor. Reaksiyonun denge sabitini ve dengedeki Ag^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt: $[Ag^+] = 1,55 \cdot 10^{-9}$ mol/L)

13.62. Aşağıdaki reaksiyon için denge sabitini ve dengedeki

$[Sn^{4+}] / [Sn^{2+}]$ oranını bulunuz:



(1 mmol Sn^{2+} ile 2 mmol Ce^{4+} 100 mL ye çözülüyor)

(Yanıt: $K = 1,63 \cdot 10^{15}$; $[Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] = 1,18 \cdot 10^5$)

13.63. Aşağıdaki yarım reaksiyonlar veriliyor:



Red_1 ile Ox_2 arasındaki reaksiyonun denge sabiti $K = 1,0 \cdot 10^{52}$ olduğuna göre ikinci yarım reaksiyondaki elektron sayısı olan n değerini bulunuz.

(Yanıt: $n = 3$)

13.64. 400 mL 1,0 M Fe^{3+} , 200 mL 0,1 M Cr^{2+} ve 400 mL 1,0 M Sn^{2+} çözeltisi karıştırılıyor. Denge durumunda çözeltideki başlıca iyonların konsantrasyonlarını bulunuz.

(Yanıt: $[Cr^{3+}] = 0,02$ mol/L ; $[Fe^{2+}] = 0,40$ mol/L ; $[Sn^{2+}] = 0,02$ mol/L ; $[Sn^{4+}] = 0,38$ mol/L)

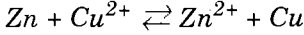
13.65. 0,010 M Cu^{2+} çözeltisi metalik çinko tozu ile çalkalanıyor. Denge sabitini ve dengedeki Cu^{2+} konsantrasyonunu bulunuz. (Dengedeki Zn^{2+} konsantrasyonunun 0,010 M olduğu varsayılacaktır.

(Yanıt: $K = 1,54 \cdot 10^{37}$; $[Cu^{2+}] = 6,50 \cdot 10^{-40}$ mol/L)

13.66. 50,0 mL 0,0150 M $SnSO_4$, 50,0 mL 0,0150 M $K_2Cr_2O_7$ ve 50,0 mL 0,116 M H_2SO_4 çözeltisi karıştırılıyor. Denge bileşimini ve gerilimini bulunuz.

(Yanıt: 0,00333 M $K_2Cr_2O_7$; 0,00500 M $Sn(SO_4)_2$; 0,00167 M $Cr_2(SO_4)_3$; 0,00167 M K_2SO_4 ; $8 \cdot 10^{-38}$ M $SnSO_4$; 0,0270 M

13.67. (a) Aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini bulunuz:



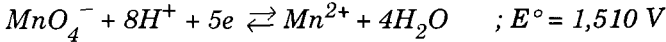
(b) 0,1 M CuSO_4 çözeltisine metalik çinko katılıyor. Çözeltide kalan Cu^{2+} konsantrasyonunu bulunuz.

[Yanıt: (a) $K = 1,54 \cdot 10^{37}$; (b) $[\text{Cu}^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-39}$ M]

13.68. Başlangıçta 0,010 M AgNO_3 ve metalik Cd içeren bir redoks sisteminin denge bileşimini ve gerilimini bulunuz.

(Yanıt: $[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 10^{-22}$ M ; $[\text{Cd}^{2+}] = 0,0050$ M ; $[\text{NO}_3^-] = 0,010$ M ve $E = 1,201$ V)

13.69. Asidik çözeltide permanganatın klörür iyonlarını elementel kloru yükseltgeyip yükseltgemeyeceğini inceleyiniz. Göz önüne alınacak yarım reaksiyonlar:



dur.

(Yanıt: Denge sabiti $K = 3,34 \cdot 10^{25}$ bulunur. Buna göre, ortamdaki bütün klorür kantitatif olarak elementel kloru yükseltgenir)

İndikatör elektrotlar ve pH ölçümü

13.70. 25 °C de bulunan bir çözeltiye hidrojen ve doymuş kalomel elektrotlar batırılarak oluşturulan pilin gerilimi 0,740 V olduğuna göre bu çözeltinin pH ını bulunuz.

(Yanıt: pH = 8,33)

13.71. 25 °C de pH = 10,60 olan bir çözeltiye hidrojen ve doymuş kalomel elektrotlar batırılarak oluşturulan pilin gerilimini bulunuz.

(Yanıt: $E_{\text{pil}} = 0,8741$ V)

13.72. 25 °C de $pH = 8,00$ olan bir çözeltiye normal kalomel elektrot ile antimon elektrot batırılarak oluşturulan pilin gerilimini bulunuz.

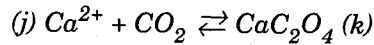
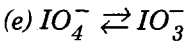
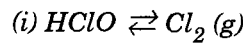
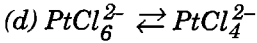
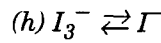
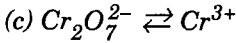
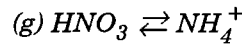
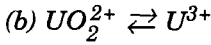
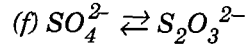
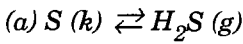
(Yanıt: $E_{pil} = 0,6053$ V)

13.73. 25 °C de $7,0 \cdot 10^{-4}$ M asetik asit içeren bir çözeltiye kinhidron katılıp bir platin tel batırılarak elde edilen elektrodun normal kalomel elektrot ile birleştirilmesiyle oluşan pilin gerilimini bulunuz.

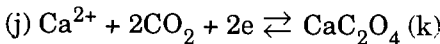
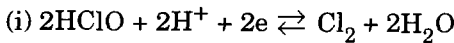
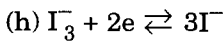
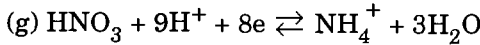
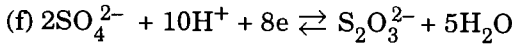
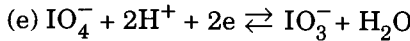
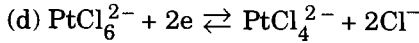
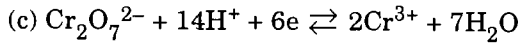
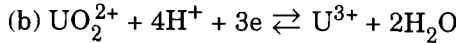
(Yanıt: $pH = 3,99$; $E_{pil} = 0,180$ V)

Redoks denklemlerinin kurulması

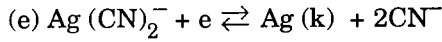
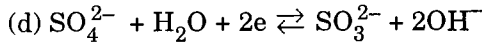
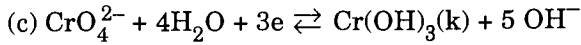
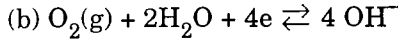
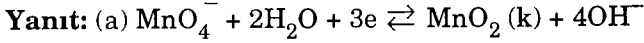
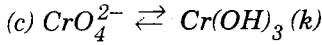
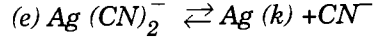
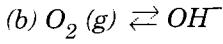
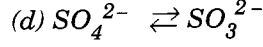
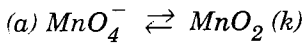
13.74. Asitli ortamda yürüyen aşağıdaki yarım reaksiyonların denklemlerini denkleştiriniz:



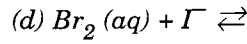
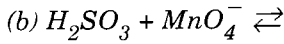
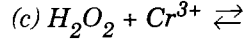
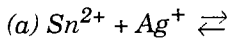
Yanıt: (a) $S (k) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$



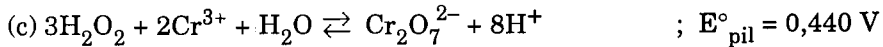
13.75. Bazik ortamda yürüyen aşağıdaki yarım reaksiyonların denklemlerini denkleştiriniz:



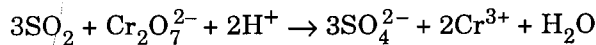
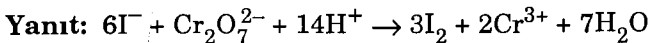
13.76. Asitli ortamda yürüyen aşağıdaki reaksiyonların denklemlerini tamamlayarak denkleştiriniz ve her bir reaksiyon için E°_{pil} gerilimlerini hesaplayınız:



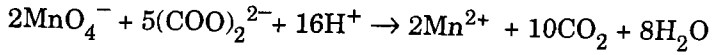
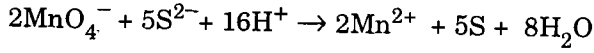
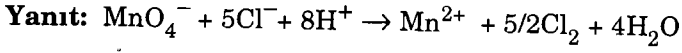
Yanıt:



13.77. Asidik ortamda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yardımıyla I^- nin I_2 ye ve SO_2 nin SO_4^{2-} e yükseltgenmesi ile ilgili denklemleri kurunuz ve denkleştiriniz.



- 13.78. *Asidik ortamda MnO_4^- yardımıyla Cl^- , S^{2-} ve $(COO)_2^{2-}$ iyonlarının yükseltgenmesi ile ilgili denklemleri kurunuz ve denkleştiriniz.*



KOMPLEKSLEŞME DENGELERİ (KOORDİNASYON KİMYASI)

14.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, bir metal iyonunun çevresinin buna kovalent bağlarla bağlı molekül veya iyonlar tarafından belirli bir geometrik düzene uygun biçimde sarılmasıyla oluşmuş bileşiklerdir. Koordinasyon bileşikleri *sabit oranlar yasası*'na uyarlar. Merkezdeki metal iyonunu belirli bir geometrik düzen içinde saran iyon veya moleküllere *ligand* ve metal iyonunun ligandlar ile oluşturduğu toplam kovalent bağ sayısına da metalin *koordinasyon sayısı* adı verilir. Koordinasyon bileşikleri merkezdeki metal iyonu ve onun çevresinde koordine olmuş ligandların taşıdıkları yüklere göre bir anyon, bir katyon veya bir nötral molekül olabilirler.

Bu tür bileşiklere, *koordinasyon bileşikleri*, eğer bileşik elektrikçe yüklü bir iyon ise *kompleks iyonlar*, *Werner kompleksleri*, *koordinasyon kompleksleri* veya kısaca *kompleksler* adı verilir.

Koordinasyon kimyasının doğuşu XVIII. yüzyılın sonlarına rastlar. Bu gelişmenin ilk aşamalarında varolan valans kuramları bu tür maddeler için geçerli değildi. Bu tür bileşikler, daha çok yapılarının anlaşılmasında *koordinasyon kompleks bileşikler* olarak adlandırıldı.

Bugün bu terim aynı anlamda kullanılmamaktadır.

İlk bulunan kompleksin, XVIII. yüzyılın başlarında Berlin'de ressamlara boya hazırlayan Diesbach tarafından bulunan ve KCN. Fe(CN)₂. Fe(CN)₃ biçiminde formüllendirilmiş olan *Prusya mavisi* olduğu sanılmaktadır. Daha sonraları 1798 yılında Tassaert*, kobalt (II) klorürün amonyaklı çözeltisini bir gece kendi haline bıraktığında portakal rengi kristalize bir çökeltinin oluştuğunu gördü. CoCl₃.6NH₃ biçiminde formüllendirilen bu bileşik 150°C ye kadar amonyak kaybetmez ve sülfat asidi ile saatlerce geri soğutucu altında ısıtılsa bile amonyum sülfat oluşmaz. Bir raslantı sonucu olan bu buluşla metal amminler kimyası başlamış oldu. Böylece 1798 yılı koordinasyon kimyasının başladığı tarih olarak kabul edilir. Daha sonraları A. Werner, PtCl₄ün amonyakla verdiği kompleksleri inceleyerek koordinasyon kuramını ortaya koymuştur. Metal hidratlara benzeyen metal amminler bunların yapılarının aydınlatılmasında yararlı olmuşlardır. Bağlı amonyak molekülünün bağlarının sağlamlığı, renklerdeki geniş değişiklikler ve *cis-* ve *trans-* durumlarının varlığı amonyağın bileşiğin bir parçası olduğunu düşündürmüştür.

Alışlagelmiş kimyasal bileşiklerden oluşum koşulları ve bileşimleri bakımından farklılıklar gösteren koordinasyon bileşikleri konusundaki deneysel sonuçlar 1893 yılında A. Werner tarafından ortaya konulan koordinasyon kuramı ile doğru olarak açıklanmıştır. Werner, platin ve kobalt ammin komplekslerinin eşdeğer iletkenliklerini, donma noktasını düşürmelerini ve AgCl biçiminde çökebilen serbest klorür iyonu sayılarını inceleyerek bir *birincil* (primer, normal veya asli) valansın varlığına ek olarak *ikincil* (sekonder veya artık) valans kavramını ortaya koymuştur. Werner'e göre.

1. Elementlerin büyük bir bölümü iki çeşit valans gösterirler: (a) birincil valans ve (b) ikincil valans. Bugün birincisine *yükseltgenme basamağı* ve ikincisine de *koordinasyon sayısı* adı verilmektedir.

* Tassaert, B.M.: *Ann. chim. phys.*, 28, 92 (1798).

2. Her element birincil ve ikincil valanslarını doyurma eğilimindedir

3. İkincil valanslar uzayda sabit ve belirli durumlara yönelmişlerdir ve kompleksin geometrik düzenini belirlerler.

Buna göre, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi doğru olarak $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ biçiminde formüllendirilebilir. Burada, kobalt(III) ün birincil valansı (veya yükseltgenme basamağı) üçtür ve üç klorür iyonu bu valansları doldurarak kobalt iyonunun yükünü nötralleştirmiştir. Kobalt(III) ün ikincil valansı (koordinasyon sayısı) altıdır. Koordinasyon sayısı metal iyonuna doğrudan bağlı atom veya molekül (ligand) sayısı olduğundan amonyak molekülleri ikincil valansı kullanarak *metale koordine olmuşlar* ve *metalin koordinasyon küresi'* ne yerleşmişlerdir. Benzer düşüncelerle $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ biçiminde formülendirilir.*

Bir kompleks iyonun yükü kompleksi oluşturan iyonların yüklerinin cebirsel toplamına eşittir:

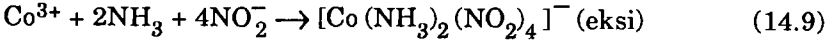
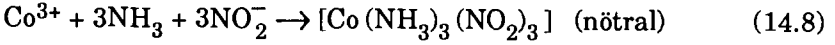
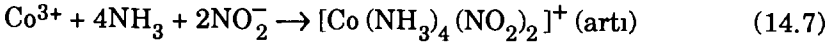


Kompleksi oluşturan ligandlar nötral moleküller ise kompleks iyonun yükü metal iyonunun yüküne eşittir:



Karışık ligandlardan oluşan kompleksler durumunda kompleksin yükünü iyonik türlerin yüklerinin cebirsel toplamı belirler:

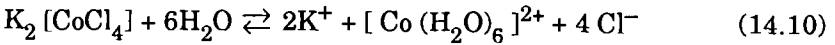
* Komplekslerin formüllerinin yazılmasında kompleksi oluşturan bileşenler (merkezi metal iyonu ve ligandlar) köşeli parantez içine alınarak belirtilir.



Kompleksler ve çifttuzlar

Uzun süre, bileşikler hepsi aynı türdenmiş gibi yanyana yazılarak formüllendirilmiş ve adlandırılmışlardır. Örneğin, 2KCl.HgCl_2 ve 2KCl.MgCl_2 gibi. Daha sonra bu ikisinin aynı yapıda olmadığı anlaşılmıştır. Her ikisinin de sulu çözeltisinde potasyum iyonları bulunmasına karşın birincisi mol başına üç ve ikincisi mol başına yedi iyon içerir. Bugün birincisinin cıva atomuna kuvvetle bağlı dört klorür iyonu içeren ve $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ biçiminde formüllendirilen bir koordinasyon bileşiği ve ikincisinin de yukarıda olduğu gibi formüllendirilen bir çifttuz olduğunu biliyoruz.

Bir bileşiğin sulu çözeltideki davranışı çifttuz-kompleks ayrımı için yeterli değildir. Örneğin, $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ ün X-ışınları ile yapılan incelenmesi dört klorür iyonunun kobalt(II) çevresinde tetrahedral olarak dizildiğini göstermiştir. Buna göre, bu bileşik bir çifttuz olmayıp bir koordinasyon bileşiğidir. Fakat bu labil (kararsız) kompleks su ile pembe bir çözelti vermek üzere reaksiyona girer:



Böylece, sulu çözeltideki davranışı bir çifttuz gibidir. Aslında aralarında bir ilke farkı olmayıp sadece disosiyasyon derecesi farkı vardır.

14.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN ADLANDIRILMASI

Eski adlandırma sistemleri

Werner'in koordinasyon kuramından önce koordinasyon bileşikleri için genel bir adlandırma sistemi kurmak olanaklı değildi. Önceleri bu bileşikler onları ilk kez bulan kişilerin adlarına göre adlandırıldılar. Bununla ilgili bazı örnekler (Çizelge – 71) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 71
Bileşiklerin onları bulanlara göre adlandırılması
 (Basolo ve Johnson, 4)

| Kompleks | Adı | Bugünkü formülü |
|--|-------------------|--|
| $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot 2\text{NH}_3$ | Reinecke tuzu | $\text{NH}_4 [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 (\text{NCS})_4]$ |
| $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ | Magnus yeşil tuzu | $[\text{Pt} (\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ |
| $\text{Co} (\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ | Erdmann tuzu | $\text{K} [\text{Co} (\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]$ |
| $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ | Zeise tuzu | $\text{K} [\text{Pt} (\text{C}_2\text{H}_4) \text{Cl}_3]$ |

Kompleksler üzerinde ilk çalışmalar amonyakla yapılmış ve ilk önce *metal ammin*'ler elde edilmiştir. Daha sonra CN^- , NO_2^- , NCS^- ve Cl^- iyonları ile çok sayıda kompleksin elde edilmesi bu adlandırma sisteminin yetersiz olduğunu göstermiştir. Buna karşın bu adların bazıları günümüzde de kullanılmaktadır.

Kompleks bileşiklerin büyük çoğunluğu renklidir. Bundan yararlanarak bileşikleri renklerine göre adlandıran bir sistem kurulmuştur. Kobalt(III) ve krom(III) ün aynı sayıda amonyak molekülü içeren kloroammin komplekslerinin yaklaşık olarak aynı renkte olması bu sisteme yol açmıştır. Daha sonraları, bu sistem renge bağlı olmaksızın amonyak sayısını göstermek için kullanılmıştır. Örneğin, $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ sarı olmayıp beyaz renklidir, fakat altı tane amonyak molekülü içerdiğinden *luteo-* öneki ile gösterilir. Bileşiklerin renklerine göre adlandırılmaları (Çizelge - 72) de gösterilmiştir. Renklere dayanan bu önekler bugün de zaman zaman kullanılmaktadır.

Werner'in koordinasyon kuramının hemen ardından koordinasyon bileşiklerini tuzlarına veya iyonik olmayan türlerine göre sistematik olarak adlandıran genel bir sistem kuruldu. Buna göre, tuzlara iki kelime-lik ve iyonik olmayan bileşiklere de tek kelimelik adlar verildi. Ayrıca, *-a*, *-o*, *-i* ve *-e* sonekleri metallerin + 1, + 2, + 3 ve + 4 yükseltgenme basamaklarını göstermek için kullanıldı. Örneğin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, hek-

saamminkobalti klorür ve $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ de diklorodiamminplatino olarak adlandırılır. Bu sistem yerini bugün kullanılan ve yükseltgenme basamaklarını parantez içinde Romen rakamları ile gösteren Stock sistemine bırakmıştır.* Buna göre, yukardaki örnekler heksaamminkobalt(III) klorür ve diklorodiamminplatin(II) olarak adlandırılır.

ÇİZELGE - 72

Bileşiklerin renklerine göre adlandırılması
(Basolo ve Johnson, 5)

| Kompleks | Rengi | Adı | Bugünkü formülü |
|---|---------|-----------------------|---|
| $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ | Sarı | Luteokobaltik klorür | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ | Mor | Purplekobaltik klorür | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | Yeşil | Praseokobaltik klorür | <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | Menekşe | Violeokobaltik klorür | <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Kırmızı | Roseokobaltik klorür | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ |
| $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3^*$ | Beyaz | Luteoiridyum klorür | $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ |

* Bu bileşiğin rengi sarı olmamakla birlikte altı tane amonyak molekülü içerdiğinden *luteo* olarak adlandırılmıştır.

IUPAC adlandırma sistemi

Bugün IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ın Anorganik Adlandırma Komitesi (Inorganic Nomenclature Committee) tarafından tavsiye edilen adlandırma sistemi kullanılmaktadır. Aşağıda bu sistem kısaca anlatılacaktır.

I. Merkezi atomlar : Merkezi atomlar formülde önce yazılır. Adlandırmada ise merkezi atomun adı ligandlardan sonra söylenir. Komplekse katılan bileşenler köşeli parantez içine alınarak yazılır.

II. İyonların sırası : Tuzların formüllerinin yazılmasında ve adlandırılmasında uyulan genel yol izlenerek önce katyon ve sonra anyon yazılır ve adlandırmada da aynı sıra izlenir.

* Stock, A.: *Z. angew. Chem.*, **321**, 373 (1919).

| | |
|---|---------------------------------|
| NaCl | sodyum klorür |
| $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ | heksaamminkrom(III) nitrat |
| $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ | potasyum heksakloroplatinat(IV) |

III. İyonik olmayan kompleksler : İyonik olmayan veya moleküler kompleksler tek kelime ile adlandırılırlar.

| | |
|---|-------------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ | trinitrotriamminkobalt(III) |
| $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3]$ | tris(glisinato)krom(III) |
| $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ | bis(asetilasetonato)bakır(II) |

IV. Ligandların adlandırılması : Nötral ligandlar bir molekül gibi adlandırılır. Eksi yüklü ligandlar, ligandın adının sonuna - o eki getirilerek ve oldukça seyrek karşılaşılan artı yüklü ligandlar da ligandın adının sonuna - yum eki getirilerek adlandırılır.

| | | | |
|------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------------|
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | piridin | S^{2-} | tiyo |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | trifenilfosfin | S_2^{2-} | disülfido |
| | | HS^- | merkaptto |
| F^- | fluoro | CN^- | siyano |
| Cl^- | kloro | CH_3O^- | metokso |
| I^- | iyodo | CH_3S^- | metiltiyo |
| Br^- | bromo | | |
| H^- | hidrido | NH_2^- | amido |
| OH^- | hidrokso | NH^{2-} | imido |
| O^{2-} | okso | NH_2NH_3^+ | hidrazinyum |
| O_2^{2-} | perokso | | |
| HO^{2-} | hidrojenperokso | | |

Su ve amonyak için bu kurallara uyulmaz ve özel adlar kullanılır:

H_2O *aqua*

NH_3 *ammin* (amonyak çift *m* ile, diğer aminler tek *m* ile

yazılır. Ayrıca aşağıdaki adlar da kullanılır:

| | | | |
|----|----------|----|--------------|
| NO | nitrozil | NS | tiyositrozil |
| CO | karbonil | CS | tiyokarbonil |

Bir organik asit proton kaybederek anyon durumuna geçerse bu durumda adının sonuna *-ato* eki getirilir. Ayrıca, monoprotik asitler dışındakiler için anyonun yükünün de belirtilmesi gereklidir:

| | |
|------------------------------------|------------------|
| $HOOC - CH(OH) - CH(OH) - COO^-$ | tartarato (1 -) |
| $^-OOC - CH(OH) - CH(OH) - COO^-$ | tartarato (2 -) |
| $^-OOC - CH(O^-) - CH(OH) - COO^-$ | tartarato (3 -) |

V. Ligandların düzenleniş sırasının belirtilmesi : Kompleksteki ligandlar (1) eksi, (2) nötral ve (3) artı yüklü sırasına göre çizgi ile ayrılmaksızın yazılır. Eksi ligandlar kendi aralarında (1) O^{2-} , OH^- ; (2) bir elementli öteki basit anyonlar; (3) çok atomlu anyonlar ve (4) alfabetik sıraya göre organik anyonlar yazılarak sıralanırlar. Molekül ve artı yüklü ligandlar ise (1) su, amonyak; (2) öteki anorganik ligandlar ve (3) alfabetik sırayla organik ligandlar sırasına göre yazılır.

| | |
|-------------------------------|--|
| $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | hidroksopentaaquaaluminyum iyonu |
| $[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]SO_4$ | kloronitrotetraamminplatin(IV) sülfat |
| $K_2[Cr(O)_2O_2(CN)_2(NH_3)]$ | potasyum dioksoperoksodisiyanoam- minkromat(VI) |
| $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ | amonyum tetratiyosiyanatodiam- minkromat(III) |
| $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]NO_3$ | kloronitrotetraamminkobalt(III) nit- rat |

VI. Sayı belirten önekler : Kloro, bromo, siyano gibi basit ligandların sayısını belirtmek için di, tri, tetra gibi önekler kullanılır. Ligandın

adının içerisinde mono, di, tri gibi önekler varsa bu gibi büyük ligandların (örneğin, etilendiamin ve trialkilfosfin) sayısını belirtmek için *bis* -, *tris* -, *tetrakis* - gibi önekler kullanılır.

| | |
|--|--|
| $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ | tris(etilendiamin)kobalt(III) klorür |
| $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ | potasyum trioksalatomanganat(III) |
| $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{SO}_4$ | diklorobis(etilendiamin)kobalt(III) sülfat |
| $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})_6]$ | heksakis(fenilizosiyanato)krom(VI) |
| $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ | tetrakis(fosfor(III) fluorür)nikel(0) |

VII. Adların bitimi : Eksi yüklü (anyonik) komplekslerde merkezi metal atomunun adı Latince olarak söylenir ve bunun sonuna - *at* eki getirilir.* Asitler durumunda - *ik* eki de kullanılır. Nötral veya artı yüklü komplekslerde merkezi metal atomunun adı Türkçe olarak söylenir ve sonuna bir ek getirilmez.

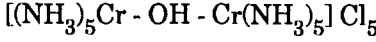
| | |
|--|----------------------------------|
| $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | kalsiyum heksasiyanoferrat(II) |
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ | heksaaquademir(II) sülfat |
| $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | heksaaquaaluminyum(III) iyonu |
| $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ | bis(dimetilglioksimato)nikel(II) |

VIII. Yükseltgenme basamakları : Merkezi metal atomunun yükseltgenme basamağı kompleksin adının sonuna aralık bırakmadan paranteze alınmış Romen rakamları ile yazılır. Eksi yükseltgenme basamakları için Romen rakamından önce eksi işareti konulur ve sıfır için 0 kullanılır.

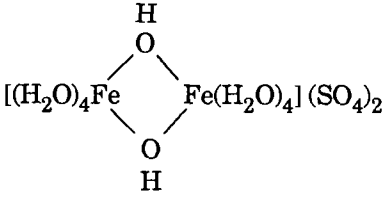
| | |
|--|--|
| $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ | sodyum tetrakarbonilkobaltat(- I) |
| $\text{K}[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_2(\text{NO})]$ | potasyum siyanodikarbonilnitrozilkobaltat(0) |
| $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ | pentakarbonildemir(0) |

* Nikel için *nikkolat* sözcüğü kullanılır.

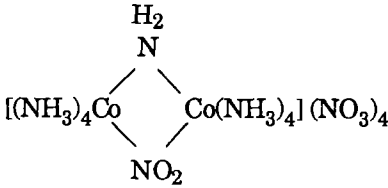
IX. Köprü grupları : İki koordinasyon merkezi arasında köprü oluşturarak bunları birbirine bağlayan ligandlar önlerine iki çizgi arasında Yunan harfi μ konularak adlandırılırlar. Bu harf her farklı köprü grubundan önce tekrarlanır.



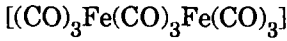
μ - hidrokso - bis - pentaamminkrom(III) klorür



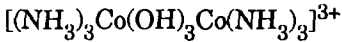
oktaaqua - μ - dihidroksodidemir(III) sülfat



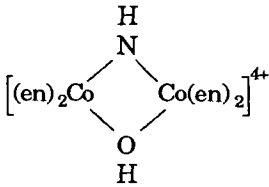
oktaammin - μ - amido - μ - nitrodikobalt(III) nitrat



tri - μ - karbonil - bis(trikarbonyldemir)

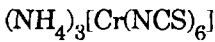


triamminkobalt(III) - μ - trihidroksotriamminkobalt(III)

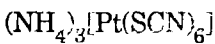


bis(etilendiamin)kobalt(III) - μ - imido - μ - hidrosobis(etilendiamin)kobalt(III)

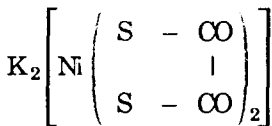
X. Bağlanma noktaları : Gerektiğinde, bir ligandın bağlanma noktası bağlı olan elementin sembolü iki çizgi arasında aharlık ve italik olarak ligandın adından sonra yazılır.



amonyum hekzakisosiyanato - N - kromat(III)

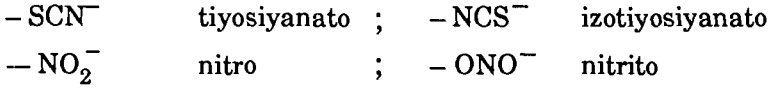


amonyum hekzakisosiyanato - S - platinat(IV)



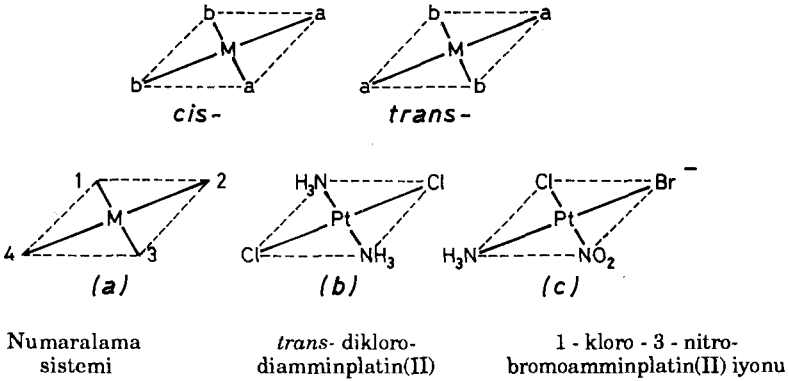
potasyum bis(etilendiyooksalat - S, S' -)nikolat(IV)

Tiyosiyanat (rodanür) ve nitrit iyonları için bağlanma yerine göre aşağıdaki adlar da kullanılır:



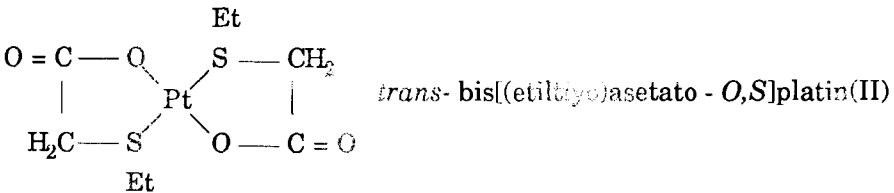
XI. Geometrik izomerler : Genellikle, geometrik izomerlerin adlandırılmasında bitişik yani birbirine yakın durumdaki ligandları belirtmek için *cis-* terimi ve karşıt yani birbirine göre 180° dönmüş ligandları belirtmek için de *trans-* terimi kullanılır. Bu durumlar her bir ligandın yerini belirtmek için bir numaralama sistemine gerek gösterir.

a) Kare düzlem kompleksler. Bu tür komplekslerde 1 - 3 ve 2 - 4 yerlerinde bulunan gruplar *trans-* durumundadırlar. *cis-* ve *trans-* örnekleri italik ile yazılır ve sonra bir çizgi konulur.

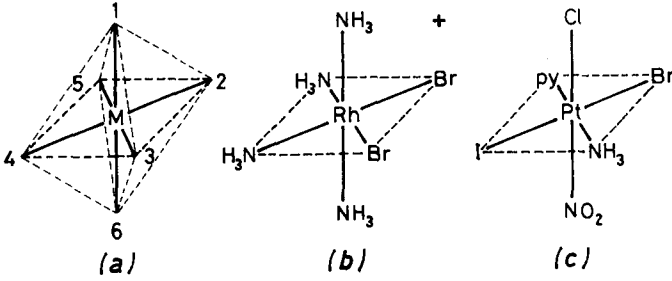


cis- [PtCl₂(Et₃P)₂] *cis-* diklorobis(trietilfosfin)platin(II)

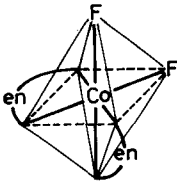
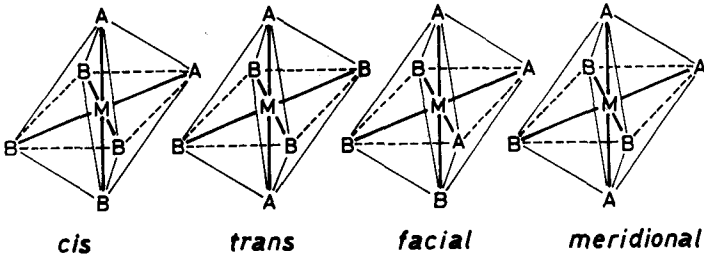
Yukardaki örnekte ikinci kompleksin (c) adlandırılmasında sadece iki *trans-* durumunu numaralamak yeterlidir. Buna göre, bu kare düzlem komplekste öteki iki ligand da *trans-* durumunda olmak zorundadır. Eşdeğer olan bu 2 ve 4 durumlarını söylemeye gerek yoktur. Kelebek durumunda da *cis-* ve *trans-* izomerleri ortaya çıkar.



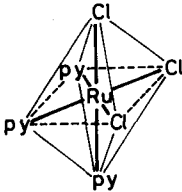
b) Oktahedral kompleksler. Bu tür komplekslerde numaralama sistemi kullanılabileceği gibi *cis-*, *trans-*, *fac-* ve *mer-* önekleri de kullanılabilir. Numaralama durumunda 1 - 6, 2 - 4 ve 3 - 5 konumunda bulunan ligandlar *trans-* durumundadır.



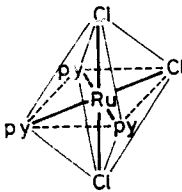
(a) Numaralama sistemi ; (b) *cis* - dibromotetraamminrodyum(III) iyonu ;
(c) 1 - kloro - 2 - bromo - 4 - iyodo - 6 - nitroamminpiridinplatin (IV) veya *trans* - kloronitro - *trans* - bromoyodoamminpiridinplatin(IV)



cis - bis(etilendiamin)difluorokobalt(III) iyonu



fac - triklorotris(piridin)rutenyum(III)



mer - triklorotris(piridin)rutenyum(III)

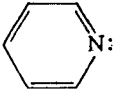
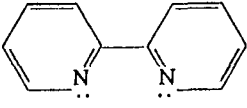
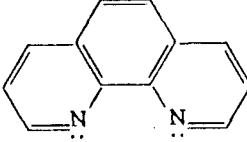
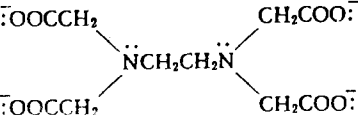
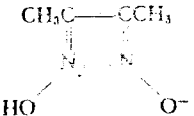
XII. Optik izomerler : Optikçe aktif yani polarize ışığın polarizasyon düzlemi üzerine etki eden bileşiklerde bu durum belirtilir. *Dextro* - ve *Levo*- çeviren bileşikler sırasıyla (+) ve (-) ile veya *d* ve *l* ile belirtilirler.

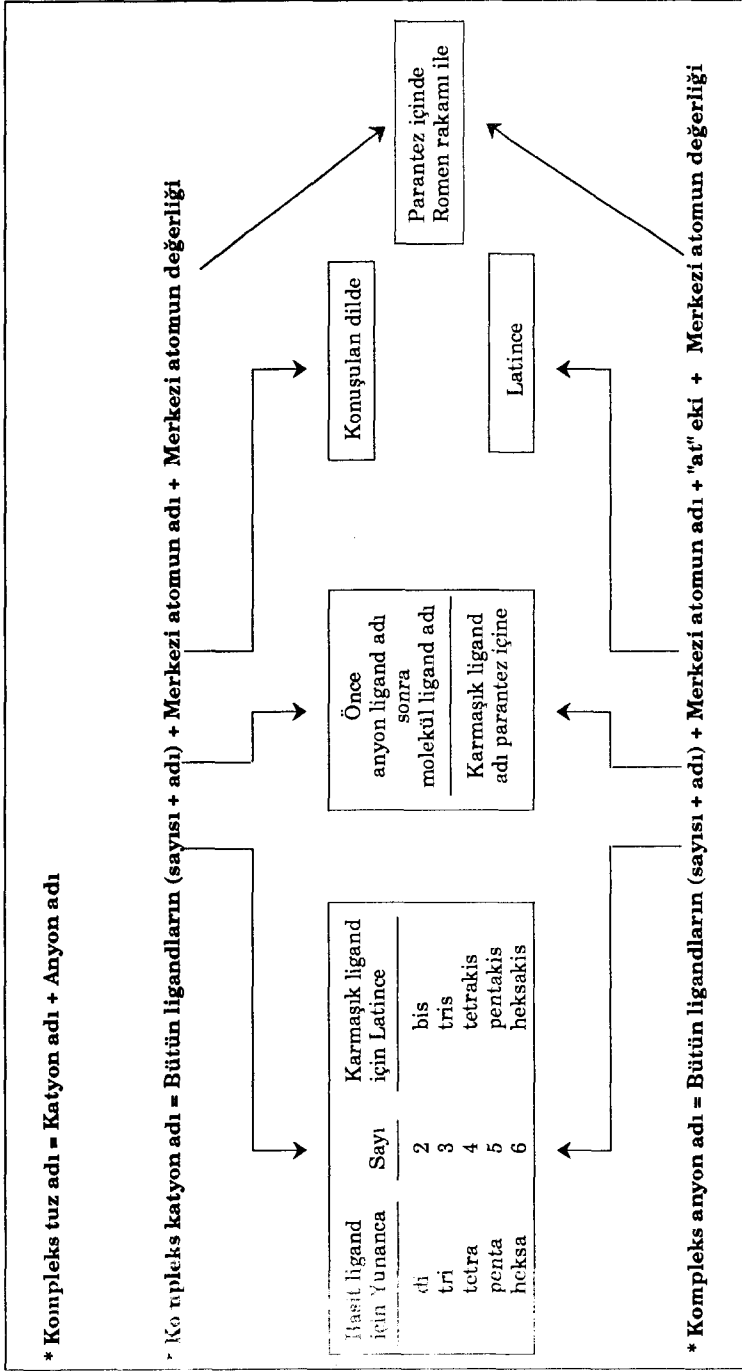
(+), veya *d* - $K_3[Ir(C_2O_4)_3]$: potasyum (+) veya *d* - trioksalatoiridat(III)

XIII. Kısaltmalar : Koordinasyon bileşiklerinin formülleri yazılırken karışık yapılu organik moleküller için kısaltmalar kullanılır. Kısaltmalar için uluslararası bir anlaşma olmamakla birlikte genellikle kabul edilmiş olan ve çok kullanılan bazı kısaltmalar (Çizelge - 73) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 73

Çok yaygın olarak karşılaşılan bazı ligandlar için kullanılan kısaltmalar
(Basolo ve Johnson, 19)

| Sembol | Ligandın adı | Formül |
|--------|--------------------------|---|
| en | etilendiamin | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| py | piridin |  |
| pn | propilendiamin | $\ddot{N}H_2CH_2CH(CH_3)\ddot{N}H_2$ |
| dien | dietilentriamin | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| trien | trietilentetramin | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| bipy | 2,2' - bipyridin |  |
| phen | 1,10 - fenantrolin |  |
| EDTA | etilendiamintetraasetato |  |
| DMG | dimetilglioksimato |  |
| gly | glisinato | $:NH_2CH_2COO^-$ |
| acac | asetilasetonato | $CH_3C(=O)CH=C(CH_3)O^-$ |



Şekil - 110 : Kompleks bileşiklerin adlandırılması. (Alpaut, 228).

14.3. KOORDİNATİF BAĞ KURAMLARI

Koordinatif bağ kuramları

Werner'in koordinasyon kuramında ortaya attığı ikincil valans kavramı komplekslerin bir çok özelliklerini ve stereokimyasını açıklamada çok yararlı olmuştur. Daha sonra atomun elektron yapısının aydınlatılması sonucunda ikincil valansa *koordinatif bağ* adı verilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin bağlarının ve geometrilerinin açıklanmasında başlıca üç kuramdan yararlanır. Bunlar, L. Pauling tarafından ortaya atılan *valans bağı kuramı* (VBT), *elektrostatik kristal alan kuramı* (CFT) ve *moleküler orbital kuramı* (MOT) dır. Bu kuramlar genel kimya açısından koordinatif bağı, komplekslerin oluşumunu ve yapısını açıklamakla birlikte analitik kimya açısından kompleks oluşumunu bir asit-baz reaksiyonu olarak açıklayan Lewis'in *elektron çifti bağı kuramı* çok daha kullanışlıdır.

Effektif atom numarası kuralı (EAN)

Oxford Üniversitesi profesörlerinden N.V. Sidgwick, kompleks oluşumu sırasında metallerin koordinasyon yoluyla yeterli sayıda elektron alarak kendilerinden sonra gelen asal gazın elektron yapısına ulaşmak istediklerini ileri sürmüştür.* Bu yolla metal atomunu çevreleyen elektronların sayısına *effektif atom numarası* adı verilir ve EAN ile gösterilir. Örneğin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksini ele alalım:

Kobaltın atom numarası 27 dir (27 elektronu var)

Co^{3+} 27 - 3 = 24 elektronu var

6 : NH_3 2.6 = 12 elektron verir

Buna göre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksinde kobalt(III) için EAN = 24 + 12 = 36 elektrondur. (Kripton sistemi).

Bu kuralın komplekslerin yapısının anlaşılmasında yararı olmakla birlikte çok sayıda istisnaları vardır ve ancak kalitatif anlamlar ve-

* Sidgwick, N. V. : *The Electronic Theory of Valency*. Clarendon Press, Oxford, 1927.

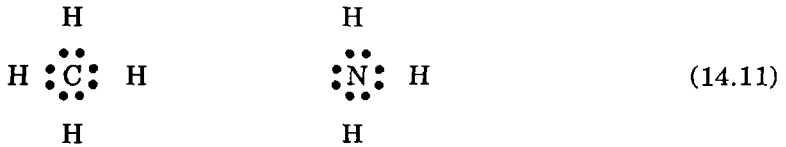
rebilir. Bu kural genellikle siyanür ve karbonil komplekslerine tam olarak uygulanabilir. Örneğin, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ ve $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ gibi komplekslerde metallerin EAN sı 36'dır. Buna göre, CO, Cl^- ve Br^- ün iki ve NO nun üç elektron verdiğini söyleyebiliriz. $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{CO})_5$ kompleksinde de her bir mangan atomu için EAN = 36'dır.

| | |
|---------------------------------|------|
| Her bir Mn atomunun elektronu | = 25 |
| 5 (CO) nun verdiği elektron | = 10 |
| Mn - Mn bağından gelen elektron | = 1 |
| Toplam elektron sayısı | = 36 |

Bir çok durumda metal komplekslerinin EAN ları asal gazların atom numaralarına eşit olmakla birlikte bu kuralın çok sayıda istisnası vardır. Örneğin, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksi için EAN = 50 ve $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ kompleksi için EAN = 38'dir. EAN kuralından metallerin koordinasyon sayılarının saptanmasında yararlanılır.

14.4. ELEKTRON ÇİFTİ BAĞI KURAMI

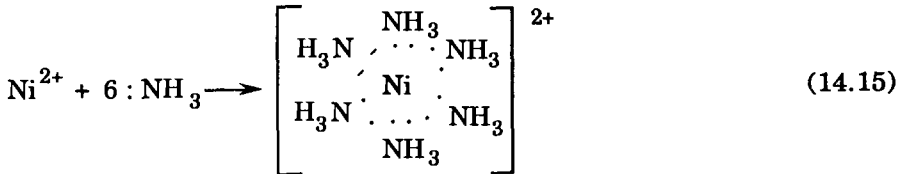
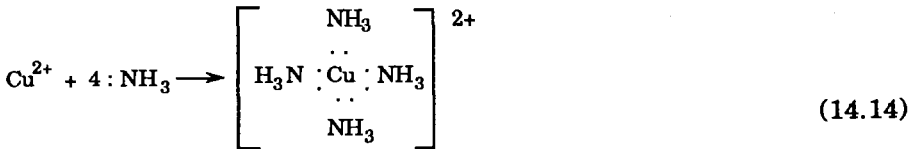
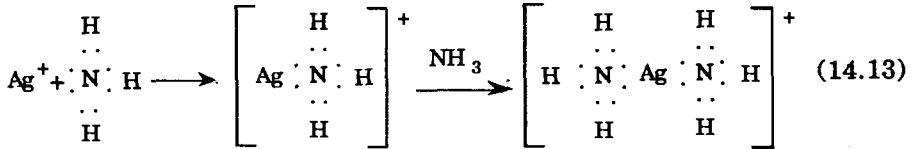
G.N. Lewis 1916 yılında Werner'in ikincil valansını ve koordinasyon bileşiklerindeki bağları elektron çiftleri ile açıklamıştır.* Buna göre, iki atom arasındaki kimyasal bağ bir elektron çiftinden oluşur. *Kovalent bağ* olarak adlandırılan bu elektron çifti bağı her iki atomun birer elektronunun ortaklaşması sonucu ortaya çıkar. Buna göre CH_4 ve NH_3 molekülleri aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



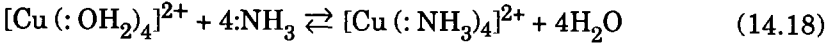
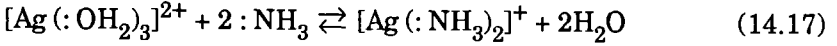
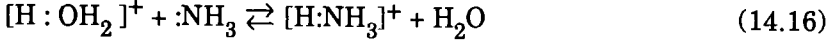
Moleküllerin bu tür gösterilişine *Lewis diyagramı* adı verilir. Bu diyagramların incelenmesi, CH_4 ve NH_3 moleküllerinde karbon ve azot atomlarının çevrelerinde sekizer elektronun toplanmış olduğunu gösterir.

* Lewis, G.N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).

Buna karşılık, NH_3 molekülünde azotun iki elektronu herhangi bir hidrojen atomu ile ortaklaşmamıştır ve azot üzerinde bir *serbest elektron çifti* vardır. Amonyak molekülü bir reaksiyon sırasında bu serbest elektron çiftini başka bir atoma vererek bir bağ oluşturabilir. Bu yolla oluşan bağ da kovalent bir bağdır yani bir elektron çiftinden oluşmuştur ve *koordinatif kovalent bağ* olarak adlandırılır. Kovalent bağ iki atomun birer elektronunun çiftleşmesi sonucu oluştuğu halde, koordinatif kovalent bağ her iki elektronun da bir atom tarafından verilmesi sonucu oluşur. Amonyak, asitlerle reaksiyona girerek bir koordinatif kovalent bağ oluşturur. Oluşan NH_4^+ iyonundaki dört tane N – H bağı birbirine eşdeğerdir. Bu durum koordinatif ve normal kovalent bağlar arasında büyük bir fark olmadığını gösterir.



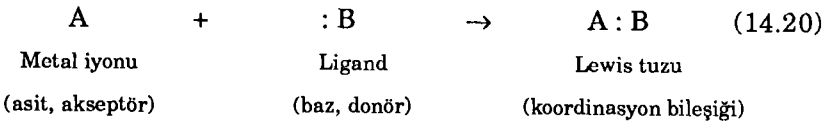
Bu reaksiyonlar sulu çözeltilerde meydana gelir. Daha doğru olarak, metallerin koordinasyon kürelerindeki su moleküllerinin amonyak molekülleri ile yerdeğiştirmesi sonucu oluştuğu söylenebilir. Örneğin, yukardaki kompleksleşme reaksiyonları aşağıdaki biçimde gösterilebilir:



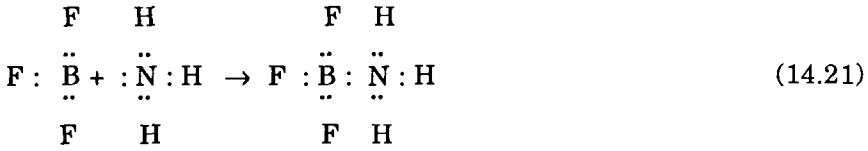
Merkez metal iyonu ile ligandlar arasındaki koordinatif bağlar ligandın doğasına bağlı olarak tam kovalent veya kısmen iyonik olabilirler. Bu bağlar $M \leftarrow L$ veya $M^{\delta-} : L^{\delta+}$ biçiminde de gösterilirler.

Lewis, asit-baz kuramına göre, bir elektron çifti alabilen maddeler asit (elektron akseptör) ve bir elektron çifti verebilen maddeler baz (elektron donör) olarak tanımlanır. Böylece *akseptör* ve *donör* terimleri *asit* ve *baz* terimleri yerine kullanılır. Bu kuram susuz ortamda ve proton-suz asitlerin (BF_3 , $AlCl_3$, SO_3 , SiF_4 gibi) reaksiyonlarının açıklanmasında yararlıdır. Ayrıca, metal koordinasyon komplekslerinin oluşumu asit-baz reaksiyonları olarak düşünülerek kolayca anlaşılabilir.

Ligandlar ortaklanmamış elektron çifti içerdiklerinden birer Lewis bazıdırlar. Buna göre kompleks oluşumu bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak,



biçiminde gösterilir. Yukardaki metal ammin örneklerinde bu açıkça görülmektedir. F_3BNH_3 ve $C_5H_5NSO_3$ gibi bileşikler *katılma bileşikleri* olarak adlandırılır. Oysa bunlar Lewis'e göre koordinasyon bileşikleridir. Örneğin,

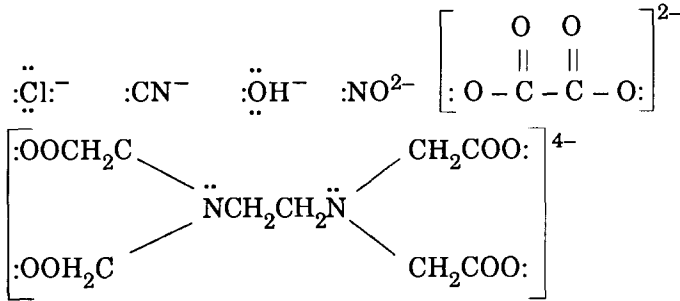


Lewis'e göre bir nötralleşme reaksiyonu

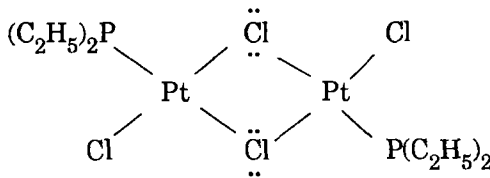


biçiminde gösterilir. Gümüş diammin kompleksinin oluşumunda Ag^+ iyonu, protona benzer biçimde ve bir diprotik asit gibi davranır ve koordinasyon suyu amonyakla yer değiştirir.

Ligandlar metallerle paylaşacakları ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip olduklarından birer Lewis bazıdır. Molekül ligandlar için H_2O , $:\text{NH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$, $:\text{CO}$ ve $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ örneklerini, iyonik ligandlar için de,



örneklerini verebiliriz. Eğer bir ligand atomu birden fazla serbest elektron çifti içerirse bir köprü grubu olarak rol oynar. Örneğin,



de olduğu gibi.

14.5. VALANS BAĞI KURAMI

(Valance Bond Theory, VBT)

(14.15)

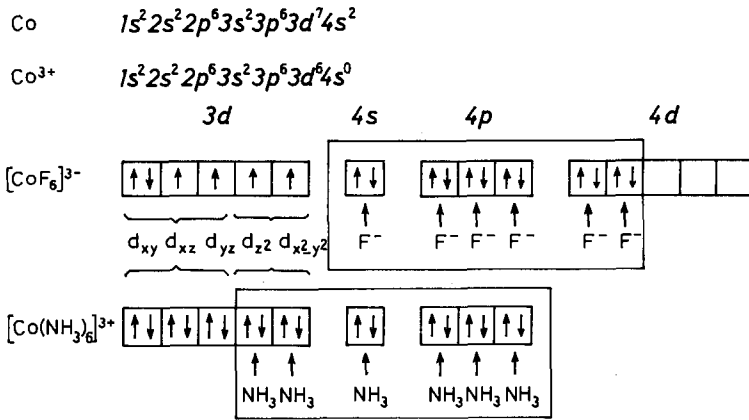
Valans bağı kuramı Linus Pauling tarafından geliştirilmiş ve koordinasyon kimyası alanında yaygın olarak kullanılmıştır. Bu kuram metal komplekslerinin geometrik yapısının ve magnetik özelliklerinin açıklanmasında iyi sonuçlar verir. Buna karşılık, absorpsiyon spektrumlarının açıklanması gibi konularda yetersiz kalır. Komplekslerin absorpsiyon spektrumlarının açıklanmasında özellikle *kristal alan kuramı* (CFT) çok iyi sonuçlar verir. Komplekslerin bağlarının ve özelliklerinin açıklanmasında *moleküler orbital kuramı* (MOT) ve *ligand alan kuramı* (LFT) da kullanılır. Biz burada valans bağı kuramı ile kristal alan kuramını kısaca inceleyeceğiz.

Valans bağı kuramına göre komplekslerdeki bağların bütünüyle kovalent olduğu varsayılır. Metalin atomik orbitallerinin uygun kombinasyonları birbirleri ile birleşerek *hibrit orbitalleri* oluştururlar. Oluşan bu hibrit orbitalleri uzayda belirli yönelişler gösterirler. Metalin hibrit orbitalleri ile ligandların atomik orbitallerinin çakışması sonucunda kovalent nitelikteki metal - ligand bağları oluşur. Çeşitli hibrit orbitalleri ile bunların uzaydaki yönelişleri (Çizelge - 74) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 74
Hibrit orbitalleri ve yönelişleri
(Basolo ve Pearson, 37)

| Koordinasyon sayısı | Hibritleşmede kullanılan atomik orbitaller | Bağlı sağlamlık | Geometrik biçim |
|---------------------|---|-----------------|-------------------------|
| 1 | s | 1,00 | - |
| 1 | p | 1,73 | - |
| 2 | sp | 1,93 | doğrusal |
| 3 | sp ² | 1,99 | düzlem üçgen (trigonal) |
| 4 | sp ³ | 2,00 | tetrahedron |
| 4 | dsp ² | 2,69 | düzlem kare |
| 5 | dsp ³ , spd ³ | - | trigonal bipiramit |
| 5 | d ² sp ² , spd ³ | - | kare piramit |
| 6 | d ² sp ³ | 2,92 | oktahedron |

Valans bağı kuramını açıklamak için örnek olarak $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ komplekslerini göz önüne alalım. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksinde dört tane çiftleşmemiş elektron bulunmasına karşılık $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksinde elektronların tümü çiftleşmiştir. Birer Lewis bazı olan ligandların her biri bir koordinatif kovalent bağı oluşumu için bir elektron çifti katkıda bulunur. Bu komplekslerin her ikisi de oktahedral yapıda olup d^2sp^3 hibritleşmesi sonucu oluşmuşlardır. Bunların valans bağı kuramına göre elektronik yapıları (Şekil - 111) de gösterilmiştir.



Şekil - 111 : $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ komplekslerinin valans bağı kuramına göre bağ yapıları.

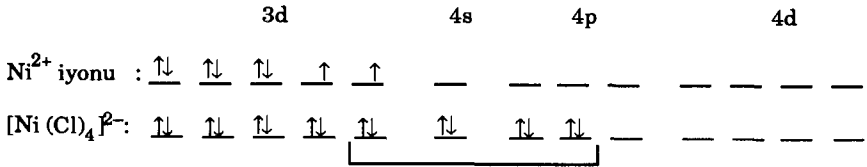
Altılı koordine sistemlerde hibrit orbitalleri s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} atomik orbitallerini kapsar ve oluşan altı tane d^2sp^3 hibrit orbitali bir oktahederin köşelerine doğru yönelmiştir.

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksi için aynı temel enerji düzeyine ilişkin d, s ve p orbitalleri (4d, 4s ve 4p) hibritleşmişlerdir. $nd^2 ns np^3$ tipindeki bir hibritleşme sonucu oluşan kompleksler hibritleşmede "dış" d orbitallerinin kullanılmış olması nedeniyle dış-orbital (outer-orbital) kompleks olarak adlandırılırlar. Öte yandan, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksindeki hibritleşmede s ve p orbitallerinden daha düşük temel enerji düzeyindeki d orbitalleri kullanılmıştır. Böyle bir kompleks, $(n-1)d^2 ns np^3$ tipindeki bir hibritleşme sonucunda oluşmuştur ve hibritleşmede "iç" d orbitallerinin kul-

lanılması nedeniyle *iç-orbital (inner-orbital) kompleks* olarak adlandırılır.

ÖRNEK : *Tetrakloronikkolat(II) iyonunun valans bağı diyagramını çiziniz. Bu kompleksin magnetik momenti iki tane çiftleşmemiş elektron bulunduğunu gösterdiğine göre bu iyon paramagnetik midir yoksa diyamagnetik midir?*

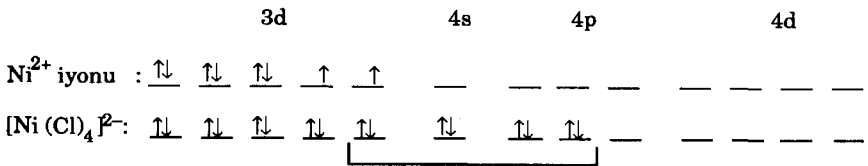
Çözüm : Komplekste iki tane çiftleşmemiş elektron bulunduğuna göre valans bağı diyagramı,



dır. [NiCl₄]²⁻ iyonu sp³ hibritleşmesi sonucu oluştuğundan yapısı tetrahedraldir. Komplekste iki tane çiftleşmemiş elektron bulunduğundan kompleks iyon paramagnetiktir. (Yüksek spinli kompleks).

ÖRNEK : *Tetrasiyanonikkolat(II) iyonu diyamagnetik olduğuna göre bu kompleksin yapısını valans bağı kuramına göre açıklayınız.*

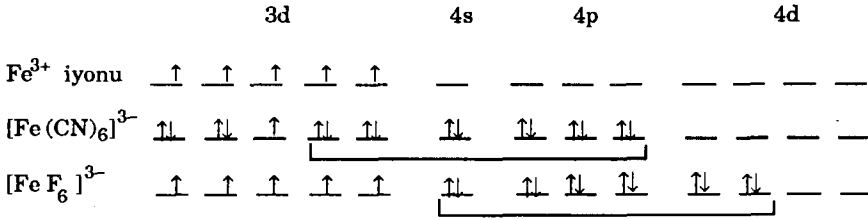
Çözüm : Kompleksin valans bağı diyagramı,



dır. [Ni(CN)₄]²⁻ iyonu dsp² hibritleşmesi sonucu oluşmuştur ve bu nedenle kare düzlem yapısındadır. Çiftleşmemiş elektron içermez ve bu nedenle de bir düşük spinli komplekstir.

ÖRNEK : *Heksasiyanoferrat(III) iyonuna ilişkin magnetik moment ölçümleri bu komplekste bir tane çiftleşmemiş elektron bulunduğunu, buna karşılık heksafluoroferrat(III) iyonuna ilişkin magnetik moment ölçümleri de bu komplekste beş tane çiftleşmemiş elektron bulunduğunu göstermektedir. Valans bağı diyagramlarını çizerek bu iki kompleks arasındaki yapı farkını gösteriniz.*

Çözüm : Komplekslerin valans bağı diyagramları,



dır. Her iki kompleks de oktahedral yapıda olmakla birlikte heksasiyanoferrat(III) iyonu düşük spinli ve heksafluoroferrat(III) iyonu da yüksek spinli komplekstir.

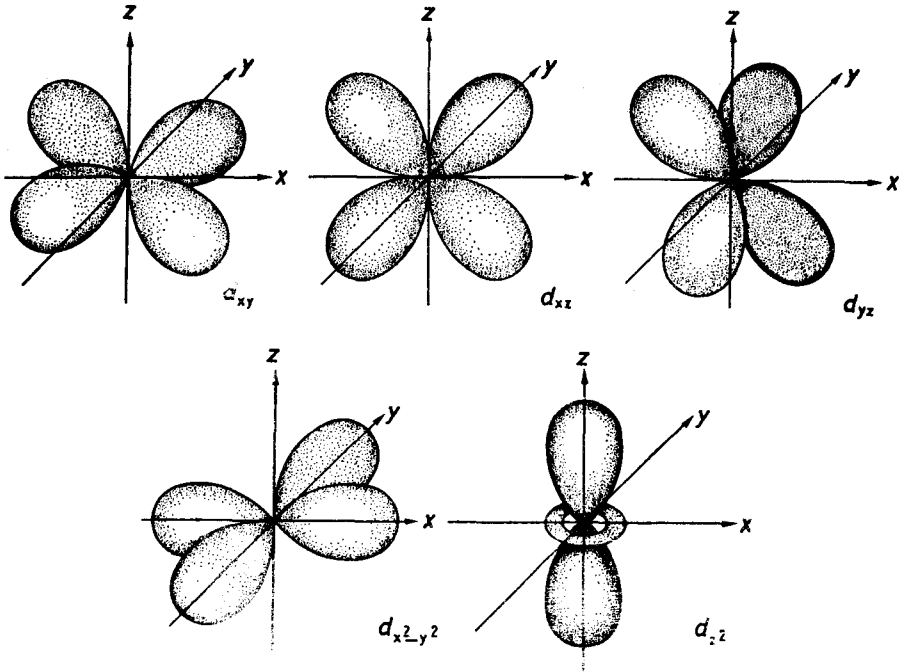
14.6. KRİSTAL ALAN KURAMI (Crystal Field Theory, CFT)

Kristal alan kuramı

Valans bağı kuramının koordinatif bağı bütünüyle kovalent nitelikte olduğunu varsaymasına karşılık 1930 lu yılların başlarında geliştirilen *elektrostatik kuram* koordinatif bağı bütünüyle iyonik olduğu varsayımı üzerine temellenir. Bu basit elektrostatik kuram yardımıyla koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusunda çeşitli açıklamalar yapılmıştır. Merkezi metal iyonunun büyüklüğü ve yükü, dipol momentler, ligandların büyüklüğü ve yükü gibi parametreler göz önüne alınarak elektrostatik potansiyel enerji denklemleri yardımıyla yapılan hesaplamalar kare düzlem komplekslerin yapısının açıklanması, aynı ligand ile aynı yük ve çaptaki metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin kararlılıkları arasındaki farkların nedenleri gibi konularda yetersiz kalmıştır.

Bu kuramın salt elektrostatik yaklaşımı yerine *d*- orbitallerinde bulunan elektronların bağlı enerjileri üzerine ligandların etkileri göz önüne alınarak *kristal alan kuramı* (Crystal Field Theory, CFT) geliştirilmiştir. Bu kuram 1930 lu yıllarda valans bağı kuramından biraz daha önce ortaya konulmuş olmakla birlikte moleküler geometri konusunda bilgi vermediğinden daha çok fizikçiler tarafından kullanılmıştır. Ancak 1950 li yılların başlarından bu yana özellikle geçiş metallerinin komplekslerinin spektrumlarının açıklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kristal alan kuramında metal iyonu ile ligandlar arasındaki bağı bütünleyle elektrostatik olduğu, yani karşıt yüklü iyonların veya artı metal iyonu ile dipolar moleküllerin eksi uçlarının birbirini çekmesi sonucu oluştuğu varsayılmıştır. Serbest durumdaki bir atomda bütün d -orbitalleri aynı enerjiye sahiptir. Atomun ligandlarla sarılması durumunda ligandlardan kaynaklanan *ligand alan* nedeniyle oluşan elektrostatik alanda bu eşitlik bozulur ve aynı temel enerji düzeyine ilişkin d -orbitallerinin enerjileri birbirinden farklıdır. d -orbitallerinin enerjilerinin birbirinden farklı düzeylere geçmesine *kristal alan ayrılması (yarılması)* adı verilir. Kristal alan kuramının anlaşılabilmesi için komplekslerin geometrik yapılarının ve d -orbitallerinin uzaydaki yönelişlerinin göz önüne alınması gereklidir. d -orbitallerinden iki tanesi ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) koordinat eksenleri boyunca ve üç tanesi de (d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz}) açığortaylar boyunca yerleşmişlerdir. (Şekil - 112).



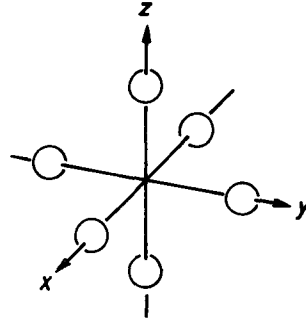
Şekil - 112 : d -orbitallerinin uzaydaki yönelişleri. (Lynch, 18-19).

Oktahedral kompleksler

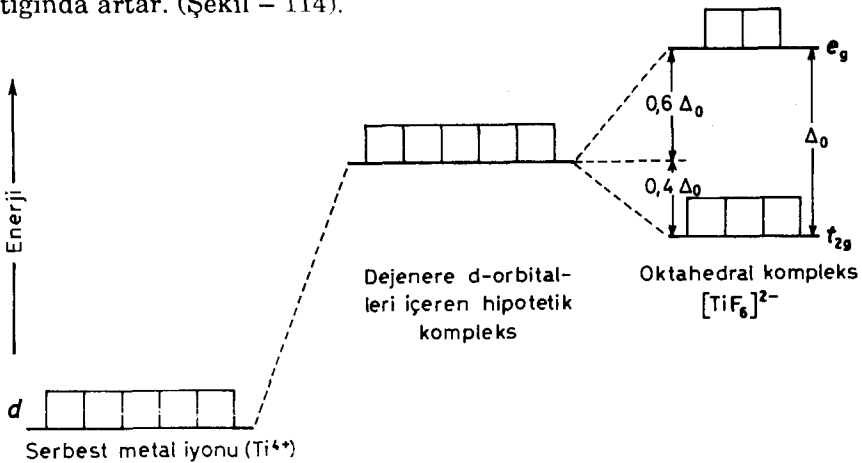
En önemli ve en çok karşılaşılan geometrik simetri oktahedral yapıdır. Altılı koordinasyona karşılık olan düzgün oktahedral yapıda merkezdeki metal iyonunun çevresine altı tane ligand simetrik olarak yerleşmiştir. (Şekil - 113).

CFT kuramını açıklamak için oktahedral bir kompleks olan $[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleksini göz önüne alalım. Bütün öteki türlerden izole edilmiş serbest (yalıtılmış, gazı) bir Ti^{4+} iyonunun elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ dır ve d -elektronları bulunmaz. Bu iyonun boş bulunan beş tane $3d$ -orbitali eşit enerjiye sahiptir. Bir elektron bu d -orbitallerinden herhangi birine aynı (eşit) kolaylıkla yerleşebilir. Aynı enerjiye sahip olan orbitallere *dejenere orbitaller* adı verilir.

$[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleksinde Ti^{4+} iyonu altı tane F^- iyonu tarafından sarılmıştır. Bu F^- iyonlarının varlığı elektronların Ti^{4+} iyonunun d -orbitallerine yerleşmesini daha güçleştirir. Bunun nedeni, elektronların eksi yüklü F^- iyonları tarafından itilmesidir. Başka bir deyişle, d -orbitallerinin enerjileri F^- iyonları (veya başka ligandlar) orbitallere yaklaştığında artar. (Şekil - 114).



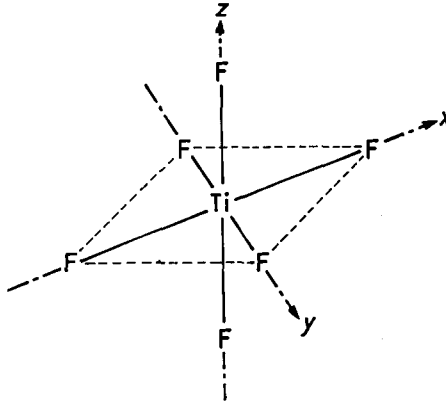
Şekil - 113 : Kartezyen koordinat sisteminde bir oktahedral kompleksin altı ligandı.



Şekil - 114 : Serbest metal iyonu, kristal alan yarımaması olmayan hipotetik kompleks ve oktahedral kompleksin d -orbital enerjileri. (Basolo ve Johnson, 36).

Eğer $[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleksinde Ti^{4+} iyonu altı tane F^- iyonu tarafından sarılırsa Ti^{4+} iyonunun beş d -orbitalinin enerjileri birbirine yakın yani bunlar dejenere olmalı fakat bunların enerjileri serbest Ti^{4+} iyonundakinden önemli oranda büyük olmalıdır. Bununla birlikte, bir oktahedral komplekste bütün d -orbitallerinin dejenere kalması hipotetik bir durumdur.

Oktahedral bir yapıya sahip olan $[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleksini açıklama kolaylığı için altı tane F^- iyonunu karteziyen koordinat sisteminin x , y ve z eksenleri boyunca göstererek şekillendirebiliriz. (Şekil - 115).



Şekil - 115

F^- iyonlarının yönelişi $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerine çok yakındır ve bu orbitaller e_g orbitalleri* olarak adlandırılırlar. Gerçekten e_g orbitalleri doğrudan F^- ligandlarına yönelmişlerdir. Buna karşılık t_{2g} orbitalleri olarak adlandırılan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligandların arasına yönelmişlerdir. Bunun sonucunda elektronların e_g orbitallerine yerleşmesi t_{2g} orbitallerine yerleşmesinden daha güçtür. Buna göre, e_g

* e_g ve t_{2g} simgeleri matematiksel grup kuramında kullanılan terimlerdir. t üçlü dejenere bir orbital grubunu ve e de ikili dejenere bir orbital grubunu gösterir. Metal iyonunun beş tane d -orbitalinin yerleri eşdeğer değildir. Bunlardan ikisi ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) karteziyen koordinat eksenini doğrultusunda en büyük elektron yoğunluğuna sahiptir. Bunlar e_g olarak gösterilir. Öteki üç d -orbitalinin (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) en büyük elektron yoğunlukları koordinat eksenlerinin arasına rastlar. Bunlar t_{2g} olarak gösterilir. Eksi yüklü bir iyonun merkez iyonuna yaklaşması durumunda e_g orbitalleri daha kuvvetli bir elektrostatik itme ile karşılaşılırlar ve bunun sonucunda daha yüksek enerjili duruma geçerler.

orbitalleri t_{2g} orbitallerinden daha büyük enerjiye sahiptir. Serbest metal iyonunun beş tane dejenere d -orbitalinin farklı enerjilere sahip d -orbital gruplarına ayrılması CFT nin en önemli ve birincil özelliğidir. Bu olay *kristal alan (CF) yarılması veya bölünmesi* (Crystal field splitting) olarak adlandırılır. Görüldüğü gibi, yarılma olayı d -orbitallerinin belirli bir yönelime sahip olmasından ve bunlara yönelen komşu atom, iyon veya moleküllerin orbitallerin enerjilerini değiştirmesinden kaynaklanır.

Ligandların oktahedral düzenlenmesinde t_{2g} ve e_g orbital gruplarının enerjileri farklıdır. Bunlar arasındaki enerji farkı Δ_0 simgesi ile verilir. Bir oktahedral sistem için t_{2g} orbitallerinin enerjisi beş tane dejenere hipotetik d -orbitalinin enerjisinden $0,4 \Delta_0$ daha az ve e_g orbitallerinin enerjisi de hipotetik dejenere d -orbitallerinin enerjisinden $0,6\Delta_0$ daha yüksektir. (Şekil – 114).

d -orbitallerinin kristal alan bölünmesininin büyüklüğü olan Δ , metal iyonu ile ligand arasındaki uzaklığa, bir d -elektronuna ilişkin ortalama elektron – çekirdek uzaklığına, ligandın yüküne veya dipol momentine bağlıdır. Metal – ligand uzaklığı ne kadar küçük, ortalama d -elektronu-çekirdek uzaklığı ile ligandın yükü veya dipol momentini ne kadar büyükse Δ bölünmesi de o oranda büyüktür.

Bir tane d -elektronu içeren bir oktahedral komplekste (örneğin, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) elektron en düşük enerjili d -orbitalinde kalır. Basit elektrostatik kuram bir kompleksteki d -orbitallerinin farklı enerjilere sahip olduğunu kabul etmez. Buna göre kuram, d -orbitallerinin hipotetik dejenere d -orbitallerinin enerjisine sahip olduğunu varsayar. Oysa gerçekte, d -elektronu hipotetik dejenere orbitallerden $0,4\Delta_0$ daha az enerjiye sahip olan t_{2g} orbitallerinden birine gider. Buna göre, oluşan kompleks basit elektrostatik kuramın öngördüğünden $0,4\Delta_0$ daha kararlıdır. Başka bir deyişle, elektronun ligandlardan olanak olduğu kadar uzak olan bir t_{2g} orbitaline yerleşmesi sonucunda d -elektronunun ve bütün kompleksin daha düşük enerjiye sahip olduğu söylenebilir.

Kararlılığı sağlayan $0,4\Delta_0$ değerine *kristal alan stabilizasyon enerjisi* (Crystal field stabilization energy, CFSE) adı verilir. Oktahedral komplekslerde metal iyonları için kristal alan stabilizasyon enerjileri (CFSE) (Çizelge – 75) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 75
Oktahedral komplekslerde
metal iyonları için kristal alan stabilizasyon enerjileri
 (Basolo ve Johnson, 39)

| Metal iyonundaki d elektronları | Stabilizasyon | | | Stabilizasyon | | |
|--|---------------|-------|------------|---------------|-------|------------|
| | t_{2g} | e_g | Δ_0 | t_{2g} | e_g | Δ_0 |
| 1 | | | 0,4 | | | |
| 2 | | | 0,8 | | | |
| 3 | | | 1,2 | | | |
| 4 | | | 0,6 | | | 1,6 |
| 5 | | | 0,0 | | | 2,0 |
| 6 | | | 0,4 | | | 2,4 |
| 7 | | | 0,8 | | | 1,8 |
| 8 | | | 1,2 | | | |
| 9 | | | 0,6 | | | |
| 10 | | | 0,0 | | | |

(Çizelge - 75) deki CFSE değerleri t_{2g} orbitallerine giren her bir elektron için $0,4 \Delta_0$ ve e_g orbitallerine giren her bir elektron için de $-0,6 \Delta_0$ alınarak kolaylıkla hesaplanabilir. Böylece, bir d^5 sistemi için beş tane elektronun t_{2g} ve e_g orbitallerine dağılımına bağlı olarak $CFSE = 3 (0,4 \Delta_0) + 2 (-0,6 \Delta_0) = 0,0 \Delta_0$ veya $CFSE = 5 (0,4 \Delta_0) + 0 (-0,6 \Delta_0) = 2,0 \Delta_0$ olarak bulunur.

Atomun temel durumunda iki eğilim vardır:

- 1) Elektronlar ligand alanda olanak oranında düşük enerjili orbitalleri doldurmaya çalışırlar.
- 2) Farklı orbitallere giden elektronlar spinlerini paralel kılmaya çalışırlar.

Tetrahedral kompleksler

Ortahedral kompleksler için yukarda açıklanan kristal alan yarılmasından sonra farklı geometrilerdeki kompleksleri göz önüne alalım. Bu yapılara bir oktahedral yapıdaki CF yarılmasından yola

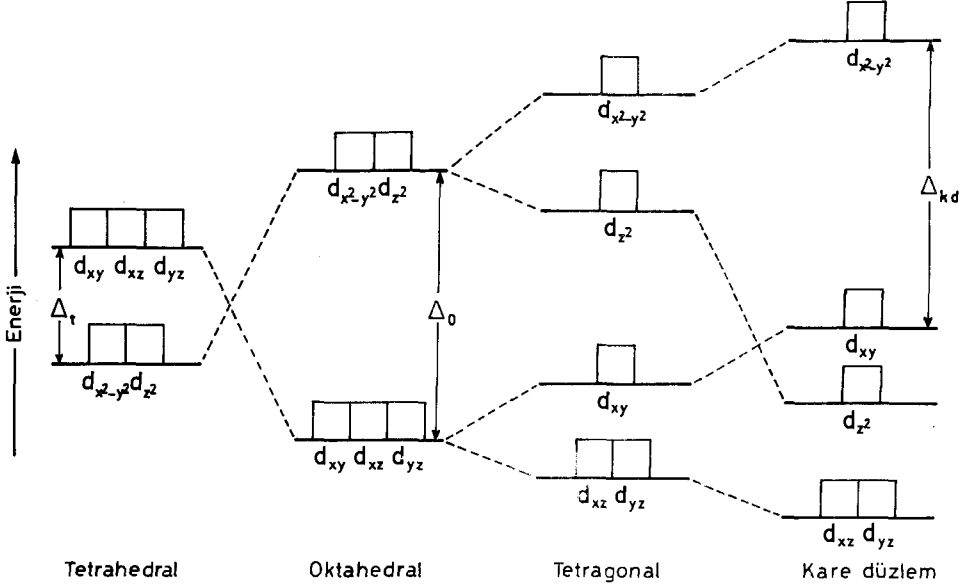
çıkıp geometrinin değişmesiyle yarılmanın nasıl değiştiğini inceleyerek yaklaşmak daha uygundur. (Şekil – 116). Düzgün bir ortahedronun kare düzlem yapıya karşılıklı (trans) durumdaki herhangi iki ligandın alınmasıyla geçilebilir. Genellikle, xy düzlemi kare düzlemi olarak alınır ve z eksenini boyunca olan karşılıklı grupların ortahedronun uzaklaştırıldığı varsayılır.

Eğer z eksenini boyunca olan ligandlar metal–ligand uzaklığını biraz arttıracak biçimde dışarıya doğru hareket ederse, xy düzlemindeki dört liganda oranla sonuç tetragonal bir yapıdır. (Şekil – 116). Bu durum xy düzlemindeki ligandların merkez iyonuna daha yaklaşmasına izin verir. Bunun sonucunda, xy düzlemindeki d -orbitalleri oktahedral yapıdakine oranla ligandlar tarafından daha büyük bir kuvvetle itilir ve $d_{x^2-y^2}$ ile d_{xy} orbitallerinin enerjilerinde bir artma ortaya çıkar. (Şekil – 116). Aynı zamanda, z eksenini boyunca veya xy ve yz düzlemlerindeki d -orbitalleri ligandlar tarafından daha küçük bir itilmeye uğrarlar ve bunun sonucunda z eksenini boyunca uzaklık biraz artar. Sonuç olarak, d_{z^2} orbitallerinin enerjileri oktahedral düzenlenmeye göre oldukça azalır. Buna karşılık d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri için hafif bir enerji azalması olur.

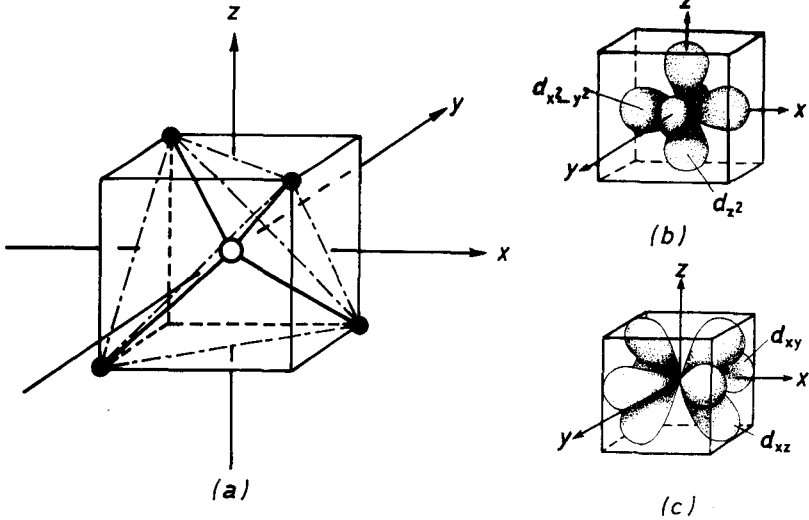
Benzer yaklaşımlar kare piramidal yapı için de yapılabilir. Burada, z ekseninde bir ligand ve xy düzleminde dört ligand ile merkez atom vardır. z eksenini üzerindeki iki ligandın bütünüyle alınması kare düzlem bir yapı verir ve $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinde daha fazla enerji artışı ile aynı zamanda d_{z^2} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinde daha fazla enerji azalışı ile birlikte ortaya çıkar.

Bir tetrahedral yapı için d -orbitallerinin CF yarılmasının göz önüne getirilmesi daha güçtür. Öncelikle bir küp içine yerleştirilmiş bir tetrahedronu göz önüne alalım. (Şekil – 117). Tetrahedronun dört köşesi kübün dört köşesine yerleşsin. x , y ve z eksenlerini kübün altı yüzeyinin merkezlerinden geçecek biçimde yerleştirelim. Bu durumda dört ligandın merkezi atomun d -orbitallerine göre konumunu göz önüne getirebiliriz. Karteziyen eksenler boyunca olan d -orbitalleri ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) eksenler arasındaki orbitallere (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) göre dört ligandan daha fazla uzaklaşır. Bunun sonucunda, e_g orbitalleri ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) tetrahedral komplekslerde düşük enerjili orbitallerdir ve t_{2g} orbitalleri (d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz}) bağıl olarak daha yüksek enerjilidir. Gözlemlendiği gibi, e_g

ve t_{2g} orbitalleri arasındaki enerji ayrılığı yani kristal alan yarılmaları Δ_t , Δ_0 nun yaklaşık yarısı kadardır.* Kristal alan etkileri ortahedral komplekslerin oluşumunu tetrahedral komplekslere göre kolaylaştırır.



Şekil - 116 : Farklı geometrilere sahip komplekslerde merkez iyonun d -orbitallerinin kristal alan yarılmaları. Δ nın altındaki harfler geometrik yapıları gösterir. (Basolo ve Johnson, 41).



Şekil - 117 : Merkezi bir kübenin merkezinde olan tetrahedral kompleks ve d -orbitallerinin konumları. (Basolo ve Johnson, 42; Dmitriev, 72).

$$* |\Delta_0| \approx 9/4 |\Delta_t|$$

Magnetik özellikler

Geçiş metallerinin komplekslerinin magnetik özellikleri CFT yardımıyla açıklanabilir. Geçiş metallerinin *d*- alt düzeyleri elektronlarla kısmen dolmuştur. Eğer Hund kuralı geçerliyse çiftleşmemiş elektronlar bulunmalıdır. Örneğin üç tane *d*- elektronu içeren bir metal iyonu d^3 sistemi olarak adlandırılır. Üç tane çiftleşmemiş elektrona sahip olmalıdır:

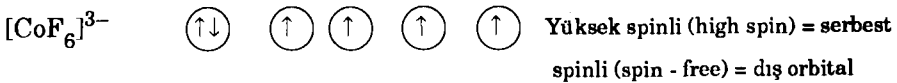


Bir d^8 metal iyonu üç tane elektron çifti ile iki tane çiftleşmemiş elektrona sahip olmalıdır:



Çiftleşmemiş elektronlar içeren maddeler bir mıknatıs tarafından çekilirler ve *paramagnetik* olarak adlandırılırlar. Bu çekim demir gibi *ferromagnetik* maddelerin gösterdiği çekime oranla çok zayıftır. Paramagnetik maddelerin bir mıknatıs tarafından çekiminin büyüklüğü çiftleşmemiş elektronların sayısının bir ölçümüdür.

Gözleendiği gibi, bazı geçiş metallerinin komplekslerinde Hund kuralına uyulmaz. Örneğin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ gibi bazı d^6 kobalt(III) kompleksleri bir mıknatıs tarafından çekilmez ve bunlar *diyamagnetik*'tir. Gaz (yalıtılmış) durumundaki metal iyonunun çiftleşmemiş elektronlarının bazılarının çiftleşmeye zorlandığı komplekslere *düşük spinli kompleksler* adı verilir. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksi *paramagnetik*'tir ve dört tane çiftleşmemiş elektron içerir. Bu tür komplekslere *yüksek spinli kompleksler* adı verilir. Böyle bir komplekste kompleksleşmiş metal iyonunun elektron dağılımı gazlaşmış iyondakine benzer biçimdedir. Bu iki kompleksteki elektron dağılımları aşağıda gösterilmiştir:

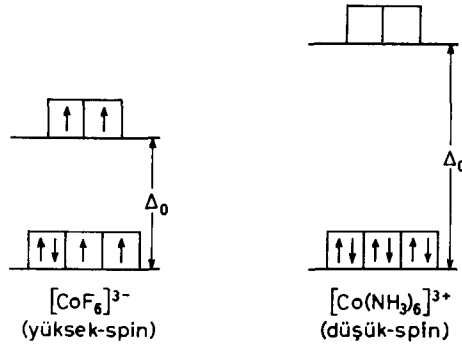


Böyle sistemlerde d -orbitallerindeki elektronların farklı dağılımının nedenlerini açıklamaya çalışalım. Elektron dağılımını belirleyen en az iki etken vardır. *Birincisi*, Hund kuralıdır ve buna göre elektronlar için normal eğilim çiftleşmemiş olarak kalmaktır. Aynı orbitali dolduran iki elektronun itici etkisinin üstesinden gelecek yeterli enerji elektronların çiftleşmelerine neden olur. *İkincisi*, bir CF varlığında, d -orbital elektronları düşük enerjili orbitalleri doldurma eğilimindedirler ve böylece olanak olduğu kadar ligandların itici etkisinden kaçınırlar. Eğer, Δ çok büyük değilse elektronları birbirinden olanak oranında ayırmak ve spinleri paralel kılmak enerji kazandırır. Bu durumda, karşılıklı Coulomb itmeleri küçülür ve bunların karşılıklı etkileri toplam enerjiyi azaltır. Bütün bunlar Δ nın büyüklüğüne bağlıdır. Bu nedenle iki durum ortaya çıkar:

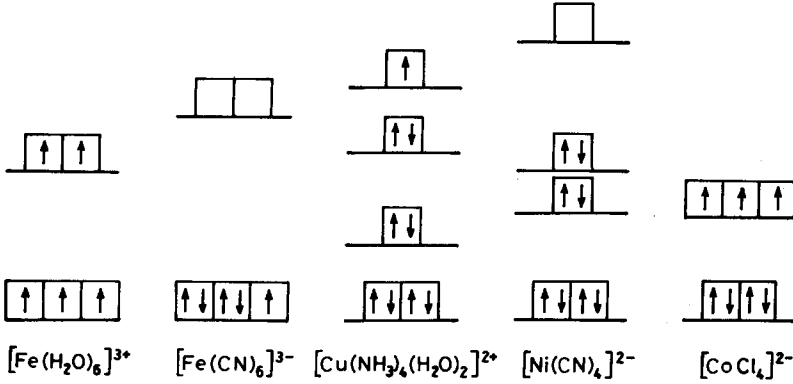
1) Eğer kazanılan stabilite (Δ), elektron çiftleşmesine bağlı olarak ortaya çıkan stabilite kaybının üstesinden gelecek kadar büyükse elektronlar çiftleşir. Elektronların t_{2g} orbitallerine yerleştiği bu tür kompleksler düşük bir spine sahiptirler ve *düşük spinli (low-spin) kompleksler* olarak adlandırılırlar. Bu tür kompleksler büyük Δ değerine sahip olduklarından bunlara *kuvvetli alan (strong - field) veya çiftleşmiş spinli (spin-paired) kompleksler* adı da verilir.

2) Eğer Δ küçükse, t_{2g} düzeyi paralel spinli üç elektronla dolduktan sonra gelen iki elektron paralel spin ile e_g orbitallerine yerleşirler. Beşten sonra gelen elektronlar spinleri zıt olarak t_{2g} orbitallerine yerleşirler. Oluşan kompleksler yüksek bir spine sahiptirler ve *yüksek spinli (high - spin) kompleksler* olarak adlandırılırlar. Bu tür komplekslerde Δ küçük olduğundan bunlara *zayıf alan (weak - field) veya serbest spinli (spin-free) kompleksler* adı da verilir.

Metal komplekslerinde CF yarılması ve elektron dağılımı ile ilgili örnekler (Şekil - 118) ve (Şekil - 119) da verilmiştir. (Şekil - 118) de görüldüğü gibi $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksi için Δ_0 değeri $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ için olanadan daha küçüktür.

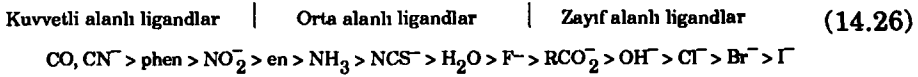


Şekil - 118 : Yüksek spinli ve düşük spinli oktahedral Co(III) komplekslerinde *d*- orbitallerinin bağıl CF yarılmaları. (Basolo ve Johnson, 44).



Şekil - 119 : Bazı metal komplekslerinde CF yarılmaları ve elektron dağılımları. İlk iki kompleks oktahedral, ötekiler soldan sağa doğru tetragonal, kare düzlem ve tetrahedraldir. (Basolo ve Johnson, 45).

Ligandların gözlemlenen CF yarıma etkileri aşağıdaki sıraya göre azalır:



Bu sıraya *spektrokimyasal dizi* veya *Fajans - Tsuchida dizisi* adı verilir.

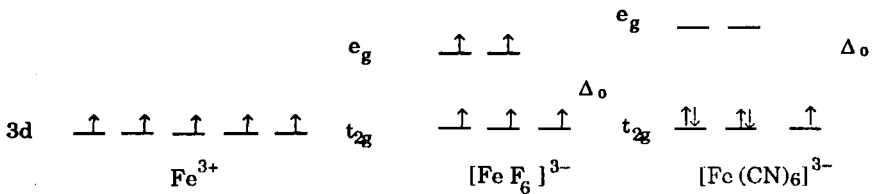
Kovalent bağlanma olasılığını da kapsayan düzeltilmiş bir kristal alan kuramı *ligand alan kuramı*'dır (Ligand Field Theory, LFT). Bu kuram, en azından kalitatif olarak, çeşitli ligandların neden olduğu kristal

alan yarılmalarını açıklar. CO, CN⁻, phen ve NO₂⁻ gibi en büyük kristal alanları veren ligandlar merkezi metal atomu ile π- bağları yapma yeteneğindedirler. Bu π-bağlanması CF yarılmasının büyüklüğünü önemli derecede artırır.

CF yarılmasının büyüklüğü metal iyonunun yükseltgenme basamağından ve *d*- elektronlarının tipinden de kuvvetle etkilenir. Metal iyonunun yükseltgenme basamağının artması kristal alan yarılmasının büyümesine neden olur. [Co(NH₃)₆]³⁺ kompleksi bir diyamagnetik ve düşük spinli komplekstir. Buna karşılık [Co(NH₃)₆]²⁺ kompleksi paramagnetik ve yüksek spinli komplekstir. Kobalt(III) kompleksindeki kristal alan yarılması kobalt(II) kompleksinden iki kat büyüktür ve bu elektronların çiftleşmesi ile sonuçlanır. Kobalt(III) için büyük Δ₀ değerinin büyük olması küçük ligandların büyük yüklü metal iyonunun daha yakınına yanaşabilmeleri ve bunun sonucunda *d*- orbitalleri ile daha kuvvetle etkileşime girmelerinden kaynaklanır. [Rh (NH₃)₆]³⁺ ve [Ir (NH₃)₆]³⁺ komplekslerinde kristal alan yarılması [Co(NH₃)₆]³⁺ dakinin daha büyüktür. Genelde, kristal alan yarılması 5*d* elektronları içeren komplekslerde en büyük ve 3*d* elektronları içerenlerde en küçüktür. Bu davranışın bir nedeni 5*d* orbitallerinin uzayda daha fazla yayılması ve böylece ligandlarla daha kuvvetli etkileşime girmesidir.

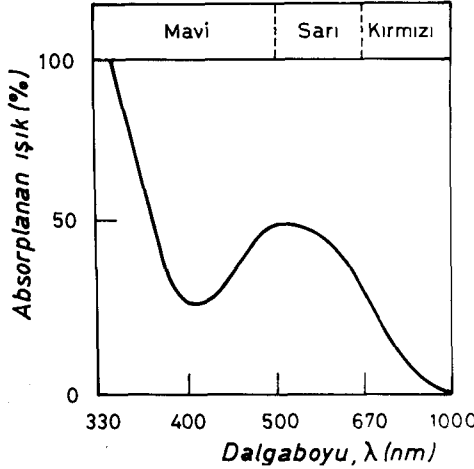
ÖRNEK : Heksasiyanoferrat(III) iyonu ile heksaflüoroferrat(III) iyonu arasındaki yapı farkını kristal alan kuramı yardımıyla açıklayınız.

Çözüm : Elektronların çiftleşmesi için enerji gerektiğinden ve [FeF₆]³⁻ kompleksinin Δ₀ ayrılması yeterli düzeyde büyük olmadığından bu komplekste elektronlar çiftleşmemiştir. Buna karşılık, [Fe(CN)₆]³⁻ kompleksinde Δ₀ ayrılması yeterli düzeyde büyük olduğundan elektronlar çiftleşmeye zorlanırlar.



Metal komplekslerinin renkleri

Kristal alan kuramının en önemli başarısı geçiş metallerinin komplekslerinin renklerini açıklamasıdır. Görünür ışığın absorplanması sonucunda d - orbitallerindeki elektronlar Δ enerji farklarının küçük olması nedeniyle düşük enerji düzeyinden (t_{2g}) yüksek enerji düzeyine (e_g) uyarılırlar ve bu da komplekslerin renklenmesine neden olur. Örneğin, titan(III) ün sulu çözeltisi menekşe renklidir. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin absorpsiyon spektrumu (Şekil - 120) de verilmiştir. Birden fazla d -elektronu içeren komplekslerin absorpsiyon spektrumları çok sayıda elektronik geçişlerin olması nedeniyle daha karmaşıktır.



Şekil - 120 : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin absorpsiyon spektrumu. Çözelti sarı ışığın absorplanması nedeniyle bunun tamamlayıcısı olan kırmızı-menekşe rengindedir. (Basolo ve Johnson, 47).

Planck denklemi bir elektronik geçişin E enerjisi ile absorplanan ışığın λ dalga boyu arasındaki ilişkiyi verir:

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ erg/foton} \quad (14.27)$$

Burada, h = Planck sabiti, ν = ışığın frekansı, λ = ışığın dalga boyu ve c = ışık hızıdır. N_A = Avogadro sayısı olmak üzere,

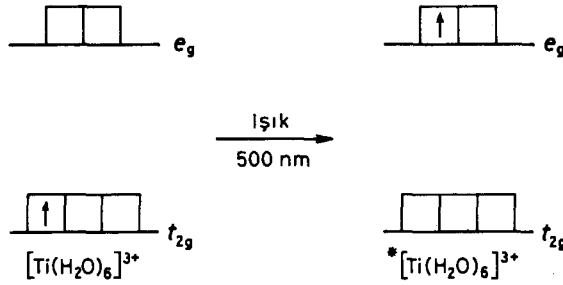
$$E = N_A h \nu = \frac{N_A hc}{\lambda} \text{ erg/mol} \quad (14.28)$$

olur. Burada sayısal değerler yerine konularak gerekli birim dönüşümleri yapılırsa,

$$E = \frac{28591}{\lambda \text{ (nm)}} \text{ kcal. mol}^{-1} \quad (14.29)$$

bağıntısı elde edilir.

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin görünür absorpsiyon spektrumu $\lambda = 500$ nm için maksimum gösterir ve buna karşılık olarak t_{2g} ile e_g orbitalleri arasındaki enerji farkı $75 \text{ kcal. mol}^{-1}$ dir. Δ_o için bulunan bu enerji değeri bağ enerjileri ile aynı büyüklük düzeyindedir.



Şekil - 121 : $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksinin renginden sorumlu olan $d-d$ elektronik geçişleri. (Basolo ve Johnson, 48).

Metal iyonu ve ligandın yapısı oluşan kompleksin rengini etkiler. d -orbitalleri kısmen dolu olan geçiş elementlerinin kompleksleri çoğunlukla renklidirler ve bunun sonucu olarak oluşumları kolaylıkla izlenebilir.

Demir(II), kobalt(II), mangan(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) nin aqua kompleksleri aynı oktahedral konfigürasyona sahip olmakla birlikte bunların Δ_o yarıлма enerjileri ve bunun sonucu olarak da renkleri farklıdır. Bu durum (Çizelge - 76) da özetlenmiştir.

ÇİZELGE - 76
Metal iyonlarının aqua komplekslerinin renkleri
 (Alimarin, 199)

| Iyon | d-orbitalinin doluşu | Atom numarası | Δ_o (kcal/mol) | Aqua kompleksinin rengi |
|------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| Mn ²⁺ | d ⁵ | 25 | 22,2 | Renksiz |
| Fe ²⁺ | d ⁶ | 26 | 29,6 | Sarı |
| Co ²⁺ | d ⁷ | 27 | 26,5 | Pembe |
| Ni ²⁺ | d ⁸ | 28 | 24,2 | Yeşil |
| Cu ²⁺ | d ⁹ | 29 | 35,9 | Koyu mavi |
| Zn ²⁺ | d ¹⁰ | 30 | | Renksiz |

Çinkonun aqua kompleksi kararlı bir *d*-orbital yapısına sahip olduğundan renksizdir. Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) dizisinde Δ_o nun giderek azalması absorpsiyon bandının uzun dalga boyu bölgesine kaymasına neden olur. Bakır(II) aqua kompleksinin beklenmeyen rengi bu kompleksin ortahedral yapısındaki bükülmeye (distorsiyon) bağlanabilir.*

Metallerin aqua komplekslerindeki su moleküllerinin başka ligandlarla yerdeğiştirmesi genellikle bunların daha kuvvetli ligand alanına sahip olmasından kaynaklanır. Bu durumda *d* - *d* geçişine karşılık olan enerji farkları daha da büyür ve absorpsiyon maksimumu menekşe bölgeye doğru kayar. Çoğu kez absorpsiyon şiddeti stereokimyasal bir değişme veya yük aktarım komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak büyür.

Demir(III) iyonunun halojenür ve rodanür kompleksleri yük aktarımı kompleksleridir ve bunların şiddetli absorpsiyon bantları vardır. Yükün bir ligandan metale aktarılması $SCN^- > Br^- > Cl^-$ dizisinden etkilenir. Bu durumu $[FeCl_4]^-$, $[FeBr_4]^-$ ve $[Fe(SCN)_4]^-$ kompleksleri dizisinde rengin derinleşmesi ortaya koyar. Bakır(II) kompleksleri için

* Cotton, F.A. ve Wilkinson, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, New York, 1964. s. 747 - 48.

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ve $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dizisindeki renk derinleşmesi de benzer biçimde açıklanabilir.

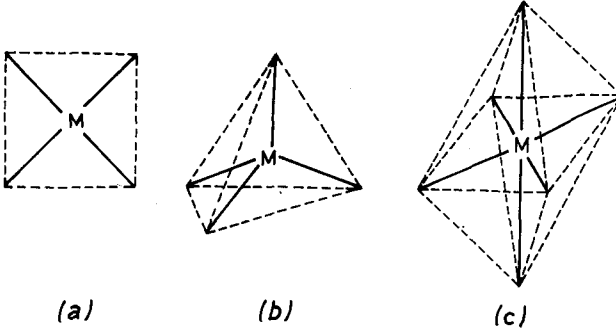
Spektrokimyasal diziye göre, oksijen içeren bir ligandın alanının kuvveti azot içeren bir ligandın alanından daha azdır. Bu durum, kobaltın asetat iyonu, amonyak ve nitrit iyonu ile oluşturduğu kompleks iyonların renk değişiminden açıkça görülür: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ve $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

14.7. KOORDİNASYON SAYILARI

Metal iyonları genellikle kararlı elektron düzenlerine sahip olmakla birlikte donör atomların elektron çiftlerini alarak yeni ve tamamlanmış elektron kabukları oluştururlar. Bir metal iyonunun aldığı elektron çifti sayısına *koordinasyon sayısı* adı verilir. Başka bir deyimle koordinasyon sayısı, belirli bir metal iyonu ile kovalent bağlar yapan donör grupların sayısıdır. Birçok metal iyonu için tek bir koordinasyon sayısı vardır. Bununla birlikte, bir metal iyonunun koordinasyon sayısı koordine olan ligandın doğasına bağlı olarak değişebilir. Örneğin, nikel(II) çeşitli komplekslerinde dört, beş ve altı koordinasyon sayısına sahip olabilir. Bazı metal iyonları belirli sayıda ligandla koordinasyona hazır oldukları halde aynı ligandın ek sayılarına karşı büyük direnç gösterirler. Örneğin, cıva(II) nin dörtlü koordinasyon bileşikleri oluşturmasına karşın ligandlardan ikisi öteki ikisine oranla bağlanmaya daha yatkındır. J. Bjerrum'a göre cıva(II) nin değeri iki olan bir *karakteristik koordinasyon sayısı* ve değeri dört olan bir *maksimum koordinasyon sayısı* vardır. Böylece, merkez atomun bağlayabileceği maksimum ligand sayısına maksimum koordinasyon sayısı ve bu durumdaki bir merkez atoma da *koordinatif doymuş atom* adı verilir. Bununla birlikte, örneğin HgCl_4^{2-} deki dört klorür iyonu eşdeğerdir. Buna benzer durumlar bakır(II) ve gümüş(I) komplekslerinde de ortaya çıkar.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayıları dört ve altıdır. Bu metaller en kuvvetli kompleks yapıcılardır. Üç ve yedi sayılarına nadiren rastlanır. Ayrıca, bir metalin aynı yükseltgenme basamağında iki değişik koordinasyon sayısına sahip olması ve aynı metalin farklı yükseltgenme basamaklarında farklı koordinasyon sayılarına sahip olması durumlarına seyrek rastlanır. Bazı metallerin koordinasyon sayıları (Çizelge - 77) de verilmiştir. Metalin koordinasyon sayısı oluşan

kompleksin geometrik yapısını da belirler. Koordinasyon sayılarına göre oluşan komplekslerin geometrik biçimleri (Şekil – 122) de gösterilmiştir.



Şekil – 122 : En sık karşılaşılan geometrik biçimler: (a) Kere düzlem ; (b) Tetrahedron (düzgün dörtyüzlü) ; (c) Oktahedron (düzgün sekizyüzlü).

ÇİZELGE - 77

Bazı metallerin koordinasyon sayıları

| Koordinasyon sayısı | İyon | Kompleks |
|---------------------|------------------|--|
| 2 | H ⁺ | [HF ₂] ⁻ |
| | Ag ⁺ | [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ |
| 4 | Zn ²⁺ | [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ |
| | Cu ²⁺ | [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ |
| | Cd ²⁺ | [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ |
| | Hg ²⁺ | [Hg(CN) ₄] ²⁻ |
| 6 | Fe ²⁺ | [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ |
| | Co ²⁺ | [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ |
| | Ni ²⁺ | [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ |
| | Al ³⁺ | [AlF ₆] ³⁻ |
| | Fe ³⁺ | [Fe(CN) ₆] ³⁻ |
| | Cr ³⁺ | [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ |
| | Co ³⁺ | [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ |
| | Sn ⁴⁺ | [SnCl ₆] ²⁻ |
| | Pb ²⁺ | [PbF ₆] ²⁻ |
| | 8 | Mo ⁴⁺ |
| W ⁴⁺ | | [W(CN) ₈] ⁴⁻ |

14.8. LİGANDLARIN SINIFLANDIRILMASI

Ligandların sınıflandırılması

Ligandlar, koordinasyon bağları ile merkez metal iyonuna bağlanmaya yarayan ortaklanmamış elektron çiftine sahip iyon ve moleküllerdir. Buna göre, bütün Lewis bazları ligand özellikleri gösterirler. Ençok karşılaşılan ligandlar Cl^- , SCN^- , CN^- , OH^- , H_2O , NH_3 ve organik bazlardır. Ligandın merkez atoma doğrudan bağlanan atomuna *donör atom* adı verilir. Merkez atoma bağlı donör atomların sayısı, merkez atomun koordinasyon sayısını verir.

Ligand bir, iki, üç veya daha fazla sayıda donör atoma sahip olabilir. Örneğin, EDTA da altı tane donör atom vardır. Böyle durumlarda ligand merkez atomun birden fazla koordinasyon yerini kaplar. Ligandların sahip oldukları *donör atom* sayısına göre sınıflandırılması (Çizelge - 78) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 78

Ligandların donör atom (diş) sayısına göre sınıflandırılması

| Donör atom (diş) sayısı | Adlandırma | Örnekler |
|----------------------------|--------------------------|---|
| 1 | Monodentat (bir dişli) | H_2O ; NH_3 ; Cl^- |
| 2 | Bidentat (iki dişli) | CO_3^{2-} ; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| 3 | Tridentat (üç dişli) | $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ |
| 4 | Tetradentat (dört dişli) | $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ |
| 5 | Pentadentat (beş dişli) | — |
| 6 | Heksadentat (altı dişli) | $[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2^{4-}$ |

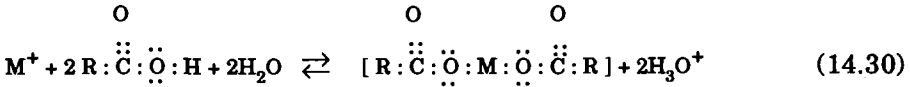
Daha çok sayıda donör atoma sahip ligandlara *polidentat*, *multi-dentat* veya *çok dişli* adı verilir. Ligandlar elektron yapılarına göre iki büyük gruba ayrılırlar:

1) Bir veya daha çok sayıda serbest elektron çiftine sahip olanlar. Örneğin, H_2O , NH_3 , I^- , CN^- , NH_2^- ve Cl^- .

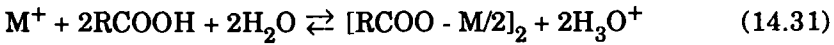
2) Serbest elektron çiftine sahip olmayıp π elektronlarına sahip olanlar. Örneğin, etilen ve benzen.

Genellikle bütün anyonlar donör nitelikte olmakla birlikte kompleks oluşturma kuvvetleri veya eğilimleri farklıdır. Sülfat ve nitrat aynı kompleksleşme eğilimine sahiptir fakat bunlar zayıf ligandlardır. Per-klorat için kompleksleşme eğilimi çok düşüktür.

Organik ligandlar farklı türde ve değişik sayıda donör grup içerirler. Azot içeren grup taşıyan organik ligandlar arasında *aminler*, *amidler*, *Schiff bazları*, *nitrozo* (–NO), *azo* (–N = N –) ve *siyanür* (–CN) bileşikleri sayılabilir. Alkolik, fenolik, eter ve keto oksijeni ile benzeri kükürt içeren gruplar koordinasyon yeteneği gösterirler. Bunlara ek olarak, iyonlaşabilen hidrojen atomu içeren gruplar H⁺ iyonunun ayrılmasından sonra metal iyonları ile koordine olurlar. Bu tür gruplara *tuz oluşturan gruplar* adı verilir. Başlıca tuz oluşturan gruplar –COOH (karboksil), –OH (alkolik veya fenolik), –COSH (tiyo-karboksil), –SH (merkapt), =NOH (oksim) ve =NH (imin) dir. Örneğin, bir organik asidin koordinasyon sayısı 2 olan bir metal ile kompleksleşmesi,



biçiminde gösterilebilir. Yalnız koordinatif bağ oluşturan elektron çifti göz önüne alındığında daha basit olarak,



Basit kompleks ve kelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulurlar. Bilinen ligandlar çok sayıda olmakla birlikte metal ile birleşebilen donör atomlar periyodik çizelgenin VA ve VIA gruplarındaki ametallerdir. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür. Genellikle, bir elektron çiftine sahip olan donör atomlar iki veya üç elektron çiftine sahip olanlara oranla tercih edilir. Örneğin, [Cu(H₂O)₄]²⁺ üzerine amonyak katılırsa [Cu(NH₃)₄]²⁺ kompleksi oluşur. Zaten sulu çözeltideki kompleksleşme reaksiyonları metal iyonlarının aqua komplekslerindeki (örneğin, [Cu(H₂O)₄]²⁺ ve [Fe(H₂O)₆]³⁺ gibi) H₂O moleküllerinin daha kuvvetle bağlanan ligandlar ile yerdeğiştirmesi biçiminde yürür.

Ligandların seçimliliği

Organik reaktif olarak kullanılan ligandların seçimli etkisi moleküllerinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlıdır. Kompleks yapıcı başlıca metal iyonlarının elektron yapıları ve elektron yapısının ligandın donör atomunun doğası ile ilişkisi (Çizelge - 79) da gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 79

Metallerin elektron yapılarına göre sınıflandırılması
(Alimarin, 253)

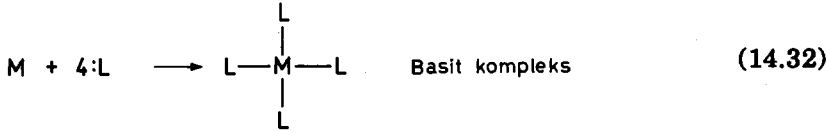
| Ligand | Metaller | | | | | | | |
|----------------------|--|----|-------------|----|----|----|----|---------|
| O - Ligandlar | Asal gazlara benzer iyon oluşturan metaller | | | | | | | |
| | Li | Be | B | | | | | |
| | Na | Mg | Al | | | | | |
| | K | Ca | Sc | | | Zr | | |
| | Rb | Sr | Y | | | Hf | | |
| | Cs | Ba | La, Ce - Lu | | | Th | | |
| N - Ligandlar | Kısmen dolu <i>d</i> veya <i>f</i> - orbitali içeren iyon oluşturan metaller | | | | | | | |
| | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu(II) |
| | | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag(II) |
| | | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au(III) |
| S - Ligandlar | Dolu <i>d</i> - orbitalleri içeren iyon oluşturan metaller | | | | | | | |
| | Cu(I) | Zn | Ga | Ge | As | | | |
| | Ag(I) | Cd | In | Sn | Sb | | Tl | |
| | Au(I) | Hg | Tl | Pb | Bi | | | |

Bir ligandın seçimliliği, koordinasyonda sterik engel yaratan süstitüentlerin girmesiyle birlikte artar. Yeterli derecede yüksek seçimlilik, pH seçimi, ligand konsantrasyonu ve metal iyonları arasındaki davranış farkını arttıran maskeleyiciler yardımıyla sağlanabilir. Organik reaktif olarak kullanılan ligandların seçimliliği analitik kimya açısından büyük önem taşır.

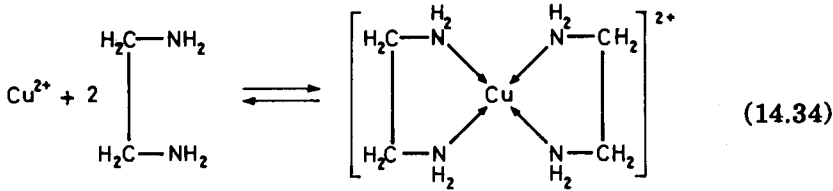
14.9. METAL KELATLARI

Metal kelatları

Eğer ligand bir tane donör atoma sahipse, metal atomu ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğine *basit kompleks* adı verilir. Eğer ligand iki veya daha fazla sayıda donör atoma sahipse, koordinasyon durumunda metal iyonu ile ligand atomları bir halka oluşturur. Bu tür koordinasyon bileşiklerine *metal kelatı* veya kısaca *kelat* adı verilir.*



Örneğin, koordinasyon sayısı 4 olan Cu(II) bir bidentat ligand olan etilendiamin (en) ile aşağıdaki biçimde bir kompleks oluşturur:



Buna göre, oluşan $[Cu(en)_2]^{2+}$ kompleksi iki tane beşli halka içeren bir *kelat bileşiği* 'dir. Etilendiamin ise bir *kelat ligandı* veya *kelat yapıcı* 'dır.

Eğer bir ligand iki metal iyonunu birbirine bağlıyorsa *köprü grubu* adını alır ve meydana gelen komplekse de *köprü kompleksi* adı verilir. Buna göre, kelatları sahip oldukları merkez metal atomu sayısına göre *mononükleer*, *binükleer* ve *polinükleer* kompleksler olarak sınıflandırabiliriz. "Poli" öneki yüksek bir molekül ağırlığını gösterir, oysa bu tür kompleksler genellikle sadece dimer ve trimerdir. Bu nedenle polinükleer deyimi yerine köprü kompleksi deyimini kullanmak daha uygundur.

* Kelat adı Yunanca makas anlamına gelen $\chi\eta\lambda\eta$ sözcüğünden gelir. Halka oluşumunda kelat terimi ilk kez Morgan ve Drew tarafından kullanılmıştır. [Morgan ve Drew: *J. Chem. Soc.*, 117, 1456 (1920)].

Kelatlarda merkez atomu olan katyonun elektrik yükü çevresindeki ligandlar tarafından genellikle karşılanır ve metalin koordinasyon sayısı doldurulur. Kelat oluşturan metallerin periyodik çizelgeye göre dağılımı (Şekil - 123) de gösterilmiştir. İlk incelenen kelatlar aminoasitlerin kelatlarıdır. 1904 yılında bunları inceleyen H. Ley, karakteristik renk vermenin kelatlar için son derece önemli bir özellik olduğunu farketmiş ve bunları *iç kompleks tuzlar* olarak adlandırmıştır. Bakır glisinatı inceleyen H. Ley, bunun halkalı ve kovalent yapılu olduğunu göstermiştir.*

Kelatlar anyon, katyon veya nötral durumda olabilirler. Kelat kompleksleri benzerleri olan basit metal komplekslerinden daha sağlamdırlar. Bu durum kelatlaşmadan dolayı ortaya çıkar ve kelat halkasındaki atomların sayısına bağlıdır. Genellikle en sağlam kelat halkaları çifte bağ içermeyen beşli ve çifte bağ içeren altılı halkalardır. Yedili halkalara çok seyrek rastlanır ve bugün için daha büyük halkalar bilinmemektedir.

Bir kelat yapıcı ligandın belirli bir metal iyonu ile oluşturduğu beş veya altı üyeli halkaların sayısı arttıkça kelatın kararlılığı da artar. Kelat yapıcı ligandın dış sayısının artmasına bağlı olan bu kararlılık artışına *kelat etkisi* adı verilir. Kelat etkisi, geçiş metalleri için öteki metallere oranla daha büyüktür.

| — Kelat oluşturan metaller | | --- Az sayıda kelat oluşturan metaller | |
|----------------------------|----|--|---|
| H | | | He |
| Li | Be | B | C N O F Ne |
| Na | Mg | Al | Si P S Cl Ar |
| K | Ca | Sc | Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe |
| Cs | Ba | Lantanidler | Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn |
| Fr | Ra | Aktinidler | Ku Ha |

Şekil - 123 : Kelat oluşturan metallerin periyodik çizelgeye göre dağılımı.

* Ley, H.: Z. Elektrochem., 10, 954(1904).

Kelat bileşiklerinin önemi

Kelat bileşikleri, analitik kimyada, kimya endüstrisinin çeşitli dallarında ve özellikle yaşam olaylarında önemli bir yer tutar. Örneğin, bitkilerde fotosentez katalizörü olan klorofil bir magnezyum kompleksi, oksijen taşıyıcı ödevini gören hemoglobin bir demir kompleksi ve canlılar dünyasının pigmentlerinden olan ftalosiyaninler de birer metal kompleksidir.

Kalitatif ve kantitatif ayırmalarda dimetilglioksim, 8-oksikinolin, kupferron, ditizon ve aluminon gibi kompleks yapıcı maddelerden yararlanır. Bunların en önemlilerinden biri etilendiaminotetraasetik asit (EDTA) tir. EDTA bazik çözeltilerde birçok metal iyonu ile kompleks oluşturduğundan bu iyonların volumetrik tayinlerinde geniş ölçüde kullanılır.

Endüstride boyar maddeler ve laklar alanında metal kelatlarından geniş ölçüde yararlanır. Ayrıca, iyon değiştiricilerin bir çoğu, inhibitörler ve otoksidasyon katalizörleri (örneğin, kobalt naftanat) yine metal kelatlarıdır. Almanyada Max Planck Enstitüsünden Dr. K. Ziegler ile İtalya'da Milano Üniversitesinden Prof.Dr. G. Natta katalizör olarak titan ve alüminyum komplekslerini kullanmışlar ve etilenin düşük baskıda polimerizasyonunu sağlamışlardır. Polietilenin teknik sentezini geliştirmeleri nedeniyle 1963 Nobel kimya ödülünü birlikte kazanmışlardır.

Karışım kompleksler

Ortamda birden fazla ligandın bulunması, ligandın dış sayısı ile metalin koordinasyon sayısının uyuşmaması veya metal iyonuna oranla az sayıda ligand varlığı durumunda *karışım kompleksler* oluşur. Bu tür komplekslerde bir metal iyonu birden fazla türde ligand ile kompleksleşmiştir. Genellikle, çok dişli kelat yapıcı ligandların varlığında metalin boş kalan koordinasyon yerleri monodentat ligandlar tarafından ve sulu çözelti durumunda H_2O veya OH^- tarafından doldurulur. (Çizelge – 80).

Çözeltilerdeki iyonlar için ortamda bulunan farklı ligandlarla kompleks oluşturma eğilimi oldukça fazladır. Bu tür komplekslerin rengi daha şiddetlidir ve bunlar basit komplekslere oranla daha kararlıdır. Ayrıca, basit komplekslerden daha iyi bir biçimde organik çözücüler tarafından ekstrakte edilirler.

Bakır(II) iyonu salisilat iyonları ile yeşil renkli bir kompleks, $[\text{Cu}(\text{Sal})_2]^{2-}$, ($\log \beta_2 = 18,4$; 20°C , $I = 0,1$) ve piridin ile de koyu mavi renkli bir kompleks, $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$, ($\log \beta_4 = 6,54$; 25°C , $I = 1$) oluşturur. Her iki kompleks de kloroformda çözünmez. Bu iki kompleksin birbiri ile karıştırılması durumunda pH ve öteki koşullara bağlı olarak bir dizi kompleks oluşur: $[\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{Sal})]$, $[\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{HSal})_2]$ ve $[\text{PyH}]_2[\text{Cu}(\text{Sal})_2]$. Oluşan bu karışım kompleksler daha şiddetli renklidirler ve kloroformda çözünürlükleri.

ÇİZELGE - 80
Karışım kelat tipleri

| Ligand | Metalin koordinasyon sayısı | |
|------------------------|-----------------------------|---|
| | 4 | 6 |
| Bidentat X—X | | |
| Tridentat X—X—X | | |
| Tetradentat X—X—X—X | | |
| Heksadentat | — | |

* Karışım kompleks

Ligand iyonlarının konsantrasyonundaki artış oluşan kompleksin daha büyük sayıda ligandı koordine etmesine ve renkte bir değişmeye neden olur. (Çizelge - 81). Hidrojen iyonu konsantrasyonu çözeltideki metal iyonlarının durumunu etkiler. Zirkonyum, titanyum gibi kuvvetle hidrolizlenen metal iyonları kuvvetli asitli ortamda organik ligandlarla seçimli olarak reaksiyona girerler.

ÇİZELGE - 81
Demir komplekslerinin bileşimi ve rengi üzerine pH etkisi
 (Alimarin, 262)

| Ligand | Kompleks | pH | Renk |
|------------------------|----------------------------------|-------|----------------------|
| Sülfosalisilik asit | $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ | 1 - 4 | Menekşe - pembe |
| | $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ | 4 - 8 | Kırmızı - kahverengi |
| | $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ | > 8 | Sarı |
| Pirokateşol | $[\text{Fe}(\text{Pyr})]^+$ | < 5 | Yeşil |
| | $[\text{Fe}(\text{Pyr})_2]^-$ | 5 - 9 | Menekşe |
| | $[\text{Fe}(\text{Pyr})_3]^{3-}$ | > 9 | Kırmızı |

Komplekslerin analitik kimya açısından sınıflandırılması

Kompleksler analitik kimya açısından aşağıdaki biçimde sınıflandırılırlar:

- (a) Anorganik katyon + anorganik molekül ligand'dan oluşan kompleksler. Bunlarda kompleksin yükü katyonun yüküne eşittir. Aqua ve ammin kompleksleri bu gruba girerler.
- (b) Anorganik katyon + anorganik anyon ligand'dan oluşan kompleksler. Bunlarda kompleksin yükü çok sayıda bulunan anyon ligandlardan dolayı genellikle eksiştir. Halojeno, tiyosiyano, siyano ve hidroks kompleksleri bu gruba girerler.
- (c) Anorganik katyon + organik ligand'dan oluşan kompleksler. Ligand nötral molekül veya anyon olabilir. Buna göre de kompleksin yükü (-), (0) veya (+) olabilir. Oksalat, dimetilglioksim, etilendiamin, 8-oksikinolin ve EDTA kompleksleri bu gruba girerler.

14.10. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNDE İZOMERİ

Aynı kimyasal bileşimde olan fakat farklı yapılar gösteren molekül ve iyonlara *izomer* ve bu olaya da *izomeri* adı verilir. Çeşitli izo-

meri tipleri vardır. Bunlardan en önemlileri geometrik ve optik izomerilerdir. Eğer izomeri atomların bağlarının düzenlerinin farklı olmasına dayanıyorsa *strüktür (yapı) izomerisi* adını alır. Atomların sırasının aynı olup hacımsal diziliş düzenlerinin farklı olduğu durumlarda *stereo izomeri*' den sözedilir.

Stereo izomeri

Yapısal formülleri aynı olmakla birlikte ligandların uzaydaki konumları farklı olan kompleksler birbirinin *stereo izomeri*'dir. Koordinasyon sayısına bağlı olarak stereo izomeri olanakları farklıdır. Stereo izomeri, *geometrik izomeri* ve *optik izomeri* olarak iki gruba ayrılır. Stereo izomeri özellikle koordinasyon sayısı dört ve altı olan kompleksler için önemlidir. Geometrik ve optik izomeri türleri komplekslerde tek başına veya birlikte ortaya çıkabilir.

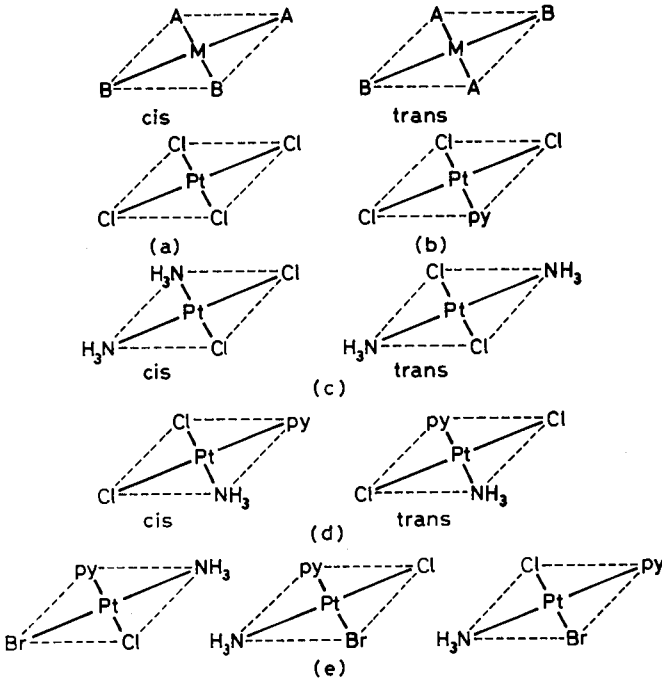
Geometrik izomeri : Bu tür izomeri koordinasyon sayısı 4 olan kare düzlem komplekslerde ve koordinasyon sayısı 6 olan oktahedral komplekslerde ortaya çıkar. Aynı tür ligandlar hacımsal olarak birbirine komşu ise *cis-* durumundadırlar. Hacımsal olarak karşıt iseler *trans-* durumundadırlar. Bu tür izomeriye *cis - trans izomerisi* adı da verilir.

Optik izomeri : Optik izomeri üzerinde ilk deneyler 1848 yılında Louis Pasteur tarafından yapılmış ve Pasteur sodyum amonyum tartarat kristallerinin iki farklı yapıda olduğunu görerek bunları elle ayırmıştır.

Bu tür izomerler sulu çözeltide polarize ışığın (tek bir düzlemde titreşen ışık) titreşim düzlemini sağa veya sola çevirmeleri ile farklıdır. Bu nedenle bunlara *optik izomer*'ler ve bu olaya *optikçe aktiflik* adı verilir. Bu izomerlerden *dextro (d)* izomeri polarize ışığı sağa, *levo (l)* izomeri de sola çevirir. Aynı maddenin iki izomeri için dönme yönü farklı olmakla birlikte dönme açısı aynıdır. Her iki izomeri eşit konsantrasyonda içeren bir çözelti yani (*d, l*) karışımı polarize ışığın düzlemini çevirmez ve optikçe aktif değildir. Bu gibi karışımlara *rasemik karışımlar* adı verilir. Optik izomerlerin yapısı bir cisim ile bunun ay-

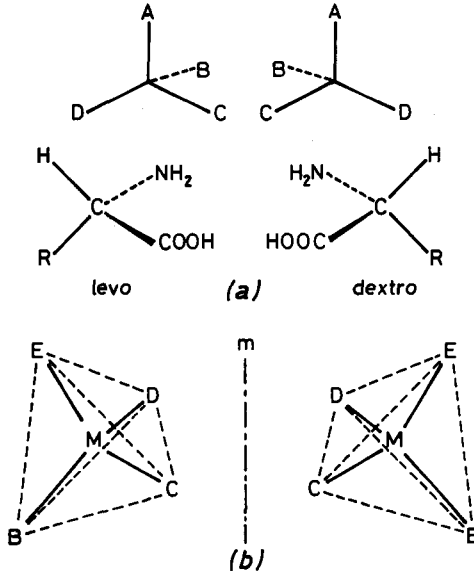
nadaki görüntüsü gibidir, yani hiç bir zaman üst üste çakıştırılmazlar. Örneğin, sağ ve sol el gibi. (Ayna izomerisi).

Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler kare düzlem veya tetrahedral yapıdadırlar. Kare düzlem komplekslerde yalnız geometrik izomeri (*cis* - *trans* izomerisi) ortaya çıkar. Aşağıda (Şekil - 124) de *cis* - *trans* izomerisine ilişkin çeşitli örnekler verilmiştir.



Şekil - 124 : (a) MB₄ tipi. Örnek: [PtCl₄]²⁻; (b) MB₃C tipi. Örnek: [PtCl₃(py)]⁻; (c) MB₂C₂ tipi. Örnek : [PtCl₂(NH₃)₂]; (d) MB₂CD tipi. Örnek: [PtCl₂NH₃(py)]; (e) MBCDE tipi. Örnek: [PtClBr(py)(NH₃)].

Dört ligandı da birbirinden farklı olan tetrahedral komplekslerde optik izomeri ortaya çıkar. Örneğin aminoasitlerde ortaya çıkan optik izomeri (Şekil - 125a) da gösterilmiştir.

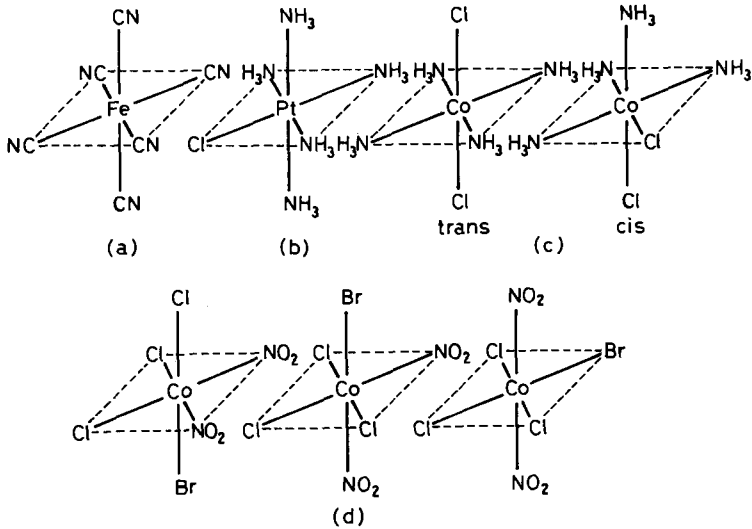


Şekil - 125 : (a) amino asitlerde optik izomeri ve (b) tetrahedral komplekslerde optik izomeri.

Koordinasyon sayısı altı olan kompleksler genel olarak düzgün sekizyüzlü (oktahedron) biçimindedirler. Bu tür komplekslerde yalnız geometrik izomeri veya geometrik izomeri ile birlikte optik izomeri de ortaya çıkabilir. Tek dişli ligandlar durumunda kuramsal olarak olanaklı olan stereo izomer sayıları (Çizelge - 82) de verilmiştir. Bunlar arasında analitik kimyada çok karşılaşılan MB_6 , MB_5C , MB_4C_2 ve MB_3C_2D tipindeki komplekslerin yapıları (Şekil - 126) da gösterilmiştir.

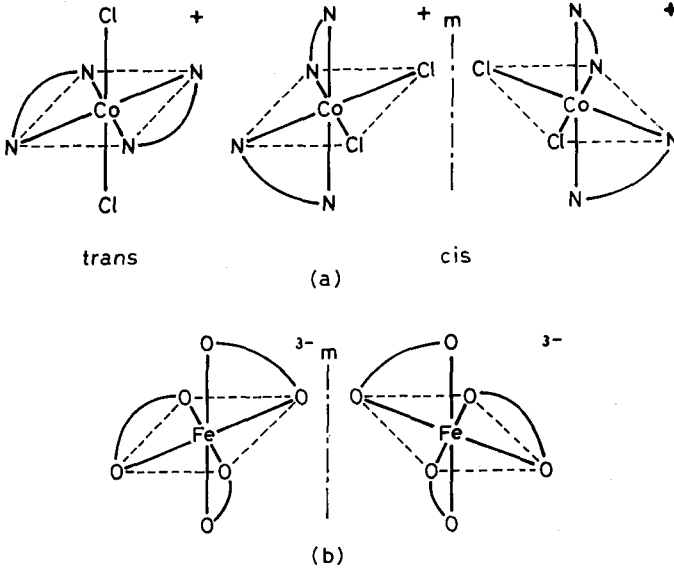
ÇİZELGE - 82
Koordinasyon sayısı altı olan oktahedral
komplekslerde stereo izomeri olanakları
 (Alpaut, 237)

| Kompleks | Olanaklı olan stereo izomer sayısı |
|--------------|---------------------------------------|
| MB_6 | 1 |
| MB_5C | 1 |
| MB_4C_2 | 2 |
| MB_4CD | 2 |
| MB_3C_3 | 2 |
| MB_3C_2D | 3 |
| MB_3CDE | 5 |
| $MB_2C_2D_2$ | 6 |
| MB_2C_2DE | 8 |
| MB_2CDEF | 15 |
| $MBCDEFG$ | 30 |



Şekil - 126 : Değişik oktahedral koordinasyon tipleri. (a) MB_6 tipi. Örnek: $[Fe(CN)_6]^{3-}$; (b) MB_5C tipi. Örnek: $[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$; (c) MB_4C_2 tipi. Örnek: $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$; *cis-trans* izomerleri vardır; (d) MB_3C_2D tipi. Örnek: $[CoBrCl_3(NO_2)_2]^{3-}$, üç stereo izomer olanaklıdır.

İki ve daha çok sayıda diş içeren ligandlar durumunda genel olarak geometrik ve optik izomerler birlikte ortaya çıkar ve optik izomeri geometrik izomerin cis - türünde görülür.



Şekil - 127 : İki dişli ligand içeren değişik oktahedral koordinasyon tipleri ($m =$ ayna düzlemi). (a) $M(BB)_2C_2$ tipi. Örnek: $[CoCl_2(en)_2]^+$, cis durumunda iki optik izomer olanaklıdır (N - N = etilendiamin) ; (b) $M(BB)_3$ tipi. Örnek: $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, iki optik izomer olanaklıdır (O - O = oksalat). (Alpaut, 239).

Öteki izomeri türleri

İyonlaşma izomerisi : Bu tip izomeride ligandın bağlanma durumu farklıdır. Ligand ya metalin koordinasyon küresindedir ya da karşıt iyon olarak bulunur. Bunun en klasik örneği:



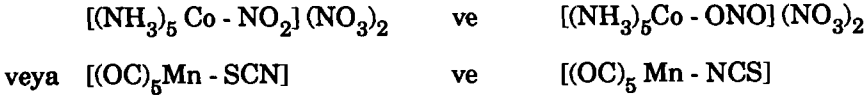
koyu menekşe

kırmızı

Hidrat izomerisi : İyonlaşma izomerisine çok benzeyen başka bir izomeri türü *hidrat izomerisi* 'dir. Koordine bir grubun hidratasyon suyu ile yerdeğiştirmesi sonucu ortaya çıkar. En bilinen örneği $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ ve $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ dur. Burada aqua kom-

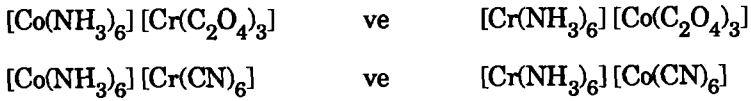
pleksinde bir ligand olan su kristal suyu durumuna geçmiştir. Genellikle, iyonlaşma ve hidrat izomerileri birlikte ortaya çıkar.

Bağlanma izomerisi : Koordinasyon için uygun iki atom içeren bir dişli ligandlar için, metal - ligand bağının bu atomlardan biri veya öteki ile oluşmasına göre iki izomer durum ortaya çıkar. Örneğin,

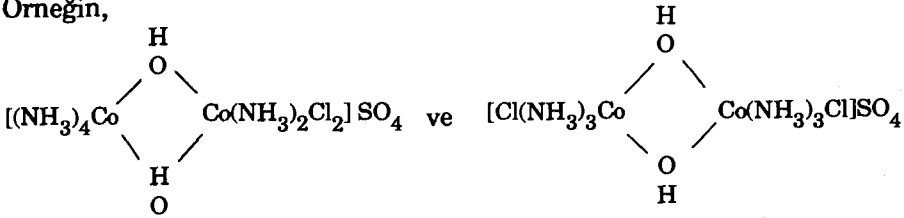


gibi. Bu izomeri ile genellikle NO_2 ve SCN içeren komplekslerde karşılaşılır.

Koordinasyon izomerisi : Bu tür izomeri iki kompleks iyondan oluşan komplekslerde metal iyonlarının yerdeğiştirmesi ile ortaya çıkar: $[\text{M}^n \text{A}_n][\text{M}'^m \text{X}_m]$ ve $[\text{M}'^m \text{A}_n][\text{M}^n \text{X}_m]$ gibi. Örnekler:



Koordinasyon izomerisinin özel bir biçimi *koordinasyon pozisyonu izomerisi*'dir. Bu tür izomeri köprü komplekslerinde ortaya çıkar. Örneğin,

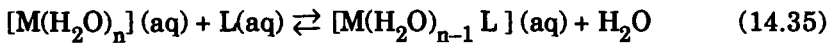


14.11. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIĞI

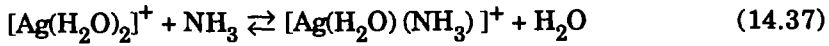
Sulu çözeltide bulunan metal iyonlarının koordinasyon yerleri su molekülleri tarafından doldurulmuştur ve metal iyonları hidrate durumdadır. Örneğin Ag^+ iyonları sulu çözeltide başlıca $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ biçiminde bulunur. Ortamda başka donör gruplar bulunduğu zaman metalin koordinasyon küresindeki su molekülleri bu gruplar ile basamaklı bir biçimde yerdeğiştirir ve sonuç olarak yeni bir kompleks oluşur. Genel olarak sulu çözeltideki kompleks oluşumu,

ÇİZELGE - 83
Koordinasyon bileşiklerinde ortaya çıkan başlıca izomeri türleri
 (Basolo ve Pearson, 11)

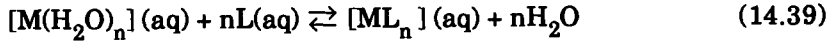
| Izomeri tipi | Örnek |
|------------------------|---|
| Geometrik | <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \text{Cl}$ |
| Optik | <i>d</i> - ve <i>l</i> - $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ |
| Polimerizasyon | $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$ ve $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2 [\text{PtCl}_4]$ |
| Koordinasyon | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ve $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ |
| İyonizasyon | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \text{I}$ ve $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \text{I}] \text{Cl}$ |
| Hidrat | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)\text{Cl}_3]$ ve $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| Bağlanma | $(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{NO}_2$ (NO_3) ₂ ve $(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{ONO}$ (NO_3) ₂ |
| Koordinasyon pozisyonu | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \quad \text{Co} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 \text{SO}_4 \text{ ve} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} (\text{NH}_3)_3 \text{Co} \quad \text{Co} (\text{NH}_3)_3 \text{Cl} \text{SO}_4 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |



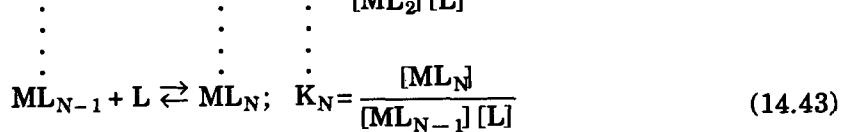
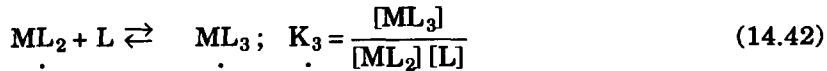
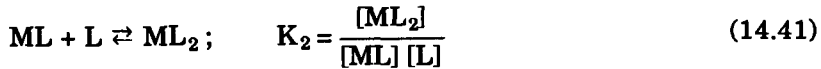
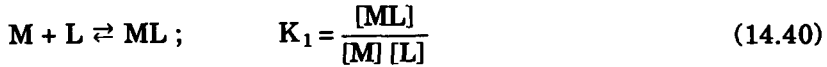
biçiminde yürür. Örneğin Ag^+ içeren bir çözeltide amonyak konsantrasyonu arttırılırsa su molekülleri basamak basamak amonyak molekülleri ile yerdeğistirirler:



Basamaklı olarak yürüyen kompleks oluşum reaksiyonu genel olarak,



biçiminde yazılabilir. Burada M = metal iyonu ve L = ligandır. Su moleküllerini göz önüne almazsak, maksimum koordinasyon sayısı N olan bir M metal iyonunun bir dişli bir L ligandı ile aynı çözeltide bulunması durumunda kompleks oluşumu aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür:



Burada, her bir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \dots, K_N$ denge sabitlerine *arabasamak oluşum* veya *kararlılık sabitleri* adı verilir.

Eğer kompleks oluşumu tek bir basamak üzerinden düşünülecek olursa,



yazılabilir. Bu reaksiyonun denge sabiti ise,



olur. K_T ye toplam kararlılık sabiti adı verilir ve,

$$K_T = K_1 \cdot K_2 \dots K_N \quad (14.46)$$

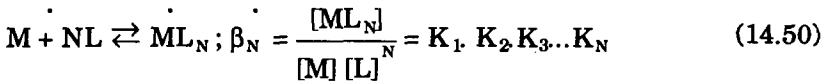
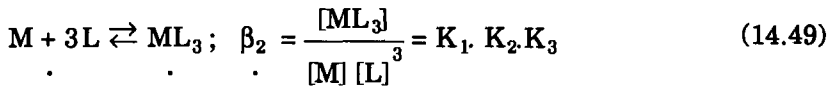
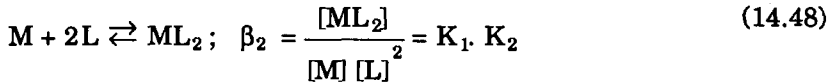
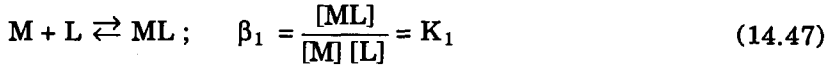
dir.

Birbirini izleyen K değerleri arasındaki fark yeter derecede büyükse ($K_n/K_{n-1} > 100$) kompleksleşme sırasında bir önceki tür bütünüyle oluştuktan sonra bir sonraki tür ortaya çıkar. (Poliprotik asitlerin birbirinden farklı tampon alanları ile karşılaştırın). Eğer sabitler arasındaki fark küçükse çeşitli kompleks türlerinin varoluş alanları çakışır. Bu durumda denge sabitlerini tek tek saptamak ve belirlemek güçleşir.

Kararlılık sabitlerinin değerinin bilinmesi, dengedeki kompleks türlerinin konsantrasyonlarının bilinmesinden daha yararlıdır. Kararlılık sabitleri metal komplekslerinin dengedeki davranışlarını göstermek için kullanılır. Kararlılık sabiti asosiyasyon derecesinin bir ölçümüdür. Kompleksin disosiyasyonunu belirleyen ve kararlılık sabitinin karşılığı olan sabite *kararsızlık, instabilite veya disosiyasyon sabiti* adı verilir.

Kararlılık sabitinin sayısal değeri dengedeki türlerin bağıl konsantrasyonunu gösterir. Büyük kararlılık sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir. Eğer denge sabiti kompleksin oluşumu lehinde ise kompleksin kararlı olduğunu söyleyebiliriz.

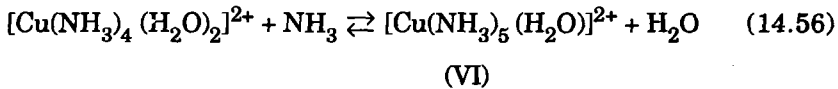
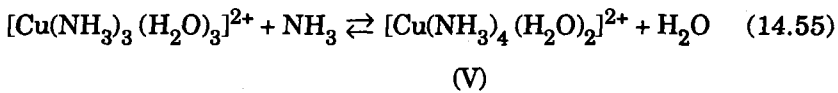
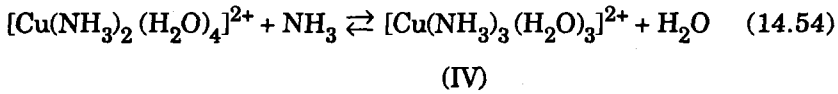
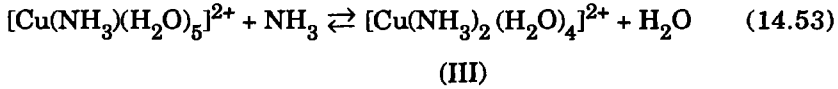
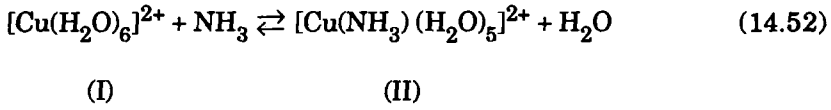
Kompleks oluşumdaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:



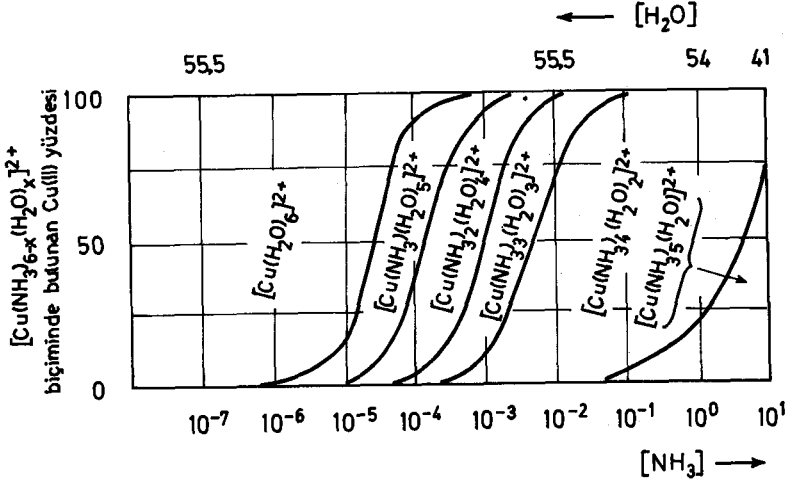
Burada, kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_N$ denge sabitlerine *toplam oluşum veya kararlılık sabiti* adı verilir. Bazı durumlarda dengenin bu biçimde belirlenmesi daha kullanılışlıdır. Arabasamak oluşum sabiti K_i ile toplam oluşum sabiti β_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \quad (14.51)$$

Komplekslerin oluşum veya kararlılık sabitlerinin bilinmesi belirli bir ortamda hangi tür kompleksin oluşabileceği konusunda bilgi verir. Her bir kompleksin bağıl miktarı metal iyonu ve ligand konsantrasyonlarına bağlıdır. Bir örnek olarak bakır(II) iyonu ile amonyakın oluşturduğu ammin komplekslerini göz önüne alalım. Kompleks oluşumu aşağıdaki basamakları izler:



Farklı konsantrasyonlarda serbest amonyak içeren çözeltiler için çeşitli ammin kompleksleri biçiminde ortamda bulunan Cu^{2+} yüzdesinin değişimi (Şekil - 128) de gösterilmiştir.



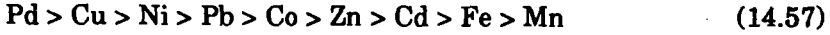
Şekil - 128 : Farklı konsantrasyonlarda serbest amonyak içeren çözeltiler için çeşitli ammin kompleksleri biçiminde ortamda bulunan Cu^{2+} yüzdesinin değişimi. Örneğin, serbest NH_3 konsantrasyonu $1,0 \cdot 10^{-3}$ M olduğunda toplam Cu^{2+} nin % 65'i $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, % 30'u $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ve % 5'i de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ biçimindedir. (Basolo ve Johnson, 115).

14.12. KOMPLEKSLERİN KARARLILIĞI ÜZERİNE ETKİLİ OLAN ETKENLER

Komplekslerin kararlılığı metal ve ligandın doğasına bağlıdır. Metal iyonu açısından önemli olan etkenler iyonun büyüklüğü, iyonun yükü, iyonlaşma gerilimi, kristal alan stabilizasyon enerjisi ve datif π -bağlarının oluşumudur.

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit - baz reaksiyonları sonucu oluştuğundan birer Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşikleri oluşturmaya eğilimi vardır. Bu eğilim metal iyonunun elektron ilgisi ile birlikte artar. Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çiftine sahip olduklarından metal iyonları ile kompleks yapma eğilimindedirler ve bu eğilim ligandın baz kuvveti (proton ilgisi) ile birlikte artar.

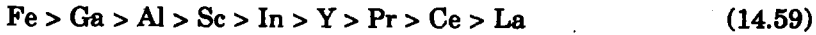
Salisilaldehit, glisin ve 8-oksikinolin ile yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli geçiş metal iyonlarının komplekslerinin kararlılıklarının ligandın türüne bağlı olmaksızın,



sırasını izlediği anlaşılmıştır.* Birinci geçiş dizisinin iki değerlikli metal komplekslerinin kararlılığı *doğal sıra* adı verilen $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn}$ sırasına uyar. Çok seyrek durumlarda bu sıradan sapmalar olur. Bir değerlikli iyonlar için dibenzoilmetanat iyonuna göre,



sırası, üç değerlikli iyonlar için asetonilasetonat iyonuna göre,



sırasının varlığı ortaya konulmuştur. Ayrıca geçiş dizilerinde birinciden ikinciye ve ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Örneğin, nikel(II) nin kompleksleri en az kararlı, palladyum(II) ninkiler daha kararlı ve platin(II) ninkiler en kararlı olanlardır.

Merkezi atomun etkisi

Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı metal iyonunun yükü, merkez iyonun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks oluşturmaya çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır. Bazı alkali metal kelatları izole edilmiştir.

Merkezi metal iyonunun yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi (Çizelge - 84) de gösterilmiştir. Karşılaştırmanın anlamlı olması için yaklaşık olarak aynı yarıçapa ve elektron yapısına sahip merkezi iyonlar seçilmiştir.

* Mellor, D.P. ve Maley, L.E. : *Nature*, 159, 370 (1947) ; 161, 436(1948).

ÇİZELGE - 84
Kompleks iyonların kararlılık sabitlerinin merkezi
iyonun yüküne bağlı olarak değişimi
 (Alimarin, 204)

| Kompleks iyonun tipi | log K | | | |
|--|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | K ⁺ | Sr ²⁺ | La ³⁺ | |
| [M(OH)] ⁿ⁻¹ | -0,7 | 1,0 | 3,3 | |
| [M(S ₂ O ₃)] ⁿ⁻² | 0,1 | 2,0 | - | |
| | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Y ³⁺ | Th ⁴⁺ |
| [M(SO ₄)] ⁿ⁻² | 0,7 | 2,3 | 3,5 | 4,1 |
| [M(NO ₃)] ⁿ⁻¹ | - | 0,3 | - | 0,6 |
| [M(C ₂ O ₄)] ⁿ⁻² | - | 3,0 | 7,3 | - |
| [M(EDTA)] ⁿ⁻⁴ | - | 11,1 | 18,0 | - |
| | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Tl ³⁺ | |
| [M(OH)] ⁿ⁻¹ | 2,3 | 10,3 | 14,8 | |
| [M(NH ₃)] ⁿ | 3,2 | 8,8 | - | |
| [M(Cl)] ⁿ⁻¹ | 2,7 | 5,3 | 8,1 | |
| [M(Br)] ⁿ⁻¹ | 9,0 | 9,1 | 9,7 | |

Merkezi metal atomunun kompleks oluşturma eğiliminin bir ölçüsü olarak yük yerine, kationun yükünün kristal durumdaki yarıçapa oranını veren,

$$\varphi = \frac{\text{Metal iyonunun yükü}}{\text{İyon yarıçapı (Å)}} = \frac{e}{r} \quad (14.60)$$

iyonik gerilim göz önüne alınırsa çeşitli ligandlarla (küçük veya büyük yüklü ve polidentat) oluşan komplekslerin kararlılığı iyonik gerilimin büyümesi ile birlikte artar. Örneğin, +1 yüklü iyonlar için Li > Na > K > Rb > Cs ; + 2 yüklü iyonlar için Mg > Ca > Sr > Ba > Ra ; + 3 yüklü iyonlar için Al > Sc > Y > La ve yükleri farklı fakat yaklaşık olarak aynı

büyükteki iyonlar için de $Th > Y > Ca > Na$ ve $La > Sr > K$ sıralarını izler. Komplekslerin kararlılığı üzerine yük/yarıçap oranının etkisi (Çizelge - 85) ve (Çizelge - 86) da verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi, kararlılık üzerine metal iyonunun yükünün etkisi iyon yarıçapının etkisinden daha belirgindir.*

ÇİZELGE - 85
Bazı iyonların kompleks oluşturma eğilimleri
(Alpaut, 240)

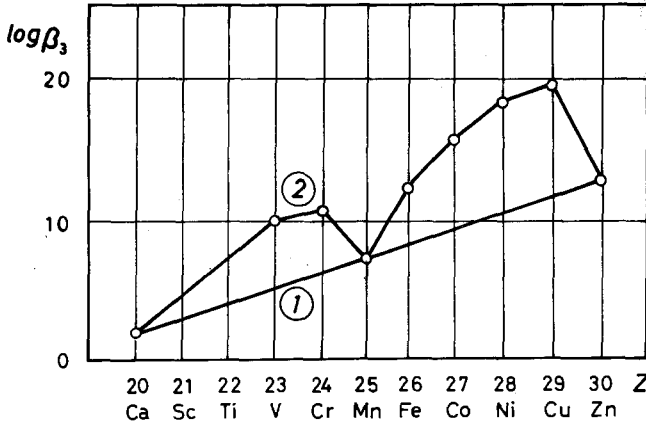
| İyon | Yük | Yarıçap (Å) | ϕ | Kompleks oluşturma |
|------------------|-----|-------------|--------|--------------------|
| K ⁺ | 1+ | 1,33 | 0,75 | Pek ender |
| Hg ²⁺ | 2+ | 1,10 | 1,8 | Ender |
| Cd ²⁺ | 2+ | 0,97 | 2,1 | Çoğu zaman |
| Zn ²⁺ | 2+ | 0,74 | 2,7 | |
| Co ²⁺ | 2+ | 0,72 | 2,8 | |
| Ni ²⁺ | 2+ | 0,69 | 2,9 | |
| Fe ³⁺ | 3+ | 0,64 | 4,7 | Her zaman |
| Cr ³⁺ | 3+ | 0,63 | 4,8 | |
| Co ³⁺ | 3+ | 0,63 | 4,8 | |
| Pt ⁴⁺ | 4+ | 0,65 | 6,2 | |

ÇİZELGE - 86
[M(OH)⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ tipindeki hidroksö komplekslerinin kararlılıkları üzerine (yük/yarıçap) oranının etkisi
(Alimarin, 204)

| İyon | İyonik yarıçap, Å | Yük/yarıçap | log K | İyon | İyonik yarıçap, Å | Yük/yarıçap | log K |
|------------------|-------------------|-------------|-------|------------------|-------------------|-------------|-------|
| Li ⁺ | 0,78 | 1,3 | 0,30 | Th ⁴⁺ | 1,10 | 3,6 | 10,0 |
| Ca ²⁺ | 1,06 | 1,9 | 1,48 | Al ³⁺ | 0,57 | 5,3 | 9,0 |
| Ni ²⁺ | 0,78 | 2,6 | 3,48 | Be ²⁺ | 0,34 | 6,0 | 7,0 |
| Y ³⁺ | 1,06 | 2,8 | 7,00 | | | | |

* Basolo, F. ve Johnson, R.: *Coordination Chemistry. The Chemistry of Metal Complexes.* W.A. Benjamin, New York - Amsterdam, 1964.

Geçiş metallerinin oluşturdukları komplekslerin kararlılığı sadece yük/yarıçap oranına bağlı olmayıp bunun yanında kristal alan stabilizasyon enerjisine (Şekil - 129), ligandlardan π - elektronları alabilecek boş d - orbitallerinin ve datif π - bağları oluşturabilecek d - elektron çiftlerinin varlığına da bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin komplekslerinin kararlılığı aşağıdaki sıraya göre artar: $d^0 < d^1 < d^2 < d^3 \geq d^4 > d^5 > d^6 < d^7 < d^8 \geq d^9 > d^{10}$



Şekil - 129 : Birinci geçiş dizisinde bulunan metallerin 2+ değerlikli iyonlarının etilendiamin ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitlerinin metalin atom numarasına bağlılığı. (1) kristal alan stabilizasyonu yok (d^0 , d^5 ve d^{10} sistemleri); (2) kristal alan tarafından stabilize edilmiş (d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , d^6 , d^7 , d^8 , d^9 sistemleri) (Basolo ve Johnson, 123).

14.13. KOMPLEKSLERİN KARARLILIĞI ÜZERİNE LİGANDIN ETKİSİ

Ligandın yapısı açısından komplekslerin kararlılığı üzerine etkili olan başlıca etkenler ligandın bazikliği, ligandın taşıdığı donör atom sayısı (dentasyon), kelat etkisi ve sterik etkenlerdir. Bunların arasında en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand (kuvvetli bazik) metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Kelatların kararlılığı ve bazik kuvvet arasındaki bağıntı ilk kez Calvin tarafından gösterilmiştir.* Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın baz kuvveti doğrusal bir uygunluk içindedir. Bazı durumlarda kelat oluşumu protonun anyonla kombinasyonu ile birlikte yürür.

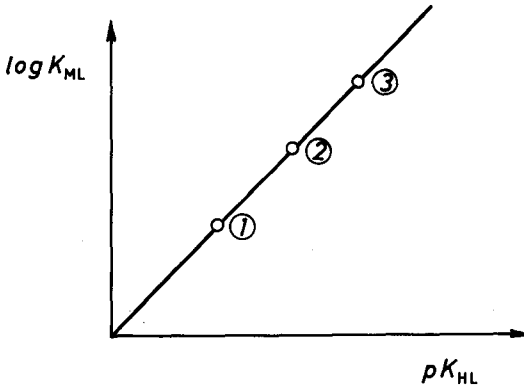
* Calvin, M. ve Wilson, K.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2003 (1945).

İyon çapları küçük, yükseltgenme basamakları yüksek ve polarize olma yetenekleri düşük metal iyonlarının komplekslerinin kararlılığı ligandın bazikliği ile benzer yapıdaki bir dizi ligand için doğrusal bir ilişki içindedir.*

$$\log \beta = A pK_a + B \quad (14.61)$$

Burada, A ve B sabitleri metal iyonunun ve ligandın doğasına bağlı sabitlerdir ve özellikle B nin değeri metal - ligand arasındaki bağın π özelliğine bağlıdır ve bunun bir ölçütüdür. Büyük bir olasılıkla, yukarıda sayılan etkenler ligandın protonlanması ve metal iyonları ile ligandlar arasındaki σ - bağlarının oluşumu üzerine de etkindir.

Donör atomun bazikliği ile komplekslerin kararlılığı arasındaki doğrusal bağımlılık kompleksler örneği göz önüne alınarak gösterilebilir. Ligandın donör atomlarının bazikliğindeki bir değişim ligand molekülüne elektrofilik veya nükleofilik süstitüentlerin girmesine bağlıdır. Süstitüentlerin kompleks oluşumuna katılmaması ve hacimlerinin sterik engel yaratmaması durumunda ligandın donör bazikliği ile ligandın koordinasyon yatkınlığı arasındaki doğrudan ilişki korunur. Burada anlatılanlar (Şekil - 130) da gösterilmiştir.



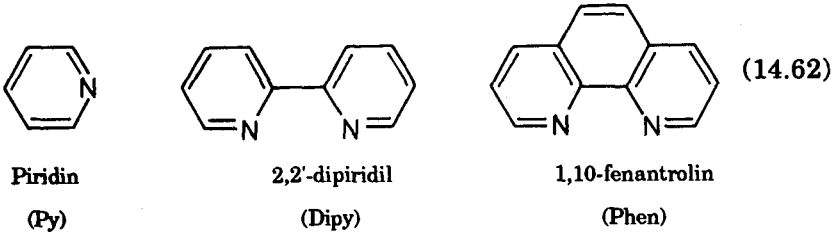
Şekil - 130 : Komplekslerin kararlılığının aşağıdaki ligandlardaki azot atomlarının bazikliğine bağımlılığı: (1) feniliminodiasetik asit ; (2) metiliminodiasetik asit ; (3) izoheksiliminodiasetik asit. (Alimarin, 250).

* Jones, J.G., Poole, J.B., Tomkinson, J.C. ve Williams, R.J.P.: *J.Chem. Soc.*, 1958, 2001.

Diş sayısı (dentasyon) ve kelat etkisi

Genellikle, merkezi metal iyonunun liganda olan bağlılık noktası sayısı arttıkça oluşan kompleksin kararlılığı da artar. Diş sayısına bağlı olan bu kararlılık artışına *kelat etkisi* adı verilir.

Heterosiklik bazlardan 2,2'-dipiridil ile 1,10-fenantrolin demir(II) ile beş üyeli halkalar içeren kırmızı renkli ve kararlı kelatlar oluştururlar. Buna karşılık, bir monodentat ligand olan piridin ile demir(II) nin oluşturduğu kompleks kararsızdır. Söz konusu komplekslerin kararlılık sabitleri (Çizelge – 87) de verilmiştir.



ÇİZELGE – 87

Demir(II) komplekslerinin kararlılıkları

| Kompleks | Kararlılık sabiti |
|-----------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Fe}(\text{Py})]^{2+}$ | $\log \beta = 10,7$ |
| $[\text{Fe}(\text{Phen})]^{2+}$ | $\log \beta_1 = 6,5$ |
| $[\text{Fe}(\text{Phen})_2]^{2+}$ | $\log \beta_2 = 11,4$ |
| $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ | $\log \beta_3 = 23,5$ |
| $[\text{Fe}(\text{Dipy})]^{2+}$ | $\log \beta_1 = 4,2$ |
| $[\text{Fe}(\text{Dipy})_2]^{2+}$ | $\log \beta_2 = 9,2$ |
| $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$ | $\log \beta_3 = 17,1$ |

ÇİZELGE - 88
Çeşitli çinko kelaatlarının oluşum sabitleri
(Martell ve Calvin, 145 ; Blaedel ve Meloche, 567)

| Ligand | Donör | | | | | |
|---|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | atom sayısı | logk ₁ | logk ₂ | logk ₃ | logk ₄ | logK _T |
| NH ₃ | 1 | 2,4 | 2,4 | 2,5 | 2,2 | 9,5 |
| NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ | 2 | 5,9 | 5,2 | - | - | 11,1 |
| NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ | 3 | 9,0 | - | - | - | 9,0 |
| N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃ | 4 | 14,6 | - | - | - | 14,6 |
| NH(CH ₂ COO ⁻) ₂ ²⁻ | 3 | 7,8 | 5,7 | - | - | 13,5 |
| N(CH ₂ COO ⁻) ₃ ³⁻ | 4 | 10,45 | - | - | - | 10,45 |
| N(CH ₂ COO ⁻) ₂ ²⁻ | | | | | | |
| | | | | | | |
| (CH ₂) ₂ | 6 | 16,6 | - | - | - | 16,6 |
| | | | | | | |
| N(CH ₂ COO ⁻) ₂ ²⁻ | | | | | | |

Gerek nötral ve gerekse yüklü ligandların çapları küçüldükçe bunlar merkezi metal atomuna daha çok yaklaşabilirler ve daha sağlam bağlanırlar. Periyodik çizelgede yukardan aşağı doğru inildiğinde iyon çapı büyüdüğünden ligandların kompleks oluşturma eğilimleri de bu sıraya göre azalır. Örneğin, halojenler için kompleks oluşturma eğilimi $F^- > Cl^- > Br^- > I^- > At^-$ sırasına göre azalır. Sıranın başında bulunan F^- iyonu çok sayıda ve sağlam kompleksler oluştururken I^- iyonu az sayıda ve kararsız kompleksler oluşturur.

Ligandın kompleks oluşturma eğilimini belirleyen bir başka etken elektrostatik çekim kuvvetidir. Bunun sonucu olarak, yüklü ligandlarda iyonun yükünün, yüksüz molekül ligandlarda da molekülün dipol mo-

mentinin büyümesi ile birlikte ligandın kompleks oluşturma eğilimi de artar. Ligandların bu eğilimleri (Çizelge – 89) da gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 89

Çeşitli ligandların bağlı kompleks sağlamlığı
(Alpaut, 243)

| Yüklü ligand | PO_3^{3-} Fosfat | SO_4^{2-} Sülfat | ClO_3^- Klorat |
|--------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Yük | 3 | 2 | 1 |

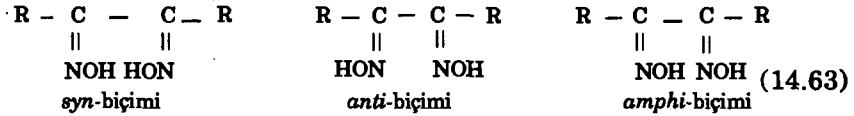
| Nötral ligand | H_2O > Su | ROH > Etil alkol | $R-O-R$ Etil eter |
|---------------------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| Dipol momentini (μ) | 1,85 | 1,69 | 1,15 |

| Nötral ligand | NH_3 > Amonyak | RNH_2 > Etil amin | R_2NH > Dietil amin | R_3N Trietil amin |
|---------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| Dipol momentini (μ) | 1,47 | 1,22 | 0,92 | 0,66 |

Sterik etkiler

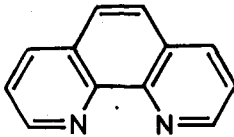
Komplekslerin oluşumu ve özellikleri ligandın yapısı ve kompleksin stereokimyasına büyük oranda bağlıdır. Büyük hacimli ligandlar metal iyonları ile kendilerine benzer fakat daha küçük boyutlu ligandlara oranla daha az kararlı olan kompleksler oluştururlar. Örneğin, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ nin oluşturduğu komplekslerin kararlılığı $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ nin oluşturduğu komplekslerin kararlılığından daha büyüktür. Dallenmamış bir zincir içeren tetramin, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, molekülünün bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin kararlılığı, dallanmış zincir içeren bir amin olan $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ molekülü ile oluşan kompleksinkinden daha büyüktür. Bir monoamin molekülünün kare düzlem yapı ile uyuşmamasına

karşılık bir tetraamin molekülündeki azot atomları bir kare düzlemin köşelerine yerleşerek koordine olurlar. Kompleksleşme üzerine sterik etkilerin etkisine başka bir örnek dioksimlerin *syn-*, *anti* ve *amphi-* biçimlerinin davranışlarıdır. *Anti*-biçimi en kararlı kompleksleri oluştururken *amphi-* biçimi düşük kararlılıkta kompleksler oluşturur. Buna karşılık *syn-* biçimi kompleks oluşumunda etkili değildir.

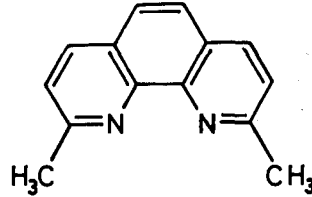


Bir süstitüentin bir donör atoma eklenmesi veya buna yeterli derecede yakın olması durumundan kaynaklanan sterik engeller ligandların karşılıklı olarak itilmesine ve bunun sonucu olarak metal-ligand bağının zayıflamasına neden olur. Bu durum, bakır(II) nin süstitüe 8-hidroksikinolin türevleri ile verdiği kompleksler yardımıyla gösterilebilir. (Şekil - 131)*. Hidroksikinolin molekülündeki süstitüentin 2 yerinden farklı bir yerde bulunması durumunda kompleksin kararlılığı ile donör atomun bazikliği arasında iyi bir ilişki gözlenir. Buna karşılık, 2 yerinde süstitüe olmuş bileşikler daha az kararlı kompleksler oluştururlar.

Bu konuda başka bir örnek olarak fenantrolin türevleri verilebilir. Fenantrolin molekülünde 2 ve 9 yerlerine metil gruplarının girmesi sterik bir engel oluşturur ve bu durum demir(II) ile kompleks oluşumuna engel olur fakat bakır(I) ile kompleks oluşumunu engellemez.



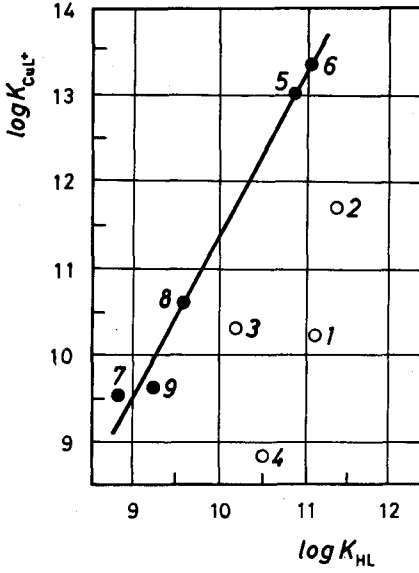
1,10 - fenantrolin



2,9 - dimetil - 1,10 - fenantrolin

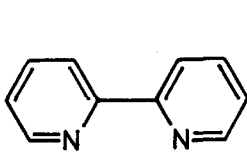
(14.64)

* Basolo, F. ve Pearson, R.: *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967.

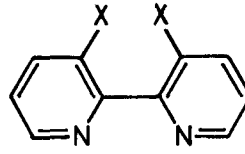


Şekil - 131 : Bakır(II) nin 8-hidroksikinolin türevleri ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerinin logaritmalarının karşılık olan ligandın iyonlaşma sabitinin logaritmasına bağlılığı. (20 °C ; I = 0,3 ; NaClO₄ çözeltisinde). (1) 2 - metiloksin ; (2) 1, 2, 3, 4 - tetrahidro - 10 - hidroksiakridin ; (3) 8-hidroksi - 2,4- dimetilkinazolin ; (4) 8 - hidroksi - 4 - metil -2- fenilkinazolin ; (5) 8-hidroksikinolin ; (6) 5 - metiloksin ; (7) 8-hidroksisinnolin ; (8) 8-hidroksikinazolin ; (9) 5-hidroksikinoksalin. (Açık yuvarlak noktalar süstitüentin donör azot atomlarına komşu olduğu bileşikler göstermektedir). (Alimarin, 246).

3,3'- süstitüe - 2,2' - dipiridil ile kompleksleşmede sterik engeller farklı bir biçimde ortaya çıkar:



2,2' - dipiridil



3,3' - süstitüe-2,2'-dipiridil

(14.65)

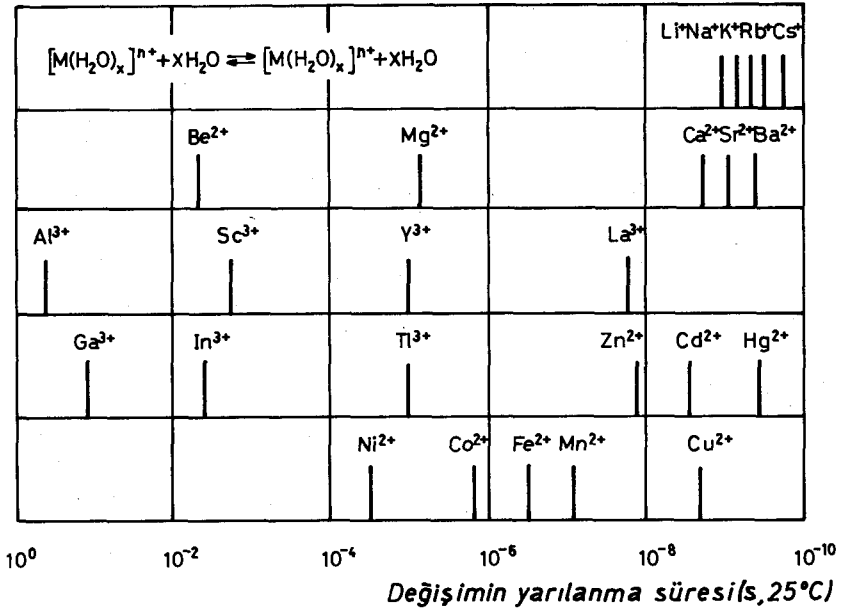
3,3'-yerlerine alkil gruplarının girmesi ligandın düzlem konfigürasyonunda bir değişime neden olur ve bunun sonucu olarak da liganddaki konjugasyon azalır ve metal-ligand bağı gerginleşir.

14.14. LABİL VE İNERT KOMPLEKSLER

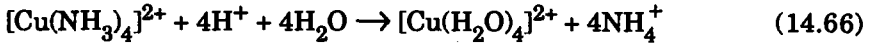
Ligandları başka ligandlar ile ölçülebilir bir hızla yer değiştiren komplekslere *inert kompleksler* ve ligand değişimi aniden olan komplekslere de *labil kompleksler* adı verilir. H. Taube, 25 °C de ve 0,1 M çözeltilerde ligand değişiminin bir dakikadan daha kısa süre içinde olduğu komplekslerin *labil* olarak adlandırılmasını ileri sürmüştür. İnert ve labil kompleks kavramları reaksiyon hızları ile ilgilidir ve bu kavramlar denge koşulları altında varlıkları termodinamik olarak belirlenen *kararlı* ve *kararsız kompleks* kavramları ile karıştırılmamalıdır. Genellikle, kararlı kompleksler inert ve kararsız kompleksler de labil olmakla birlikte bu her durum için geçerli değildir. Metal iyonlarının büyük çoğunluğu labil kompleksler oluştururlar. Çok az sayıda inert kompleks vardır ve bunların çoğu da belirli bazı geçiş metallerinin kompleksleridir.

Merkezi metal iyonunun yükünün artışı ile birlikte dereceli bir labillik azalması ortaya çıkar. Örneğin, fluoro komplekslerinin labillik azalması $AlF_3 > SiF_4 > PF_5 > SF_6$ sırasını izler. Labillikteki bu azalışın nedenlerinden biri kompleks iyonlardaki bağların kovalent özelliğinin artışıdır. Bağların kovalent özelliklerinin artması aktifleşme enerjisinin artmasına ve bunun sonucu olarak da reaksiyon hızının azalmasına neden olur. Labil kompleks oluşturan başlıca katyonlar Mn(II), Co(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Al(III), Ga(III), In(III), Ti(III) dür. İnert kompleks oluşturan başlıca katyonlar da Si(IV), As(V), Sb(V), P(V), Se(VI), Te(VI) ve S(VI) dır. Çeşitli metallerin aqua komplekslerindeki su moleküllerinin değişim hızı (Şekil – 132) de gösterilmiştir.

Seyreltik bir $CuSO_4$ çözeltisi üzerine önce oluşan çökelti çözününceye kadar damla damla seyreltik amonyak çözeltisi katılırsa koyu mavi renkli $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksi oluşur. Bu çözelti üzerine damla damla seyreltik H_2SO_4 çözeltisi katılırsa koyu mavi renk aniden kaybolur ve hidratize bakır iyonlarının açık mavi rengi ortaya çıkar. Bu durumda,



Şekil - 132 : Metallerin aqua komplekslerinin iç koordinasyon kürelerindeki su moleküllerinin 25 °C deki değişim hızı. (Basolo ve Johnson, 154).



reaksiyonu gereğince amonyak moleküllerinin yerini su molekülleri alır. Buna göre, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksi labildir. Buna karşılık $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ çözeltisi derişik sülfat asidi ile uzun süre ısıtılırsa HCl çıkışı ile $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ oluşur fakat Co - NH₃ bağları kopmaz, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksi inerttir.

14.15. KOMPLEKSLERİN OLUŞUMU VE DİSOSİYASYONU

Komplekslerin disosiyasyonu

Metal iyonları sulu çözeltide eksi iyonları veya nötral molekülleri koordine ederek kompleks iyonları oluştururlar. Ortamda bulunan çeşitli türler arasındaki denge zayıf elektrolitlerinkine benzer biçimde bir disosiyasyon dengesi olarak yazılabilir. Amonyaklı gümüş nitrat çözeltisinde diammingümüş, $[Ag(NH_3)_2]^+$, kompleks iyonu oluşur ve bu iyon ortamdaki Ag⁺ ve NH₃ molekülleri ile dengededir. Bu denge,



denklemini ile verilir. Bu reaksiyon için denge veya disosiyasyon sabiti,

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,75 \cdot 10^{-8} \quad (14.68)$$

dir. Benzer biçimde, Ag^+ iyonu CN^- ile $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ iyonunu oluşturur. Bununla ilgili denge,



ile verilir. Disosiyasyon sabiti ise,

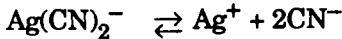
$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 3,8 \cdot 10^{-20} \quad (14.70)$$

dir.

Çok karşılaşılan bazı kompleks iyonların disosiyasyon sabitleri (Çizelge - 90) da verilmiştir.

ÖRNEK : Konsantrasyonu 0,050 M olan bir $K[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ çözeltisinde Ag^+ iyonunun denge konsantrasyonu $5,6 \cdot 10^{-8}$ M olarak bulunduğuna göre $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ iyonunun disosiyasyon sabitini hesaplayınız.

Çözüm : Çözeltideki denge,



dir. Denge durumunda,

$$[\text{Ag}^+] = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+] = 2 \cdot (5,6 \cdot 10^{-8}) = 11,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{ve } [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] &= [\text{Toplam } \text{Ag}(\text{CN})_2^-] - [\text{Disosiyasyon olan } \text{Ag}(\text{CN})_2^-] \\ &= 0,050 - 5,6 \cdot 10^{-8} \approx 0,050 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

olur. Yukardaki dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygulayıp bu değerleri yerine koyarsak,

ÇİZELGE - 90

Bazı kompleks iyonların disosiyasyon sabitleri
(Lurie, 283 - 297)

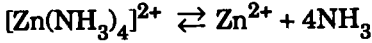
| Kompleks | K | pK |
|--|-----------------------|-------|
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | $5,75 \cdot 10^{-8}$ | 7,24 |
| $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $2,75 \cdot 10^{-7}$ | 6,56 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $4,07 \cdot 10^{-5}$ | 4,39 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $6,16 \cdot 10^{-36}$ | 35,21 |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ | $1,38 \cdot 10^{-11}$ | 10,86 |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $9,33 \cdot 10^{-13}$ | 12,03 |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $9,77 \cdot 10^{-9}$ | 8,01 |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | $1,99 \cdot 10^{-9}$ | 8,70 |
| $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ | $1,00 \cdot 10^{-33}$ | 33,00 |
| $[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$ | $6,31 \cdot 10^{-36}$ | 35,20 |
| $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ | $9,55 \cdot 10^{-10}$ | 9,02 |
| $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ | $1,26 \cdot 10^{-30}$ | 29,90 |
| $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ | $3,16 \cdot 10^{-18}$ | 18,50 |
| $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ | $5,01 \cdot 10^{-14}$ | 13,30 |
| $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ | $5,01 \cdot 10^{-38}$ | 38,30 |
| $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ | $7,41 \cdot 10^{-26}$ | 25,13 |
| $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ | $1,00 \cdot 10^{-63}$ | 63,00 |
| $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ | $2,19 \cdot 10^{-15}$ | 14,66 |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ | $1,41 \cdot 10^{-20}$ | 19,85 |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ | $5,01 \cdot 10^{-31}$ | 30,30 |
| $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $7,76 \cdot 10^{-18}$ | 17,11 |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | $1,00 \cdot 10^{-24}$ | 24,00 |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ | $3,09 \cdot 10^{-42}$ | 41,51 |
| $[\text{AgCl}_2]^-$ | $9,12 \cdot 10^{-6}$ | 5,04 |
| $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ | $3,31 \cdot 10^{-2}$ | 1,48 |
| $[\text{BiI}_6]^{3-}$ | $7,94 \cdot 10^{-20}$ | 19,10 |
| $[\text{CdI}_4]^{2-}$ | $7,94 \cdot 10^{-7}$ | 6,10 |
| $[\text{HgI}_4]^{2-}$ | $1,48 \cdot 10^{-30}$ | 29,83 |
| $[\text{PbI}_4]^{2-}$ | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 3,92 |
| $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ | $3,47 \cdot 10^{-14}$ | 13,46 |

$$K_d = \frac{(5,6 \cdot 10^{-8})(1,12 \cdot 10^{-7})}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,40 \cdot 10^{-20}$$

bulunur.

ÖRNEK : 1,00 L 6,00 M NH_3 çözeltisine 0,100 mol ZnSO_4 katıldıktan sonra yapılan ölçümler sonucunda çözeltide $[\text{Zn}^{2+}] = 2,02 \cdot 10^{-13}$ M bulunmuştur. Bu bilgilerden yararlanarak $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksinin disosiyasyon sabitini bulunuz.

Çözüm : Kompleksin disosiyasyon dengesi,



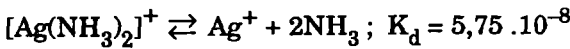
dür. Buna göre, 1 mol Zn^{2+} nin kompleks oluşturması sırasında 4 mol NH_3 kullanılmaktadır. Disosiyasyon sabitinin çok küçük olması ve ortamda amonyak aşırısı bulunması nedeniyle Zn^{2+} iyonlarının hemen tümünün komplekse bağlı olduğu söylenebilir. Toplam çinko konsantrasyonu 0,100 mol/L olduğuna göre, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,100 - 2,02 \cdot 10^{-13} \cong 0,100$ mol/L ve $[\text{NH}_3] = 6,00 - 4(0,100 - 2,02 \cdot 10^{-13}) \cong 5,60$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K_d = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{(2,02 \cdot 10^{-13})(5,60)^4}{0,100} = 1,99 \cdot 10^{-9}$$

bulunur.

ÖRNEK : 500 mL 0,500 M NH_3 çözeltisine 0,0500 mol AgNO_3 katıldığında çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonu ne olur?

Çözüm : Çözeltide bulunan denge,



dir. Ortamda amonyak aşırısı bulunması ve disosiyasyon sabitinin küçük olması nedeniyle gümüş iyonlarının hemen tümünün komplekse bağlı olduğu söylenebilir. Toplam gümüş konsantrasyonu 0,0500 mol/0,500 L = 0,100 M dir. Bunun X mol/L si çözeltide Ag^+ iyonu biçiminde

ve $(0,100 - X)$ mol/L si de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksi biçiminde bulunur. 1 mol kompleks oluşumu için 2 mol NH_3 harcandığından amonyakın denge konsantrasyonu $0,500 - 2(0,100 - X) = (0,300 + 2X)$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(X)(0,300 + 2X)^2}{(0,10 - X)} = 5,75 \cdot 10^{-8}$$

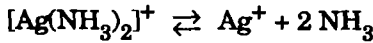
olur ve burada 0,10 ile 0,30 yanında X ihmal edilerek,

$$X = [\text{Ag}^+] = \frac{(0,100)(5,75 \cdot 10^{-8})}{(0,300)^2} = 6,39 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

bulunur.

ÖRNEK : Katı diammingümüş nitratin, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$, suda çözülmesiyle $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ lık bir çözelti hazırlanıyor. Kompleks iyonun disosiyasyon sabiti $K_d = 5,75 \cdot 10^{-8}$ olduğuna göre denge durumunda çözeltideki Ag^+ ve NH_3 konsantrasyonunu bulunuz. Disosiye olan kompleks iyonun kesrini hesaplayınız. (Amonyakın bir baz olarak disosiyasyonu ihmal edilecektir).

Çözüm : Disosiyasyon dengesi,



dür. Denge durumunda $[\text{Ag}^+] = X$ mol/L ise $[\text{NH}_3] = 2X$ mol/L olur. Yukardaki dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygulayıp bu değerleri yerine koyarsak,

$$K_d = \frac{X(2X)^2}{3,0 \cdot 10^{-2}} = \frac{4X^3}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 5,75 \cdot 10^{-8}$$

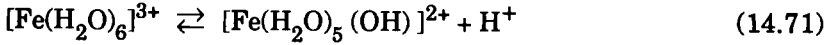
olur. Buradan $X = 7,55 \cdot 10^{-4}$ mol/L bulunur. Disosiye olan kompleksin kesri de,

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Toplam Ag}]} = \frac{7,55 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 0,025$$

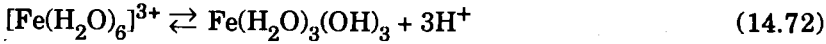
olarak bulunur.

Metallerin aqua iyonları

Kuvvetli asitlerin +2 ve +3 değerlikli metaller ile oluşturdukları tuzların sulu çözeltileri daima hafifçe asidiktir. Metal iyonlarının zayıf bazlardan kaynaklandığı ve bu nedenle metal tuzlarının hidroliz olduğu düşünülebilirse de aqua metal iyonlarının zayıf asit olarak davranarak disosiyasyon olması daha doyurucu bir açıklamadır. Örneğin, hekssaaquademir(III) iyonu,



dengesi uyarınca bir zayıf asit olarak disosiyasyon olur. Saydam bir FeCl_3 çözeltisinin kaynatılması durumunda kolloidal demir(III) hidroksit süspansiyonunun oluşması disosiyasyonun daha ileri gidebileceğinin kanıtıdır:



Genel olarak, metal iyonunun yükünün büyümesi ve çapının küçülmesi ile birlikte disosiyasyon ve dolayısıyla asitlik de artar. NaCl çözeltisindeki $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ iyonunun disosiyasyonu Na^+ iyonunun yükünün küçük ve çapının büyük olması nedeniyle ihmal edilebilecek düzeydedir. Al^{3+} iyonu yaklaşık olarak asetik asit kuvvetinde bir asittir ve Hg^{2+} ile Fe^{3+} iyonları buna oranla çok daha kuvvetli asit özelliği gösterirler.

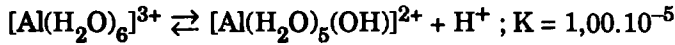
Bazı aqua metal iyonlarının disosiyasyon sabitleri (Çizelge – 91) de verilmiştir.

ÖRNEK : 0,100 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisinin pH'ını bulunuz.

Çözüm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kuvvetli bir asidin tuzu olduğundan NO_3^- iyonlarının etkisi göz önüne alınmaz. Ortamın pH'ını hekssaaqua-alüminyum(III) iyonunun disosiyasyonu belirler:

ÇİZELGE - 91
Aqua metal iyonlarının 25 °C'deki iyonlaşma sabitleri

| Disosiyasyon reaksiyonu | K | pK |
|--|-----------------------|-------|
| $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$ | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | 5,00 |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ | $4,57 \cdot 10^{-8}$ | 7,34 |
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ | $1,20 \cdot 10^{-6}$ | 5,92 |
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$ | $7,41 \cdot 10^{-3}$ | 2,13 |
| $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ | $2,00 \cdot 10^{-12}$ | 11,70 |
| $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ | $3,24 \cdot 10^{-3}$ | 2,49 |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ | $3,55 \cdot 10^{-10}$ | 9,45 |



Denge durumunda $[\text{H}^+] = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}] = X \text{ mol/L}$ ve $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] = 0,100 - X \approx 0,100 \text{ mol/L}$ alınıp denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = \frac{X^2}{0,100} = 1,00 \cdot 10^{-5}$$

olur ve buradan,

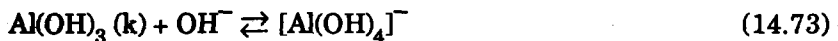
$$X = [\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(1,00 \cdot 10^{-3}) = 3,00$$

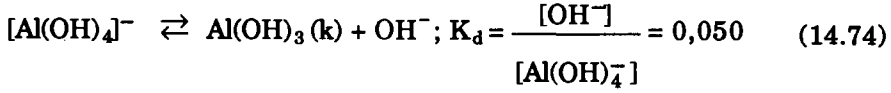
bulunur.

Hidroksokompleksleri (Amfoterlik)

Amfoter özellik gösteren metal hidroksitler asitlerde çözüldükleri gibi kuvvetli bazların aşırısında da hidroksokompleksleri vererek çözünürler. Örneğin alüminyum hidroksit,

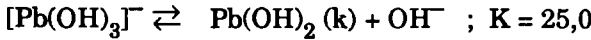


dengesi uyarınca tetrahidroksosalüminat(III) kompleksi oluşturarak çözünür. Oluşan hidroksalo kompleks için de disosiyasyon söz konusudur:



ÖRNEK : 250 mL 1,00 M NaOH çözeltisine artık daha fazlası çözünmeyinceye kadar katı $\text{Pb}(\text{OH})_2$ katılıyor. Çözünen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ miktarını bulunuz.

Çözüm : Reaksiyon dengesi,



dir. Denklemden görüldüğü gibi, 1 mol $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nin çözünmesi sırasında 1 mol OH^- kullanılır ve 1 mol $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ oluşur. Çözünen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ miktarı S mol/L ise oluşan $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^- = S$ mol/L ve kompleksleşmeden kalan $[\text{OH}^-] = (1,00 - S)$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularsa,

$$K = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]} = \frac{1,00 - S}{S} = 25,0$$

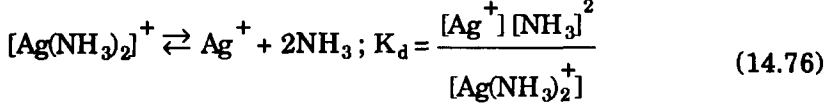
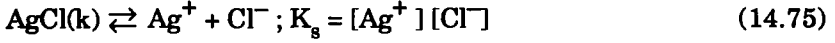
olur ve buradan $S = 0,03846$ mol/L bulunur. Buna göre, çözünen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ miktarı,

$$(0,03846 \text{ mol/L}) (0,250 \text{ L}) (241,2 \text{ g/mol}) = 2,319 \text{ g}$$

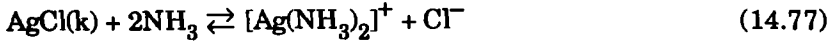
bulunur.

Çökmenin denetlenmesi

Kompleks iyonların oluşması çözeltideki iyonların kimyasında önemli bir yer kaplar. Suda çözünmeyen maddelerin kompleks yapıcı bir maddenin varlığında çözünmesi uygulamada çok önemlidir. Örneğin, katı AgCl aşırı amonyak varlığında $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks iyonunu vererek çözünür. Bu durum birlikte meydana gelen dengele benzer biçimde gösterilebilir. Buna göre,



Ortama amonyak katılması Le Chatelier ilkesine göre Ag^+ iyonunun $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksine dönüşmesi ile sonuçlanır. Böylece daha fazla katı AgCl çözünecek ve kullanılan Ag^+ nın yerini alacaktır. Bu koşullar altında çözünme dengesi,



biçiminde verilir. Bu reaksiyon için denge sabiti,

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (14.78)$$

olarak yazılır. Buna göre AgCl nin çözünürlük çarpımı kompleksin disosiyasyon sabiti ile bağıntılıdır. (14.75) ve (14.76) denklemlerini $[\text{Ag}^+]$ için çözersek, her iki dengedeki $[\text{Ag}^+]$ aynı olduğundan bunlar eşittir. Bu durumda,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_d [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} \quad (14.79)$$

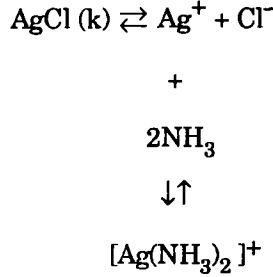
olur. Bu denklemi K_s/K_d için çözersek,

$$\frac{K_s}{K_d} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \quad (14.80)$$

elde edilir. Bu denklem, ortamdaki net kimyasal reaksiyonun denge sabitidir ve (14.78) bağıntısını göz önüne alırsak K_s/K_d oranı sayısal olarak K ya eşittir.

ÖRNEK : 1,0 L 1,00 M NH_3 çözeltisinde kaç gram AgCl çözünür?

Çözüm : Çözeltide iki denge söz konusudur: çözünürlük dengesi (yatay denklem) ve kompleks iyonun disosiyasyon dengesi (düşey denklem). Çözeltideki Ag^+ iyonları her iki dengede de ortaktır.



Çözünürlük dengesinden,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

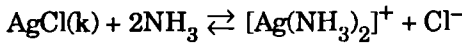
ve kompleks iyonun disosiyasyon dengesinden,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_d [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

yazılabilir ve $[\text{Ag}^+]$ her iki bağıntıda da eşit olduğundan bunların birleştirilmesiyle,

$$\frac{K_s}{K_d} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

bulunur. Bu ifade çözünme olayına ilişkin,



dengesinin denge sabiti ifadesidir.

Çözünen her mol AgCl başına 1 mol $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ile 1 mol Cl^- oluşur ve 2 mol NH_3 harcanır. Çözünen AgCl miktarı S mol/L ise denge durumunda $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = S$ mol/L ve $[\text{NH}_3] = (1,00 - 2S)$ mol/L olur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$\frac{S^2}{(1,00 - 2S)^2} = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

olur. Bu eşitliğin her iki yanının karekökü alınarak,

$$\frac{S}{1,00 - 2S} = 5,56 \cdot 10^{-2}$$

$$S = 0,0500 \text{ mol/L}$$

bulunur. Buna göre, çözünen AgCl miktarı,

$$(0,0500 \text{ mol/L}) (143,321 \text{ g/mol}) = 7,171 \text{ g/L}$$

olur.

ÖRNEK : 1 litre 2,0 M NH_3 çözeltisinde kaç gram gümüş bromür çözünebilir.

Çözüm : Diammingümüş kompleksi için,

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,75 \cdot 10^{-8}$$

dir. $X =$ çözünen AgBr mol sayısı ise, $X = [\text{Br}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ olur. AgBr nin çözünürlük çarpımından,

$$[\text{Ag}^+] = K_g/[\text{Br}^-] = 5,3 \cdot 10^{-13}/X$$

bulunur. Bu değerleri disosiyasyon sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

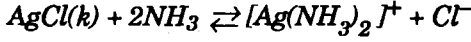
$$\frac{(5,3 \cdot 10^{-13}/X)(2,0)^2}{X} = 5,75 \cdot 10^{-8}$$

olur ve buradan $X = 6,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ bulunur. Buna göre,

$$(6,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}) (187,772 \text{ g/mol}) = 1,140 \text{ g/L}$$

AgBr çözünür.

ÖRNEK : Katı AgCl çökeltisi $0,100 \text{ M}$ amonyak çözeltisi ile reaksiyona sokuluyor. Reaksiyon denklemi,



dir. NH_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cl^- ve Ag^+ iyonlarının denge konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm : Denge sabiti $K = K_g/K_d$ dir. Sayısal değerleri yerine koyarsak,

$$K = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

bulunur. Denge durumunda $[\text{NH}_3] = X \text{ mol/L}$ ise,

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= [\text{Cl}^-] = \frac{1}{2} [\text{Toplam NH}_3] - [\text{Reaksiyona girmemiş NH}_3] \\ &= \frac{1}{2} (0,100 - X) \text{ mol/L} \end{aligned}$$

olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{\left(\frac{0,100 - X}{2}\right)^2}{X^2}$$

olur. Her iki yanın kare kökünü alırsak,

$$\sqrt{K} = \frac{0,100 - X}{2X}$$

bulunur. Buradan $X = 0,090 \text{ mol/L}$ bulunur. Buna göre denge durumunda,

$$[\text{NH}_3] = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{0,100 - 0,090}{2} = 0,005 \text{ mol/L}$$

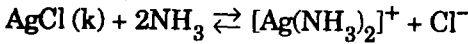
$$[\text{Cl}^-] = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 3,56 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

olur.

ÖRNEK : Bir çözeltide bulunan 0,0500 mol Cl^- iyonu ile 0,0500 mol I^- iyonu AgNO_3 aşırısı kullanılarak çöktürülüyor. Çöktürüldüğü AgCl nin bütünüünün çözünmesi yani AgCl ile AgI nin ayrılması için çöktürme üzerine katılan 1,00 L NH_3 çözeltisinin konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm : Çözünme dengesi,



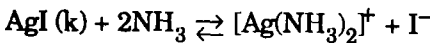
ve denge sabiti $K = 3,09 \cdot 10^{-3}$ dür. 1,00 L NH_3 çözeltisinde 0,0500 mol AgCl çözüldüğünden $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,0500 \text{ mol/L}$ olur. Kompleks oluşumu için 1 mol AgCl başına 2 mol NH_3 gerektiğinden 2 (0,0500 mol/L) = 0,100 mol/L NH_3 gereklidir. NH_3 çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu X mol/L ise denge konsantrasyonu (X - 0,100) mol/L olur. Buna göre, denge sabiti ifadesinden,

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(0,0500)(0,0500)}{(X - 0,100)^2} = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

$$X = 0,9995 \text{ mol/L}$$

bulunur.

Aynı zamanda ne kadar AgI nin çözüldüğünü bulmak için,



çözünme dengesini göz önüne alalım. Bu dengenin denge sabiti,

$$K' = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K_s}{K_d} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = 1,44 \cdot 10^{-9}$$

dur.

Çözünen AgI miktarı S mol/L ise çözünen her bir mol AgI başına bir mol I^- olduğundan $[\text{I}^-] = S \text{ mol/L}$ ve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = (0,0500 + S)$

mol/L olur. Dengedeki amonyak konsantrasyonu $[\text{NH}_3] = (0,750 - 2S)$ mol/L olduğundan bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularsa,

$$K' = \frac{(0,0500 + S)(S)}{(0,750 - 2S)^2} = 1,44 \cdot 10^{-9}$$

olur. Denge sabitinin çok küçük olması nedeniyle 0,0500 ile 0,750 yanındaki S ler ihmal edilerek,

$$S = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

bulunur. Görüldüğü gibi, 0,85 M amonyak çözeltisinde AgCl nin tümünün çözünmesine karşılık AgI pratikçe çözünmemiş ve iyi bir ayrılma sağlanmıştır.

ÖRNEK : 0,10 M Cu^{2+} ve 0,10 M Cd^{2+} içeren bir çözeltiye amonyak ile KCN katılıyor ve $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ile $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ kompleksleri oluşuyor. Çözeltide 0,020 M CN^- iyonu bulunduğuna göre, sülfür konsantrasyonu 0,010 M oluncaya kadar H_2S geçirilirse Cu_2S veya CdS den hangisi çöker?

Çözüm : Bakırın siyanür kompleksinin disosiyasyon dengesi için,

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} = \frac{[\text{Cu}^+](0,020)^3}{0,10} = 5,01 \cdot 10^{-31}$$

yazılır ve buradan $[\text{Cu}^+] = 6,26 \cdot 10^{-27}$ mol/L bulunur. İyonlar çarpımı,

$$[\text{Cu}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (6,26 \cdot 10^{-27})^2 \cdot (0,01) = 3,92 \cdot 10^{-55}$$

bulunur. Cu_2S nin çözünürlük çarpımı olan $2,5 \cdot 10^{-18}$ bu değerden daha büyük olduğundan Cu_2S çökmez.

Kadmiyumun siyanür kompleksinin disosiyasyon dengesi için,

$$K_d = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]} = \frac{[\text{Cd}^{2+}](0,020)^4}{0,10} = 7,76 \cdot 10^{-18}$$

yazılır ve buradan $[\text{Cd}^{2+}] = 4,85 \cdot 10^{-12}$ mol/L bulunur. Böylece,

$$[\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = (4,85 \cdot 10^{-12}) (0,01) = 4,85 \cdot 10^{-14}$$

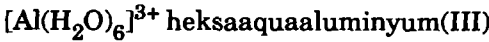
olur. Bu değer CdS nin çözünürlük çarpımı olan $7,9 \cdot 10^{-27}$ den daha büyük olduğundan CdS çöker.

14.16. KOMPLEKS OLUŞUMUNUN ANALİTİK UYGULAMALARI

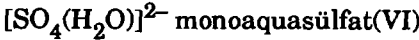
Kompleks oluşumu reaksiyonlarının analitik kimyadaki uygulamaları çok çeşitlidir. Bununla birlikte, bunlar genellikle üç grup altında toplanabilir: (1) kimyasal özelliklerin denetlenmesi, (2) renkli bileşiklerin oluşumu ve (3) kompleksleşme titrasyonları. Bunların ilk ikisi burada kısaca gözden geçirilip üçüncü gruba giren uygulamalar kantitatif analiz kapsamı içinde ayrıntılı olarak incelenecektir.

Kalitatif analizde karşılaşılan başlıca kompleks türleri

(a) *Aqua kompleksleri* : Metal iyonlarının büyük çoğunluğu sulu çözeltide (ve bazıları da kristal durumunda) aqua kompleksleri biçiminde bulunurlar. Örneğin,



gibi. Sülfat gibi bazı anyonlar da aqua kompleksleri oluştururlar:



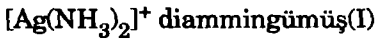
Hidronyum iyonu da gerçekte bir aqua kompleksidir ve $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ biçiminde yazılabilir.

Kristal suyu içeren katılar durumunda bunların içerdikleri su molekülleri aqua komplekslerinin katı duruma taşınmasından kaynaklanır. Örneğin, bakır(II) sülfat pentahidratın formülü $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ biçiminde yazılmakla birlikte kristal yapıda bakıra ve sülfata bağlı olan iki farklı tipte su molekülleri vardır. Bu bileşiğin formülü doğru olarak $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] [\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})]$ biçiminde yazılabilir. Bu formülün doğruluğu kolaylıkla kanıtlanabilir. Bakır sülfat kristalleri ısıtıldığında bakır sülfat

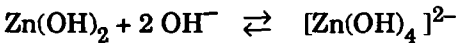
na bağlı olan dört tane su molekülü 120 °C dolayında ve beşinci su molekülü de çok daha yüksek sıcaklıkta (240 °C) çıkar.

İyonlar sulu çözeltide aqua kompleksleri biçiminde bulunmakla birlikte aqua komplekslerinin oluşum ve bozunmasının kimyasal reaksiyonlarda özel bir önemi olmadığından formül ve denklemlerin yazılmasında koordine olmuş olan su molekülleri göz önüne alınmaz ve iyonlar basitçe Ni^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} ve H^+ biçiminde yazılırlar.

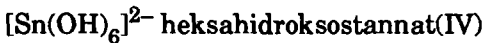
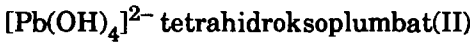
(b) Ammin kompleksleri : Çözeltiye amonyak aşırısı katıldığında belirli metallerin ammin kompleksleri oluşur. Bu kompleksler yüksek pH larda ($pH > 8$) varolabilirler ve çözeltiye mineral asitler katıldığında bozunurlar.



(c) Hidrokso kompleksleri (amfoter hidroksitler) : Çinko hidroksit gibi bazı metal hidroksitleri amfoter özellik gösterirler. Bunların çöktelleri asitlerde aqua kompleksleri vererek çözünürler. Bazların aşırısında ise hidrokso kompleksleri oluşturarak çözünürler. Örneğin çinko hidroksit,



reaksiyonu uyarınca çözünerek tetrahidroksozinkat(II) iyonu oluşturur. Benzer hidrokso komplekslerine örnek olarak,

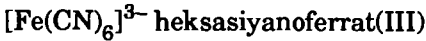
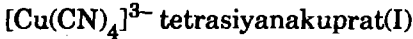
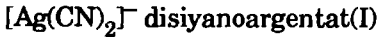


verilebilir. Gerçekte, bu komplekslerin bir bölümü aquahidroksokompleksleri biçimindedir. Buna göre, koordinasyon sayısı altı olan metalle-

rin oluşturduğu tetrahidrokso komplekslerinin formüllerinin doğru olarak $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ve $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ biçiminde yazılması gerekir.

(d) Halojenür kompleksleri : Halojenür iyonları metal iyonlarına koordine olarak halojenür komplekslerini oluştururlar. Örneğin, demir(III) iyonları içeren bir çözeltiye klorür asidi aşırısı katılırsa $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ formülündeki heksakloroferrat(III) kompleksinin oluşumu nedeniyle çözeltinin rengi koyu sarı olur. Gümüş klorür çökeltisi derişik klorür asidinde $[\text{AgCl}_2]^-$ formülünde dikloroargentat(I) kompleksi oluşturarak ve siyah renkli BiI_3 çökeltisi de potasyum iyodür aşırısında $[\text{BiI}_4]^-$ formülünde tetraiyodobizmutat(III) kompleksi oluşturarak çözünür. Heksafluoroaluminat, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, renksiz heksafluoroferrat(III), $[\text{FeF}_6]^{3-}$, ve heksafluorozirkonat(IV), $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, gibi bazı fluorür kompleksleri çok kararlıdır ve bu nedenle fluorür iyonu gerek kalitatif ve gerek kantitatif analizde maskeleyici olarak kullanılır.

(e) Siyanür ve rodanür kompleksleri : Siyanür iyonları çok sayıda metal ile çok kararlı kompleksler oluştururlar. Örneğin,

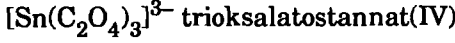
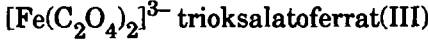


gibi kompleksler oluşur. Siyanür iyonu yaygın biçimde maskeleyici olarak kullanılır.

Rodanür bazı iyonların belirtilmesinde kullanılır. Rodanürün demir(III) ile oluşturduğu koyu kırmızı renkli bir dizi kompleks her iki iyonun belirtilmesinde ve mavi renkli tetratiyosiyanatokobaltat(II), $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, kompleksi de kobaltın belirtilmesinde kullanılır.

(f) Kelatlar : Yukarda belirtilen kompleksler monodentat ligandların kompleksleridir. Polidentat ligandlar çok kararlı kelatlar

oluştururlar. Oksalat iyonu en basit bidentat ligandlardan biri olup,



gibi kelatlar oluşturur. Sitrik ve tartarik asit gibi oksiasitler ve sakkaroz gibi polialkoller kalitatif analizde maskeleyici olarak kullanılır. Kantitatif analizde kelat oluşumu kompleksometrik titrasyonların temelini oluşturur. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan kelat yapıcı etilendiamintetraasetik asit (EDTA) dır.

Kimyasal özelliklerin denetlemesi ve ayırmalar

Kimyasal maddelerin etkinlikleri bunların kompleksleşmesi durumunda büyük oranda azalır. Böylece, kompleks oluşumu yoluyla ortamdan herhangi bir maddenin alınmasına gerek olmaksızın kimyasal dengenin yer değiştirmesi ve çeşitli girişimlerin önlenmesi sağlanabilir. Aşağıda bu konuda çeşitli örnekler verilmiştir.

1. Redoks gerilimlerinin değişmesi : Redoks gerilimleri kompleks oluşumundan önemli oranda etkilenir. Örneğin, bakır(II) nin iyodometrik yöntemle tayininde ortamda bulunan demir(III), iyodürü yükseltgeyerek girişim yapar. Demir(III) iyonları $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleksi biçiminde bağlanırsa yükseltgeme kuvveti iyodürü yükseltgeyemeyecek kadar azalır.

Çeşitli elementlerin örneğin Co^{3+} , Cu^{3+} , Pb^{4+} ve Mn^{3+} gibi kararsız yükseltgenme basamakları bunlar çeşitli ligandlar ile kompleks oluşturduklarında kararlı duruma geçerler. Böylece, Cu(III)/Cu(II) , Pb(IV)/Pb(II) ve Mn(III)/Mn(II) redoks çiftlerinin gerilimlerinin yüksek oluşu bu iyonların sulu çözeltide bulunmasını engellerken, kompleks oluşumu redoks gerilimini düşürür ve bu bileşiklerin sulu çözeltilerde bulunabilmesine olanak sağlar. (Çizelge – 92).

ÇİZELGE - 92
Bazı elementlerin kararsız yükseltgenme basamakları ve
bunların kararlı durumdaki buldukları kompleksler
 (Alimarin, 211)

| Kararsız | Kararlı |
|------------------|---|
| Cu^{3+} | $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ |
| Pb^{4+} | $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ |
| Mn^{3+} | $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]^+$ |
| Co^{3+} | $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ |

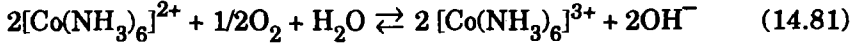
Farklı yükseltgen ve indirgenlerler kullanılarak uygun ligandların varlığında metal iyonlarını alışılmamış yükseltgenme basamaklarında içeren çeşitli kompleksler oluşturulabilir. Ligandın türüne bağlı olarak metal iyonunun redoks gerilimi önemli oranda değişir. Redoks gerilimi üzerine kompleks oluşumunun etkisi (Çizelge - 93) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 93
Kompleks oluşumunun redoks gerilimi üzerine etkisi
 (Basolo ve Johnson, 132)

| Reaksiyon | E° (Volt) |
|---|------------------|
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 0,77 |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ | 0,36 |
| $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^- + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ | - 0,12 |
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 1,84 |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | 0,10 |

Sulu çözeltilerde kobalt(II) iyonu, $E^\circ[\text{Co(III)/Co(II)}] = 1,84 \text{ V}$ ve $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ olması nedeniyle, oksijen tarafından kobalt (III) iyonuna yükseltgenemez. Kobalt(III) iyonu ile kobalt(II) iyonuna oranla daha kararlı kompleks oluşturan amonyak gibi kompleks

yapıcıların varlığında $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,1 \text{ V}$ olması nedeniyle kobalt(II) nin oksijen tarafından yükseltgenmesi olanağı vardır.

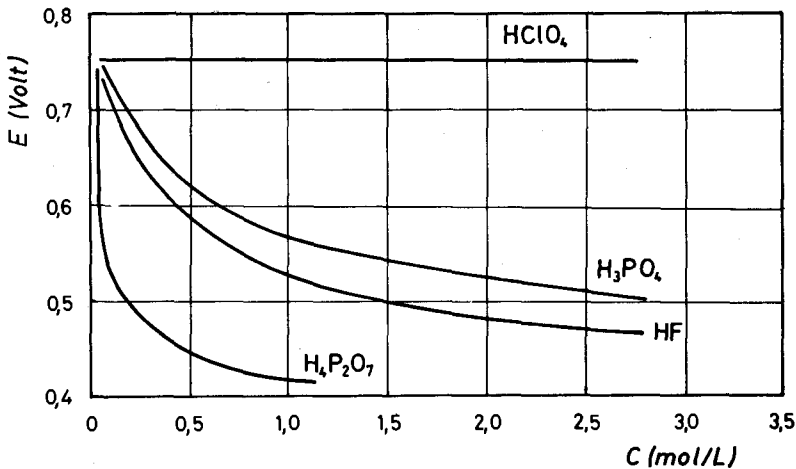


kirli sarı
log $\beta_6 = 4,39$

kiraz kırmızısı
log $\beta_6 = 33,66$

(25°C ; I → 0)

Sulu çözeltide kompleks yapıcılar varlığında demir(III) – demir(II) sisteminin E geriliminin azalmasına bağlı olarak demir(III) iyonları demir(II) iyonlarından daha kuvvetli kompleksler oluşturma eğilimindedirler. Bu durum, kompleks yapıcıların iyonların farklı yükseltgenme basamaklarının kararlılıkları üzerine etkisinin örneğidir. (Şekil – 133). Bu nedenle, 1 M HF çözeltisinde, $E^\circ([\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})] = 0,77 \text{ V}$ olan gerilim, $E([\text{FeF}_n]^{(3-n)+} / \text{Fe}(\text{II})) = 0,32 \text{ V}$ (gerilimde bir azalma) olur ve bu durum iyodür iyonunun demir(III) ile yükseltgenmesinde reaksiyon yönünün değişmesiyle sonuçlanır. [$E^\circ(\text{I}_3^- / 3\text{I}^-) = 0,536 \text{ V}$].



Şekil - 133 : Kompleks yapıcıların varlığında demir(III) - demir(II) redoks sisteminin geriliminin değişimi. (Alimarin,170).

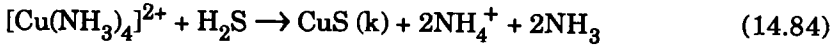
Kompleks yapıcı olarak fluorür iyonları ($[\text{FeF}_4]^-$; $\log \beta_3 = 11,86$; $I = 0,5$) yerine tartarik asit ($[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^-$; $\log \beta_2 = 11,86$), oksalik asit ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; $\log \beta_3 = 20,46$; $I = 0,5$) ve etilendiamintetraasetik asit ($[\text{FeY}]^-$; $\log \beta_1 = 25,1$; $I = 0,1$) kullanılabilir.

2. Ayırma işlemleri : Kompleks oluşumundan ayırmalarda geniş ölçüde yararlanır. Örneğin, kadmiyum sülfürün çözünürlüğünün bakır sülfürün çözünürlüğünden daha büyük olmasına karşın ortama siyanür iyonları katılıp bakır(II) iyonları $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleksi biçiminde bağlanırsa bakır sülfürün çözünürlük çarpımına ulaşamaz ve kadmiyum sülfür, bakır(II) varlığında çöktürülebilir.

Bir bakır (II) çözeltisinden hidrojen sülfür ile bakır(II) sülfür çöker:



Koyu mavi renkli tetraamminkuprat(II) iyonlarını içeren bir çözeltiden hidrojen sülfür gazı geçirilirse aynı çökelti oluşur:



Buna karşılık, tetraasiyanokuprat(I) iyonlarını içeren renksiz çözeltiden hidrojen sülfür ile bir çökelti oluşmaz. Buna göre, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksinden daha kararlıdır. Öte yandan, kadmiyum(II) iyonları $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ komplekslerini oluşturur ve bunların her ikisi de hidrojen sülfür ile sarı renkli kadmiyum sülfür çökeltisi verir. Buna göre, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleksi $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ kompleksinden daha az kararlıdır.

Bakır ile kadmiyumun bu davranışından bunların birbirinden ayrılmasında yararlanır. Bunun için ortama önce amonyak aşırısı katılır ve bakır ile kadmiyum tetraammin kompleksleri biçiminde çözeltide kalırken öteki iyonlar hidroksitleri biçiminde çökerler. Ardından çözeltiye potasyum siyanür katılarak bakır ile kadmiyumun tetraasiyano kompleksleri oluşturulur. Bu sırada bakır(II) iyonları bakır(I) basamağına indirgenir ve tetraamminbakır(II) iyonları nedeniyle koyu mavi olan çözelti renksizleşir. Tetraasiyano komplekslerini içeren bu

çözülden hidrojen sülfür gazı geçirildiğinde sarı renkli kadmiyum sülfür çöker. Bu çökelti kadmiyumun varlığını gösterdiği gibi aynı zamanda süzülerek kadmiyumun bakırdan ayrılması sağlanabilir.

ÖRNEK : $pH = 9$ ve $[CN^-] = 0,1 \text{ mol/L}$ olan bir çözelti de $0,5 \text{ mol/L}$ tetrasiyanoakuprat(I), $[Cu(CN)_4]^{3-}$, ve $0,5 \text{ mol/L}$ tetrasiyano kadmiyat(II), $[Cd(CN)_4]^{2-}$, bulunmaktadır. Bu çözeltiden hidrojen sülfür gazı geçirildiğinde bakır(I) sülfür (Cu_2S) ve /veya kadmiyum sülfür (CdS) çöker mi?

Çözüm : $pH = 9$ olduğundan $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ dir. Buna karşılık olan sülfür iyonu konsantrasyonu,

$$[S^{2-}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{[H^+]^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{(1,0 \cdot 10^{-9})^2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

dir. Çözeltideki Cu^+ ve Cd^{2+} konsantrasyonları tetrasiyano komplekslerinin iyonlaşma dengelerinden,

$$[Cu^+] = \frac{K_1 [Cu(CN)_4^{3-}]}{[CN^-]^4} = \frac{(5,01 \cdot 10^{-31}) (0,5)}{(0,1)^4} = 2,50 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_2 [Cd(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4} = \frac{(7,76 \cdot 10^{-18}) (0,5)}{(0,1)^4} = 3,88 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

bulunur. $K_s(Cu_2S) = 2,5 \cdot 10^{-48}$ ve $K_s(CdS) = 7,9 \cdot 10^{-27}$ olduğu göz önüne alınarak iyon çarpımları hesaplanırsa,

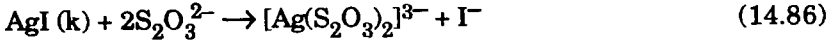
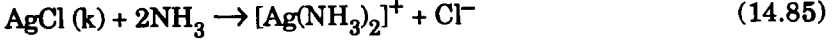
$$[Cu^+]^2 [S^{2-}] = (2,50 \cdot 10^{-27})^2 (0,5) = 3,12 \cdot 10^{-54} < K_s(Cu_2S)$$

$$[Cd^{2+}] [S^{2-}] = (3,88 \cdot 10^{-14}) (0,5) = 1,94 \cdot 10^{-14} > K_s(CdS)$$

olur. Buna göre, CdS için çözünürlük çarpımı aşıldığından CdS çöker, buna karşılık Cu_2S çökmez.

3. Kompleks oluşumu ile çözünme : Kompleks oluşumundan kaynaklanan başka bir önemli olay çözünürlüğün artmasıdır. Bir çok çökelti

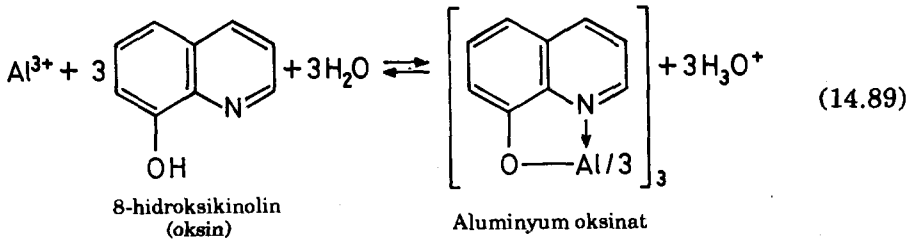
kompleks oluşumu ile çözünür:



Kompleks oluşumu çöktürülenlerin belirteç aşırısında çözünmesine neden olur:



4. Metallerin çöktürülerek ayrılması : Bazı metal kelenatlarının su-daki çözünürlükleri çok düşüktür. Bunların kararlı olan ve kolayca saflaştırılabilenleri gravimetrik analizde kullanılır. Organik çöktürücülerin (kelat yapıcılarının) özel üstünlüğü kompleksin çözünürlüğünün pH ile denetlenebilmesidir. Buna örnek olarak metal iyonlarının 8-hidroksikinolin (oksin) ile çöktürülmesi verilebilir.



Oluşan komplekslerin çözünürlüğü ortamın asitliğine bağlıdır. Metaller tam olarak çökmeleri için gerekli pH değerlerine göre dört gruba ayrılabilir:

- I. pH < 3 bölgesinde çökenler : Cu, Fe, Ga, Pd
- II. pH = 4 – 5 aralığında çökenler: Al, Bi, Cd (pH = 5,4), Co, In, Mo (pH = 3,6), Ni, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr
- III. pH = 6 – 7 aralığında çökenler : Sb, Mn, Nb, Sc
- IV. pH > 8 bölgesinde çökenler : Ca, Ce, Cr, Mg, Pb

Farklı gruplarda bulunan metaller ortamın pH değeri ayarlanarak aynı çöeltiden 8- oksikinolin ile çöktürülerek ayrılabilirler. Çeşitli metal oksinatların çöktükleri pH aralıkları (Çizelge – 94) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 94
Metal oksinatların çöktükleri pH aralıkları
(Vogel, 387)

| Metal | pH | |
|--------------|------------------|------------|
| | Çökme başlangıcı | Tam çökme |
| Aluminyum | 2,9 | 4,7 - 9,8 |
| Bakır(II) | 3,0 | 3,3 + |
| Bizmut(III) | 3,7 | 5,2 - 9,4 |
| Çinko | 3,3 | 4,4 + |
| Demir(III) | 2,5 | 4,1 - 11,2 |
| Kadmiyum | 4,5 | 5,5 - 13,2 |
| Kalsiyum | 6,8 | 9,2 - 12,7 |
| Kobalt(II) | 3,6 | 4,9 - 11,6 |
| Kurşun(II) | 4,8 | 8,4 - 12,3 |
| Magnezyum | 7,0 | 8,7 + |
| Mangan(II) | 4,3 | 5,9 - 9,5 |
| Molibden | 2,0 | 3,6 - 7,3 |
| Nikel(II) | 3,5 | 4,6 - 10,0 |
| Titan(IV) | 3,6 | 4,8 - 8,6 |
| Toryum | 3,9 | 4,4 - 8,8 |
| Tungsten(VI) | 3,5 | 5,0 - 5,7 |
| Uran | 3,7 | 4,9 - 9,3 |
| Vanadyum | 1,4 | 2,7 - 6,1 |

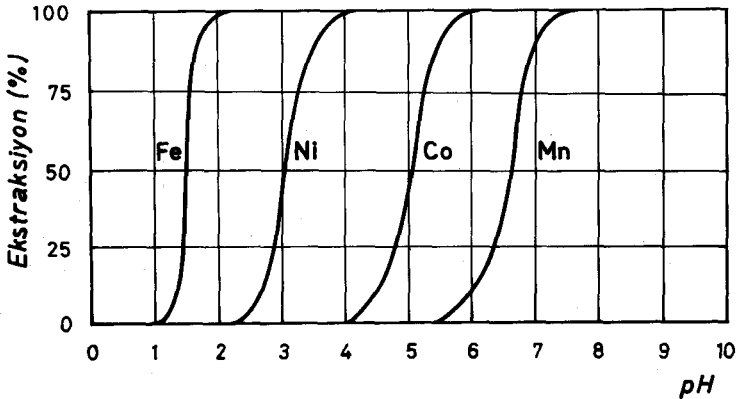
5. Metal komplekslerinin çözücüler ile ekstraksiyonu : Metal komplekslerinin çeşitli organik çözücüler ile ekstrakte edilebilmeleri özellikle analitik kimya açısından önemlidir. Ekstraksiyon işlemi reaksiyonun duyarlılığını arttırmak ve kompleks oluşum reaksiyonunun seçimliliğini sağlamak amacıyla kullanılır.

Organik reaktiflerin büyük bir bölümü metal iyonları ile organik çözücülerde çözünen kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler sulu çözültiden su ile karışmayan organik çözücüler yardımıyla kolaylıkla

ekstrakte edilebilirler. Bir organik ligandın bir metal iyonu ile bunun bütün koordinasyon yerlerini doldurarak veya su moleküllerinin koordinasyonunu önleyen bir sterik engel yaratarak koordine olması sonucu oluşan metal klatları çok sayıda organik çözücü tarafından bunların doğasına bağlı olmaksızın ekstrakte edilebilirler. Organik ligandların metalin bütün koordinasyon yerlerini doldurmadığı kompleksler molekülleri metal iyonları ile koordine olabilen çözücüler ile ekstrakte edilebilirler. Örneğin bazik boyarmaddeler ve kompleks metal anyonlarının büyük organik kationlar ile oluşturdukları iyon asosiyasyonları farklı organik çözücüler ile ekstrakte edilirler.

Renkli komplekslerin organik reaktifler ile ekstraksiyonu element eserlerinin ekstraksiyon-fotometrik yöntemle tayinlerinde yaygın olarak kullanılır.

Ekstraksiyon ayırma yöntemlerinin en iyilerinden biridir. Elementlerin ekstrakte edilebilirlikleri pH, sıcaklık, reaktif konsantrasyonu ve çözücünün türü gibi çeşitli etkenlere bağlıdır. Bu etkenlerin uygun bir biçimde denetlenmesiyle istenilen ayırmalar yapılabilir. Seçimli ekstraksiyona örnek olarak çeşitli metallerin 8-hidroksikinolatlarının farklı pH değerlerindeki ekstraksiyon diyagramları (Şekil - 134) de ve metal kupferonların kloroform ile ekstraksiyon koşulları aşağıda (Çizelge - 95) de verilmiştir.



Şekil - 134 : Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) kationlarının kloroformdaki 0,01 M 8-hidroksikinolin çözeltisi ile ekstraksiyonu üzerine pH etkisi. (Stary, 93).

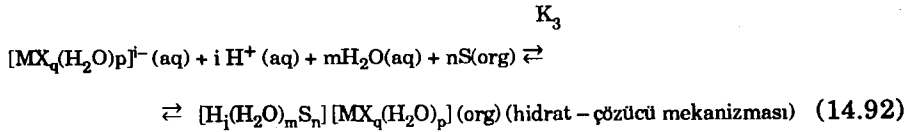
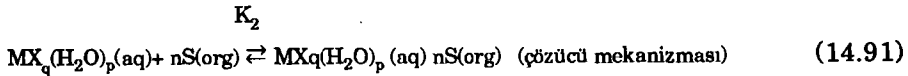
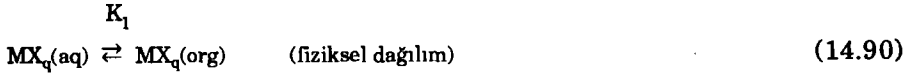
ÇİZELGE - 95

Metal kupferonatların kloroform ile ekstraksiyon koşulları

(Alimarin, 266)

| İyon | Ekstraksiyon koşulu (pH) | İyon | Ekstraksiyon koşulu (pH) |
|---------|-----------------------------|---------|-----------------------------|
| Co(II) | > 4,5 | Bi(III) | 2 - 12 |
| Be(II) | > 3 | Sb(III) | 0 - 9 |
| Cu(II) | 2 - 10 | Ti(IV) | 0 - 4 |
| Cd(II) | > 7 | Zr(IV) | 0 - 3 |
| Fe(III) | 2 - 10 | Al(III) | 3,5 - 9,5 |

Halojenür asidi çözeltileri ile yapılan ekstraksiyonlar üç mekanizma üzerinden yürüyebilir. Bunlar, molekül yapıdaki bileşiklerin kimyasal etkileşimler olmaksızın organik faza çekilmesi (fiziksel dağılım), oldukça kuvvetli kimyasal etkileşimi kapsayan çözücü mekanizması ve hidrat - çözücü mekanizmasıdır. Bu ekstraksiyon mekanizmalarını genel biçimde aşağıdaki gibi gösterebiliriz:



Burada, K = karşılık olan denge sabitleri; q, p, m, n, i = stokiometrik katsayılar ; X = halojenür iyonu ve S = çözücüdür.

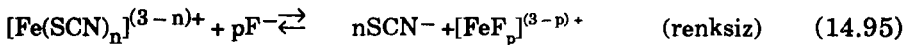
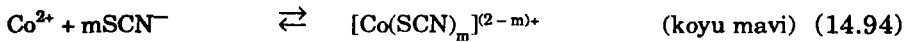
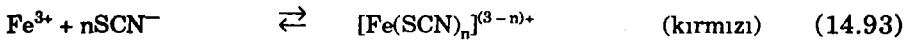
Örneğin, arsenik klorür ($AsCl_3$) ile germanyum klorürün ($GeCl_4$) ekstraksiyonu fiziksel dağılım olarak alınabilir. Tributülfosfat ve benzeri kuvvetli bazik çözücüler bir çok bileşiği çözücü mekanizmasına göre ekstrakte ederler. Klorür ve bromür asitlerinin derişik çözeltilerinde hek-saaquademir(III) iyonları $[FeX_4]^-$ iyonlarını oluştururlar ve metal halo-

jenür asitleri (HFeX_4) oksijen içeren çözücüler tarafından hidrat – çözücü mekanizmasına göre ekstrakte edilirler. Metal halojenür asitlerinin ekstraksiyonunun temel nedeni bir hidrate protonun (veya daha doğru olarak bir hidroksonyum iyonunun) bir anyonla birleşmesi ve bu bileşimin organik faza geçmesidir.

6. Maskeleye : Girişim yapan bir maddenin etkisi çoğu kez bu maddeyi bir kompleks biçiminde bağlayarak azaltılır ve bütünüyle giderilir. Çok bilinen bir örnek, manganın permanganat biçiminde spektrofotometrik yöntemle tayininde girişim yapan hidrate demir(III) iyonlarının sarı renginin bunları renksiz demir(III) – fosfat kompleksi biçiminde bağlayarak giderilmesidir.

Sağlam kompleksler durumunda çözeltide kompleks ile dengede bulunan serbest metal iyonu konsantrasyonu bu iyonun kendine özgü reaksiyonlarını vermesini sağlayamayacak oranda düşüktür. Metal iyonlarının sağlam kompleksler yardımıyla bu biçimde tutulmasına *maskeleye* adı verilir. Maskeleye yoluyla çeşitli metal iyonlarının girişimleri önlenir. Bu nedenle maskeleye reaksiyonları özellikle analitik kimyada çok yaygın olarak kullanılır.

Demir(III) iyonlarının florür iyonları ile sağlam kompleksler oluşturmasından yararlanılarak demir(III) iyonları maskelenir ve bunun yanında bulunan kobalt(II) ve nikel(II) iyonları belirlenebilir veya fotometrik yöntemle tayin edilebilir.



$$\log \beta_3 = 3,57$$

$$\log \beta_3 = 11,86$$

$$(18^\circ\text{C} ; I = 1,8)$$

$$(25^\circ\text{C} ; I = 0,5)$$

Renkli komplekslerin oluşması

Kompleks oluşumu ile birlikte metal ve ligandın elektron yapılarında değişiklikler olur. Bunun sonucunda oluşan kompleksin ışık absorpsiyonu metalin ve ligandın tek başına yaptıkları absorpsiyonlardan farklı bir dalga boyunda ortaya çıkar. Bu etki çok ileri düzeyde olabilir ve özellikle konjuge çifte bağ veya kromofor gruplar içeren ketalatlar durumunda çok şiddetli renkler ortaya çıkabilir yani bu komplekslerin absorpsiyonları çok yüksek olabilir. Komplekslerin renkliliklerinden hem kalitatif ve hem de kantitatif analizde yararlanır. Aşağıda kompleks oluşumundan, kaynaklanan renk değişimlerine ilişkin çeşitli örnekler verilmiştir.



Kalitatif analiz : Organik ve anorganik maddelerin bir çoğunun kalitatif olarak belirlenmesi renk oluşumu reaksiyonlarına dayanır. *Spot test*'lerin çoğu bir damla (0,05 mL) veya daha az örnek ile yapılır ve submikrogram düzeyinin altındaki madde eserleri 0,01 – 0,1 ppm aralığındaki konsantrasyonlarda belirlenebilir. Bununla birlikte, spot test'lerde belirlenen maddenin konsantrasyonunun çok düşük olduğu durumlarda kompleksin rengi bunların çözünürlük sınırlarının oldukça altında önem kazanır.

Kalitatif analizde belirli bir kompleks yapıcı ile yapılan tanıma denemelerinde girişimleri gidermek amacıyla başka kompleks yapıcılar girişim yapan maddeleri maskeleyici olarak geniş oranda kullanılırlar. Renk oluşturu ve maskeleyici maddeler ile pH ın uygun bir biçimde

seçilmesi bir çok madde yanında belirli bir madde için oldukça özgül bir test yapılmasına olanak sağlar. Bunun bir örneği aşağıda verilmiştir.

Difenilkarbazon cıva(II) ile koyu menekşe renkli bir kelat oluşturur ve bu kelat kuvvetli asitli çözeltilerde bile çözünmez. Başka metaller zayıf asitli veya bazik çözeltilerde benzer kompleksler oluştururlar fakat yalnız cıva(II) kompleksi 0,2 M HNO_3 çözeltisinde kararlıdır. Asitli çözeltide molibdat ve kromat yapısı bilinmeyen renkli bileşikler oluşturarak girişim yaparlar. Molibden(VI), oksalik asitle rensiz ve çok kararlı bir kompleks oluşturarak maskelenir ve krom(VI) da etkin olmayan krom(III) durumuna indirgenerek deneme cıva(II) için çok özgül (spesifik) bir duruma getirilir.

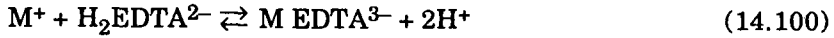
Spektrofotometrik tayinler : Renkli komplekslerin çoğunun kararlılığı spektrofotometrik yöntem ile yapılan tayinler için uygundur. Kelatların bir çoğunun organik çözücülerde çözünmesi susuz çözeltilerde absorbans ölçümlerinin yapılmasına olanak sağlar. Belirli bir organik madde çok sayıda metal iyonu ile kelat oluşturur ve bu bakımdan pek fazla seçimli değildir. Bununla birlikte, farklı metallerin aynı organik madde ile oluşturdukları kelatların kararlılıklarının büyük oranda birbirinden farklı olması seçimliliğe olanak sağlar. Maskeleyiciler kullanılarak seçimlilik artırılabilir. Uygulamaya ilişkin bir örnek aşağıda verilmiştir.

Ditizonun kloroformdaki seyreltik çözeltisi yeşilimsi renklidir. Bu çözelti kompleks oluşturabilen metal iyonlarının sulu çözeltisi ile çalkalanırsa oluşan menekşe, sarı, turuncu veya kırmızı renkli kompleksler kloroform fazına geçer. Ağır metal iyonlarının çoğu ditizonatlar oluşturmakla birlikte, yalnız Pd, Au, Hg, Ag ve Cu ditizonatlar asitli çözeltiden ekstrakte edilebilecek kadar kararlıdır. Uygun maskeleyiciler kullanılarak bu metaller arasında seçimlilik sağlanabilir. Örneğin, asitli çözeltiye Br^- (Pd, Au ve Cu maskelenir) ile SCN^- (Hg, Au ve Cu maskelenir) katılırsa ekstrakte edilebilen tek kompleks olarak gümüş kompleksi kalır ve bu tayin işlemi gümüş için özgüldür.

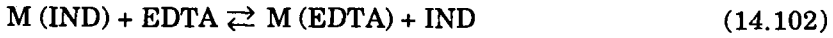
Kompleksometri (Kompleksleşme titrasyonları)

Kompleksometri volumetrik analiz yönteminin bir dalıdır. Bu yöntemle yapılan tayinler metal iyonlarının kantitatif olarak kompleks oluşturarak bağlanmaları temeline dayanır. Kompleks yapıcı madde olarak nitriлотriasetik asit (NTE ; Komplekson I), etilendiamintetraasetik asit (EDTA ; Komplekson II) veya bunun disodyum tuzu (Komplekson III ; Titriplex) kullanılabilir. Kompleks oluşumu reaksiyonunun bitim noktası, titrasyonun eşdeğer nokta bölgesindeki $pM = -\log [M]$ sıçraması ile rengini değiştiren bir metal indikatör ile saptanabilir.

Kompleks oluşumuna dayanan başka bir tayin yönteminde metal iyonu çözeltisi üzerine EDTA aşırısı katılır ve kompleks oluşumu sırasında serbest kalan H^+ iyonları standart NaOH çözeltisi titre edilir:



Metal indikatörleri kompleksonlara oranla daha zayıf kompleks yapıcılarıdır ve çözeltilerinin rengi metal kompleksininkinden farklıdır. Titrasyon sırasında metal indikatörünün etki biçimi aşağıdaki gibidir:



İndikatörünün katılmasından sonra metal iyonlarının bir bölümü metal indikatör kompleksi $M (IND)$ olarak bağlanır. Çözeltinin rengi bu kompleksten kaynaklanır. Çözelti EDTA ile titre edildiğinde önce serbest metal iyonları kompleks olarak bağlanır, bundan sonra metal indikatör kompleksinden metaller çekilir ve böylece indikatör serbest kalarak çözeltinin rengini değiştirir ve titrasyonun sonu bu biçimde saptanır.*

* Kompleksometrik titrasyonlar aşağıdaki kaynakta ayrıntılı olarak incelenmiştir: Dölen, E.: *Analitik Kimya - Volumetrik Yöntemler*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1988.

14.17. KARARLILIK SABİTLERİNİN BULUNMASI

Kararlılık sabitlerinin önemi ve tayini

Kompleks bileşiklerin ve kelatların oluşumlarının ve yapılarının anlaşılmasında denge sabitlerinin tayini önemli bir yer tutar. Kararlılık sabitlerinin tayini ile ilgili ölçümler ancak sulu çözeltilerde veya su içeren karışık çözeltilerde yapılabilir ve çeşitli hataları azaltmak için KNO_3 veya $NaClO_4$ gibi kompleks oluşturmeyen tuzlarla çözeltinin iyonik kuvveti sabit tutulur. Genellikle aynı deney koşulları altında elde edilen kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması benzer sistemlerin bağlı kararlılıkları üzerine yeter doğrulukta bilgi verir.

Genellikle kelat oluşumu pH değişmesiyle elele gider. Bütün kelat verici maddeler asit veya baz özelliği gösterdiğinden ve kelat oluşumu asitten bir protonun ayrılması veya baz konsantrasyonunda bir azalma ile yürüdüğünden ortamın pH ı kelat oluşumundan doğrudan etkilenir. Bu nedenle kararlılık sabitlerinin tayini için en uygun ve güvenilir yöntem H^+ iyonu konsantrasyonunun potansiyometrik ölçümüdür. Bir asit ligand için kelatlaşma aşağıdaki biçimde yürür:



Kararlılık sabitlerinin tayininde başlıca potansiyometrik, kondüktimetrik ve optik yöntemlerden yararlanır. Bunların yanında iyon değiştirmeye, polarografiye, çöktürme ve ekstraksiyona, yerdeğiştirme reaksiyonlarına ve reaksiyon ısısına dayanan bir çok yöntemler kullanılır.

Optik yöntemler

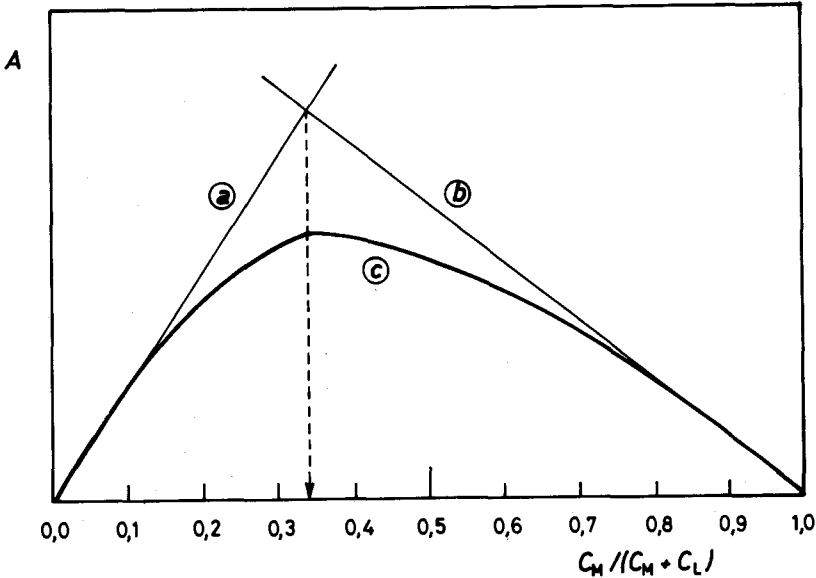
Sürekli değişim yöntemi : Çözünen kelat bileşiklerinin bileşiminin saptanması için basit bir optik yöntemden yararlanır. *Sürekli değişim yöntemi* olarak adlandırılan bu yöntem P.Job* tarafından tanımlanmıştır ve *Job yöntemi* adıyla da anılır. Bir (M) metal iyonu ile bir (L) ligandı arasındaki kelat oluşumunu göz önüne alalım:

* Job, P.: *Ann.de Chim.*, [10], 9, 113 (1928) ; [11] 6, 97 (1936).



Böyle bir kelat oluşumunda $C_M + C_L = C$ olarak alınırsa (burada C toplam konsantrasyonu sabittir) oluşan ML_n kelatının konsantrasyonu maksimum olduğu zaman, $[L] / [M] = n$ veya $d[ML_n]/d[L] = 0$ olur. Başka bir deyişle, metal ile ligandın toplam konsantrasyonu sabit olduğunda, metal ve ligandın kelattaki oranda birlikte buldukları çözelti için kelat konsantrasyonu maksimumdur. Ortamda bulunan metal ve ligandın absorpsiyonlarının kelatın absorpsiyonu ile girişim yapmaması durumunda çözeltinin absorbansı kelat konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylece, çözeltinin absorbansının çözeltinin bileşimine karşı değişimini gösteren grafik kelat formülüne karşılık olan bileşimde bir maksimum yapar. Eğer ortamda bulunan maddeler kelat ile aynı alanda absorpsiyon yapıyorlarsa ölçülen absorbansta gerekli düzeltme yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilmelidir.

Uygulamada, metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde hazırlanan çözeltiler uygun bir pH değerine getirilerek maksimum absorpsiyonlar ölçülür. Çözeltilerin bileşimi apsise ve absorbanlar da ordinata konularak çizilen eğrinin maksimum noktasının apsisi kelatın bileşimini gösterir. (Şekil - 135).

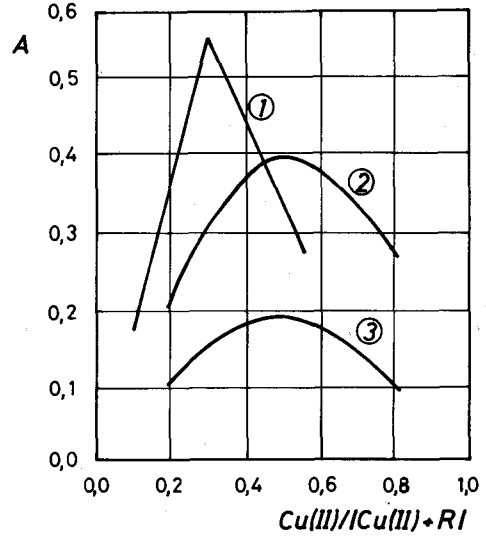


Şekil - 135 : Sürekli değişim eğrisi.

Eğer çözeltilerde ligand konsantrasyonu sabit tutulup metal iyonu konsantrasyonu arttırılırsa (a) doğrusu, metal iyonu konsantrasyonu sabit tutulup ligand konsantrasyonu arttırılırsa (b) doğrusu ele geçer. Fakat biri artarken öteki azalırsa (c) sürekli değişim eğrisi elde edilir.

Bu yöntemin uygulanabilmesi için kelatin Beer yasasına uyması gereklidir. Sürekli değişim eğrisinin tepe bölgesinin keskinliği kompleksin disosiyasyonunun azlığı oranında artar ve ideal durum olan üçgene yaklaşır.

Bakır(II) iyonları 5-sülfosalisilik asit ile pH = 3 – 5 aralığında CuR bileşiminde ve pH = 7 – 9 aralığında da CuR₂ bileşiminde kompleksler oluşturmaktadır.* pH = 5 ve pH = 9 için oluşan komplekslerin sürekli değişim eğrileri (Şekil – 136) da verilmiştir. Turner ve Anderson,** 700 nm ve 25 °C için eşit absorpsiyon veren çözeltiler yardımıyla CuR kompleksinin disosiyasyon sabitini $K_d = 2,0 \cdot 10^{-3}$ olarak bulmuşlardır. (K = $5,0 \cdot 10^2$). Aynı kompleks için ligand aşırısını kullanarak $K_d = 1,8 \cdot 10^{-3}$ (K = $5,5 \cdot 10^2$) değerini ve sönüm katsayıları için de $\epsilon_{630} = 16$ ile $\epsilon_{700} = 33$ değerini bulmuşlardır. CuR₂ kompleksi için çökmeler nedeniyle sağlıklı değerler elde edilemez. Bununla birlikte, sürekli değişim eğrisi bu kompleks için disosiyasyonun çok küçük olduğunu göstermektedir. Gözlenen absorpsanlardan $\epsilon_{660} = 53$ değeri elde



Şekil - 136 : Sürekli değişim eğrileri. (1) pH = 9, $\lambda = 660$ nm ; (2) pH = 5, $\lambda = 700$ nm ; (3) pH = 5, $\lambda = 630$ nm. C = 0,038 M. (Turner ve Anderson, 913).

* Babko, A.K.: *J.Gen. Chem. (USSR)*, 17, 443 (1947) ; C.A., 42, 475 (1948).

** Turner, S.E. ve Anderson, R.C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 912 (1949).

edilerek bunun yardımıyla öteki çözeltilerden kompleks konsantrasyonları ve disosiyasyon sabiti hesaplanarak 25 °C için $K_d = 8,0 \cdot 10^{-7}$ ($K = 1,25 \cdot 10^6$) bulunmuştur. Serbest oluşum enerjileri CuR kompleksi için - 3700 cal/mol ve CuR₂ kompleksi için de - 8000 cal/mol dür.

Eşit absorpsiyon veren çözeltiler : Bir çözeltinin absorpsiyonu, dengeye karışan bileşenlerden birinin (genellikle kelat) bağlı konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir bir renge sahip olması veya öteki renkli maddelerin girişiminin bir düzeltme uygulanarak giderilebilmesi ve ölçülen renkli maddenin Beer yasasına uyması gerekir. Absorpsiyon ölçümlerinin dalga boyunun denetlenmesini gerektirmesi nedeniyle ölçümler bir spektrofotometre kullanılarak yapılmalıdır.

Basit bir kompleks oluşum dengesini göz önüne alalım:



Ölçüm için kullanılan dalga boyu aralığında ML kelatının absorpsiyon yapan tek madde olduğunu düşünelim. Beer yasasının ML için geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltinin absorpsiyonu,

$$[ML] = k A \quad (14.107)$$

olarak yazılabilir. Burada, A = çözeltinin absorpsiyonu ve k = orantı katsayısıdır. Bu sabit uygun optik yöntemlerle belirlenebilir. Bunun için uygun iki optik yöntem vardır.

(1) Eşit absorpsiyonlu ve değişik konsantrasyonlarda metal ve kelat yapıcı içeren iki çözelti için,

$$[ML]_1 = kA_1 \text{ ve } [ML]_2 = kA_2 \quad (14.108)$$

yazılabilir. $A_1 = A_2$ olduğundan, $[ML]_1 = [ML]_2 = [ML]$ olur. Buna göre,

$$K = \frac{[ML]}{(C_{M_1} - [ML])(C_{L_1} - [ML])} = \frac{[ML]}{(C_{M_2} - [ML])(C_{L_2} - [ML])} \quad (14.109)$$

yazılır. Burada, C_{M_1} ve C_{M_2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı metal türlerinin toplam konsantrasyonu, C_{L_1} ve C_{L_2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı kelat yapıcı türlerinin toplam konsantrasyonudur. C_M ve C_L değerleri deneysel olarak bilindiğinden yukardaki denklem [ML] ve K için çözülebilir. Bu denklem aşağıdaki biçimde basitleştirilebilir:

$$K = \frac{X}{(a_1 - X)(b_1 - X)} = \frac{X}{(a_2 - X)(b_2 - X)} \quad (14.110)$$

$$X = \frac{a_2 b_2 - a_1 b_1}{(a_2 - a_1) + (b_2 - b_1)} \quad (14.111)$$

Burada, a_1 ve a_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam metal konsantrasyonu, b_1 ve b_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam ligand konsantrasyonu ve X = dengedeki kompleks konsantrasyonudur.

(2) K sabitinin tayini için ikinci yöntem, reaksiyon bileşenlerinden birinin çok aşırısının varlığında kelat oluşumunun tam olduğu düşüncesine dayanır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için ölçüm yapılan dalga boyunda aşırısı bulunan bileşenin absorpsiyon yapmaması gerekir. Absorbans ölçümleri kelat oluşumunun tam olmadığı reaktif konsantrasyonlarında yapılır ve kelat konsantrasyonu Beer yasasından hesaplanır. Eğer oluşan kelatın formülü bilinirse (örneğin sürekli değişim eğrisinden) serbest metal iyonu ve kelat yapıcı konsantrasyonları tayin edilebilir ve K sabiti hesaplanabilir. Bununla birlikte, eşit absorpsiyon yapan çözeltilerin karşılaştırılmasına dayanan yöntem daha çok tekrarlanabilir sonuçlar verir.

Babko yöntemi : Ostwald seyreltiklik yasası ile Beer yasasını birleştiren Babko, komplekslerin disosiyasyon sabitleri için aşağıdaki formülü elde etmiştir:*

* Babko, A.K.: *Zavodskaya Lab*, 23, 9 (1947) ; *C.A.*, 41, 7175b (1947).

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1} \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n} - 1) \quad (14.112)$$

Burada, Δ = kompleks konsantrasyonunun C_1 den C_n ye seyreltilmesi durumunda absorpsiyonun fraksiyonel azalması, K_d = kompleksin disosiyasyon sabiti ve $n = C_1/C_n$ seyreltme derecesidir. Bu bağıntının çıkarılmasında α disosiyasyon derecesinin küçük bir kesir olduğu yani $1 - \alpha \cong 1$ olduğu yaklaşımı yapılmıştır. Bu bağıntı belirli durumlarda yaklaşık bir K değeri elde edilmesinde kullanılabilir ve yalnız Ostwald seyreltiklik yasasının geçerli olduğu alanlarda uygulanabilir.

Mol oranı yöntemi : Komplekslerin bileşimlerinin ve disosiyasyon (veya oluşum) sabitlerinin bulunmasında *mol oranı yöntemi** de kullanılabilir. Bu yöntemde eşit konsantrasyonda metal iyonu fakat farklı konsantrasyonlarda ligand içeren bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerdeki konsantrasyon oranları 0,1 den 10 veya 20 ye kadar değiştirilir. Çözeltilerin ölçülen absorbansı oluşan kompleksin denge konsantrasyonu ile orantılıdır. Absorbansın metal/ligand mol oranına karşı grafiği çizilir. Elde edilen eğrinin dönüm noktasının yuvarlaklığı kompleksin disosiyasyon derecesine bağlıdır. Kompleksin stokiometrik formülü ekstrapolasyon yoluyla bulunur.

Bir (M) metal iyonu ile bir (L) ligandının 1/1 oranında birleşerek (ML) kompleksini oluşturduğunu göz önüne alalım. Metal iyonu konsantrasyonu (C) ise dönüm noktasında ligand konsantrasyonu da (C) dir. Dönüm noktasına karşılık olan absorbans (A) ekstrapolasyon yoluyla bulunur. (Şekil - 137). Ligandın çok büyük aşırısının varlığında kompleksin disosiyasyonu bastırılmıştır ve bu duruma karşılık olan absorbans (A_m) dönüm noktasına karşılık olandan daha büyüktür. Buna göre,

$$[ML] = \frac{A}{A_m} C \quad (14.113)$$

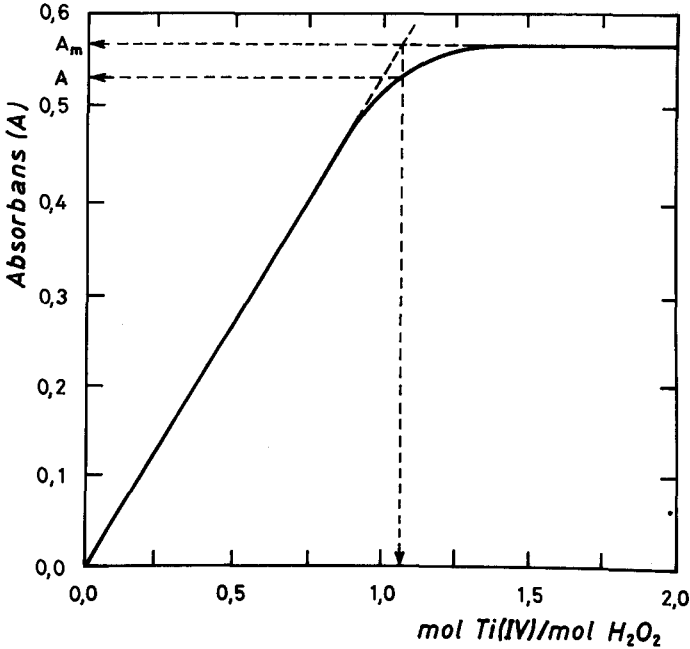
* Meyer, A.S. ve Ayres G.H.: *J.Am. Chem. Soc.*, 79, 49 (1957).

$$\text{ve } [M] = [L] = C - [ML] = C \left(1 - \frac{A}{A_m} \right) \quad (14.114)$$

olur. Disosiyasyon sabiti K_d ise aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır:

$$K_d = \frac{[1 - (A/A_m)]^2}{A/A_m} \cdot C \quad (14.115)$$

A/A_m oranı C konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksin disosiyasyonu artan seyreltme ile birlikte artar. En iyi sonuçlar A/A_m oranının 0,7 – 0,9 arasında olduğu durumlarda elde edilir. Bulunan disosiyasyon sabitinden $K = 1/K_d$ formülü yardımıyla oluşum sabiti bulunabilir.



Şekil - 137 : 1,01 mol Ti(IV) ve değişen konsantrasyonlarda H_2O_2 içeren çözeltilerin mol oranı grafiği. Çözeltiler 0,1 M perklorat asidi içermektedir ve ölçümler titanyum - peroksit kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı 410 nm dalga boyunda yapılmıştır. Şekilde A ve A_m değerlerinin bulunuşu görülmektedir. (Meites, 294).

Potansiyometrik yöntemler

Bütün kelat yapıcı maddeler aynı zamanda asit veya baz olduklarından ve kelat oluşumu bir veya daha fazla sayıdaki zayıf asit protonunun ayrılması veya baz konsantrasyonunda bir azalma ile birlikte yürüdüğünden ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonu (dolayısıyla pH) kelat oluşumundan doğrudan etkilenir. Böylece, kelat yapıcıların asit biçimleriyle metal iyonlarının kelat oluşturması ortamın pH ının düşmesiyle sonuçlanır ve metallerin verilen bir kelat yapıcı ile birleşme eğilimlerinin büyüklüğü pH düşmesinin büyüklüğü ile elele gider:



Ortamın pH değişimi kelatlaşma veya kompleks oluşumunun varlığını belirtmek için çabuk ve basit bir yöntem verir. Bu yöntem aynı zamanda, verilen bir kelat yapıcı ile birleşen çok sayıdaki metallerin bağlı eğilimlerinin saptanmasında kullanılır ve sulu çözeltilerde nicel ölçümlerin yapılması ve kelatların kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi için de uygundur.

Uygulamada metal iyonu ve ligand karışımları bir bazla potansiyometrik olarak titre edilerek reaksiyonun gidişi izlenir:



Harcanan baz miktarı oluşan kelat miktarıyla eşdeğerdir. Titrasyon çoğu kez bir çökelti oluşumuyla sonlanır. Buna karşılık, hidrofil grup içeren kelatların oluşumunda çökelti ortaya çıkmaz ve böyle durumlarda karışımın titrasyon eğrisinin ligandın titrasyon eğrisine göre alçalması kelatlaşma için en doyurucu nitel ve nicel sonuçları verir.

Kararlılık sabitlerinin potansiyometrik yöntemle tayini ilk kez Bjerrum tarafından ortaya atılmıştır.* Bjerrum bu yöntemi hem kuramsal olarak geliştirmiş ve hem de metal ammin komplekslerinin oluşum sabitleri ile demir(II), kobalt(II) ve nikel(II) nin etilendiamin kelatlarının kararlılık sabitlerinin tayinine uygulamıştır.

* Bjerrum, J.: *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*. P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.

Bjerrum, herhangi bir durumda çözeltide bulunan her bir metal iyonu başına bağlı donör grupların (ligandların) ortalama sayısını (\bar{n}) ile göstermiştir. Buna göre,

$$\bar{n} = \frac{[\text{Kompleksleşen ligand}]}{C_M} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (14.120)$$

yazılabilir. Burada, C_L = Ortamda bulunan ligand türlerinin toplam konsantrasyonu, C_M = ortamda bulunan bütün metal türlerinin toplam konsantrasyonu ve $[L]$ = serbest ligand konsantrasyonudur.

Basitlik için aktiflikler yerine konsantrasyonlar alınabilir. Serbest ligand konsantrasyonu, başlangıçtaki ligand konsantrasyonundan kompleksleşen ligand konsantrasyonunu çıkartarak doğrudan tayin edilebilir.

Çözeltide bulunan iyon türlerinin tümünü göz önüne alarak,

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N [ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n [ML_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} [ML_n]} \quad (14.121)$$

yazılabilir. Burada, N = metalin koordinasyon sayısı ve n = arabasamak sayısıdır. Bu formülde, ML , ML_2 ,... değerleri yerine arabasamak kararlılık sabiti ifadelerinden bulunan değerler konulursa,

$$\bar{n} = \frac{k_1[L] + 2k_1k_2[L]^2 + \dots + Nk_1k_2\dots k_n [L]^N}{1 + k_1[L] + k_1k_2[L]^2 + \dots + k_1k_2\dots k_n [L]^N} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} nk_n[L]^n}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} k_n[L]^n} \quad (14.122)$$

denklemele geçer. Bu denklem Bjerrum tarafından *oluşum fonksiyonu* olarak adlandırılmıştır. Böylece, oluşum sabitlerinin tayini N tane denklemin çözümüne indirgenir. Uygulamada bu çözüm grafik yoldan yapılır.

Bir sistemin kararlılık sabitlerinin grafiksel yoldan bulunması için uygulamada, $pL = \log 1/[L] = -\log [L]$ alınarak $\bar{n} = f(pL)$ grafiği çizilir.

Bu grafiğe *oluşum eğrisi* adı verilir. Oluşum eğrisinin çiziminden sonra sabitlerin bulunması için iki yol izlenebilir:

(1) $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ olduğu noktada ortamdaki ML_{n-1} ve ML_n türlerinin miktarlarının eşit olduğu olgusuna dayanılarak bütün yarım \bar{n} değerleri için ligand konsantrasyonunun tersi alınır:

$$k_n = \left(\frac{1}{[L]} \right)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \text{ veya } \log k_n = (pL)_{\bar{n} = n - \frac{1}{2}} \quad (14.123)$$

(2) Oluşum eğrisinde orta noktaya karşılık olan ligand konsantrasyonunun tersi sistemin ortalama kararlılık sabitini verir:

$$k = \left(\frac{1}{[L]} \right)_{\bar{n} = -\frac{N}{2}} \quad (14.124)$$

Buradaki ortalama kararlılık sabiti, arabasamak kararlılık sabitlerinin geometrik ortalamasına eşittir.

Her iki yöntemde de kararlılık sabitleri serbest ligand konsantrasyonuna göre hesaplanır. Yukarda verilen (14.123) formülüne göre, \bar{n} nin yarım değerlerine karşılık olan $\log k$ değerleri grafikten doğrudan doğruya okunur ve bulunan arabasamak kararlılık sabitleri yardımıyla toplam kararlılık sabiti hesaplanır. Oluşum eğrisinin gidişi hangi tür komplekslerin oluştuğunu da gösterir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için kompleks oluşumunun basamaklı olması ve ortamda metal iyonuna oranla ligand aşırısının bulunması gereklidir. Bjerrum'un yöntemi asit baz ve redoks dengelerine başarıyla uygulanır. Göz önüne alınan reaksiyonlar az veya çok oranda hidratize olmuş iyonlar arasında ortaya çıkmakla birlikte, bu durum suyun konsantrasyonu sabit olduğundan sonuca etki etmez. Ayrıca, aktiflik etkileri nedeniyle ortamın iyonik kuvvetinin sabit tutulması gereklidir.

Yöntemin uygulanmasına bir örnek olarak bakır(II) - amonyak sisteminin kararlılık sabitlerinin bulunması kısaca inceleyelim.* Bir metal iyonunun amonyum tuzu içeren amonyaklı çözeltisinde,



* Bjerrum, 123 - 129.

dengesi vardır. Bu dengeye kütlelerin etkimesi yasasını uygularsak,

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}; [\text{NH}_3] = K [\text{NH}_4^+] \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} = K' \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (14.126)$$

olur. Burada, K = amonyum iyonunun asit sabitidir. Amonyaka oranla aşırı miktarda amonyum tuzu içeren asitli bir çözeltide amonyum konsantrasyonu hidrojen iyonu konsantrasyonunun değişmesiyle pratikçe değişmez ve sabit olarak alınabilir. Ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonu pH ölçümlerinden bulunur ve bunun yardımıyla çözeltideki serbest NH_3 konsantrasyonu (14.126) bağıntısından hesaplanır. Toplam amonyak konsantrasyonu (C_{NH_3}) ve toplam metal konsantrasyonu bilindiğine göre, her metal iyonu için komplekse bağlı amonyak moleküllerinin ortalama sayısı,

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{C_M} \quad (14.127)$$

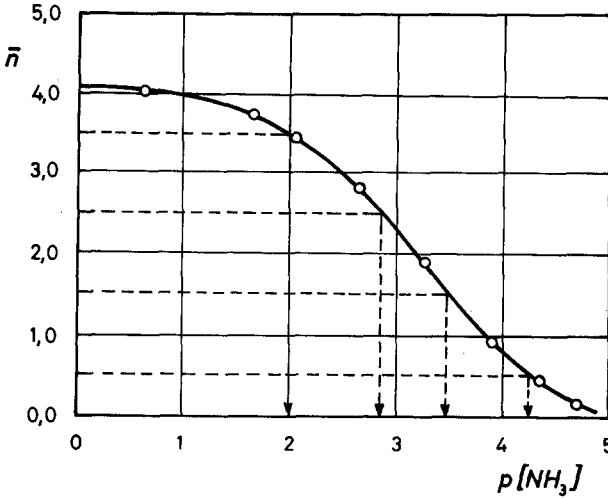
formülünden hesaplanır.

Bakır(II) - amonyak sisteminin incelenmesinde 30°C de ve 2 M NH_4NO_3 çözeltisinde çeşitli konsantrasyonlarda Cu(II) ve NH_3 içeren çözeltiler hazırlanarak bu çözeltilerin pH değerleri ölçülmüştür. Bu deneysel değerler yardımıyla serbest amonyak konsantrasyonu ve \bar{n} değerleri hesaplanarak bunlar yardımıyla $\bar{n} = f(p[\text{NH}_3])$ oluşum eğrisi çizilmiş ve buradan arabasamak oluşum sabitleri bulunmuştur. Sonuçlar (Çizelge - 96) da verilmiş ve oluşum eğrisi de (Şekil - 138) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 96
Sulu $\text{Cu(NO}_3)_2 + \text{NH}_3$ sisteminde pH ölçümünden yararlanılarak kararlılık sabitlerinin tayininde bulunan değerler
(30°C ve $2\text{ M NH}_4\text{NO}_3$)

| $[\text{Cu}^{2+}]_0$ | $[\text{NH}_3]_0$ | $[\text{NH}_3]$ | $p[\text{NH}_3]$ | \bar{n} |
|----------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------|
| 0,02057 | 0,00500 | 0,0000203 | 4,692 | 0,244 |
| 0,02057 | 0,01002 | 0,0000462 | 4,335 | 0,486 |
| 0,01032 | 0,01002 | 0,0001256 | 3,901 | 0,959 |
| 0,01032 | 0,01990 | 0,0005350 | 3,272 | 1,877 |
| 0,02057 | 0,05956 | 0,0022900 | 2,641 | 2,784 |
| 0,02057 | 0,07932 | 0,0086300 | 2,064 | 3,437 |
| 0,02057 | 0,09970 | 0,0226500 | 1,645 | 3,743 |
| 0,12540 | 0,74950 | 0,2477000 | 0,606 | 4,002 |

Bir başka örnek olarak bakır(II) ile 5-sülfosalisilik asidin oluşturduğu kompleksin kararlılık sabitlerinin Bjerrum'un potansiyometrik yöntemi ile tayin edilmesini inceleyelim. 5-sülfosalisilik asit (H_3L) ile bakır(II) arasındaki kompleksleşme reaksiyonu basamaklı olarak ortaya çıkar ve,



Şekil - 138 : $Cu(NO_3)_2 + NH_3$ sisteminin oluşum eğrisi.

$$n = 1; \quad \bar{n} = 0,5; \quad \log k_1 = 4,25; \quad k_1 = 1,76 \cdot 10^4$$

$$n = 2; \quad \bar{n} = 1,5; \quad \log k_2 = 3,50; \quad k_2 = 3,16 \cdot 10^3$$

$$n = 3; \quad \bar{n} = 2,5; \quad \log k_3 = 2,85; \quad k_3 = 7,08 \cdot 10^2$$

$$n = 4; \quad \bar{n} = 3,5; \quad \log k_4 = 2,00; \quad k_4 = 1,00 \cdot 10^2$$

$$K = k_1 k_2 k_3 k_4 = 3,98 \cdot 10^{12}$$

biçiminde gösterilebilir. Buna göre, titrasyonda harcanan OH^- miktarına eşdeğer miktarda L^{3-} iyonu oluşur ve bu da $[\text{CuL}]^-$ ve $[\text{CuL}_2]^{4-}$ komplekslerini oluşturur. Bunun sonucu olarak, potansiyometrik titrasyon eğrileri yardımıyla harcanan OH^- miktarı ve dolayısıyla da oluşan kompleks konsantrasyonları hesaplanabilir.

Serbest ligand konsantrasyonunun hesaplanması : Metal iyonu ile birleşmeden kalmış serbest ligand konsantrasyonu için aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$[\text{H}_3\text{L}]_t - [\text{CuL}^-] - 2[\text{CuL}_2^{4-}] = [\text{H}_2\text{L}^-] - [\text{HL}^{2-}] + [\text{L}^{3-}] \quad (14.131)$$

Serbest ligand konsantrasyonu, bağıntının sol yanında toplam ligand konsantrasyonu ile kompleksleşen ligand konsantrasyonunun farkı olarak ve sağ yanında da ligandın ortamda dağılmış olduğu türlerin konsantrasyonları toplamı olarak verilmiştir. Burada $[\text{H}_2\text{L}^-]$ ve $[\text{HL}^{2-}]$ yerine ligandın ikinci ve üçüncü basamak asit sabitlerinden bulunan değerler konulursa,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{L}]_t - [\text{CuL}^-] - 2[\text{CuL}_2^{4-}] &= \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{L}^{3-}]}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+] [\text{L}^{3-}]}{K_3} + [\text{L}^{3-}] \\ &= [\text{L}^{3-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1 \right) \end{aligned} \quad (14.132)$$

bağıntısı ele geçer. Buradan, serbest ligand konsantrasyonu,

$$[\text{L}^{3-}] = \frac{[\text{H}_3\text{L}]_t - [\text{CuL}^-] - 2[\text{CuL}_2^{4-}]}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1} \quad (14.133)$$

olarak bulunur. Burada, K_2 ve K_3 , 5-sülfosalisilik asidin ikinci ve üçüncü basamak asit sabitleridir: $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $\text{p}K_2 = 2,86$ ve $K_3 = 1,8 \cdot 10^{-12}$; $\text{p}K_3 = 11,74$.

Gerek serbest ligandın ve gerekse metal-ligand karışımının titrasyonunda titre edilen çözeltinin hacmi V mL, belirli bir pH değerine karşılık H_3L çözeltisi için harcanan baz hacmi V_1 mL, ($\text{Cu}^{2+} + \text{H}_3\text{L}$)

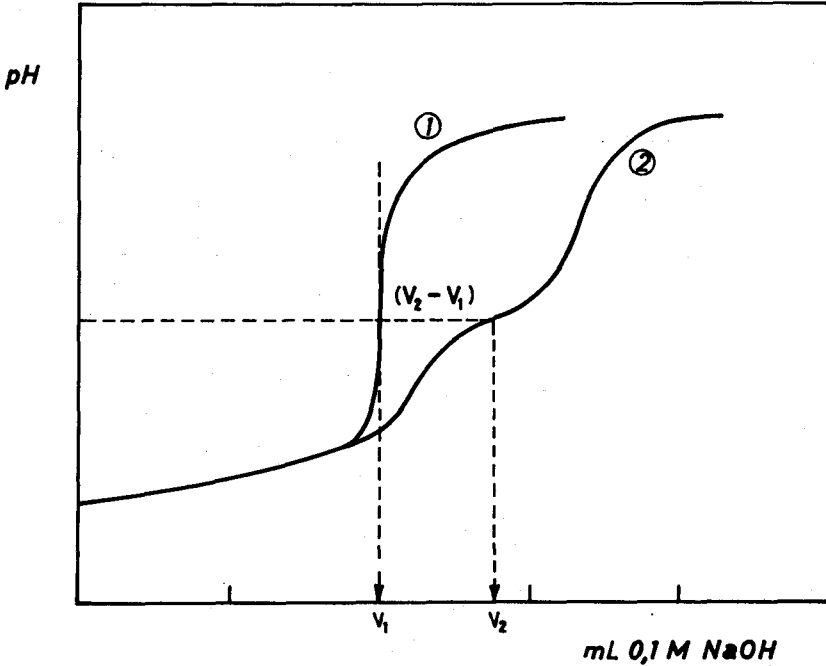
karışım çözeltisi için harcanan baz hacmi V_2 mL ve standart baz çözeltisinin normalitesi de N ise,

$$[\text{CuL}^-] + 2[\text{CuL}_2^{4-}] = (V_2 - V_1) \cdot N \quad (14.134)$$

olur. (Şekil - 139). Titrasyon sırasında çözeltiliye katılan standart baz çözeltisinin hacmi nedeniyle ortaya çıkan seyrelme için gerekli düzeltme yapılarak bu değer (14.133) de yerine konulursa serbest ligand konsantrasyonunu veren bağıntı,

$$[\text{L}^{3-}] = \frac{[\text{H}_3\text{L}]_t - \frac{(V_2 - V_1)}{V + V_2} \cdot N}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1} \quad (14.135)$$

biçimini alır. Bu bağıntı kullanılarak, toplam ligand konsantrasyonu, titre edilen çözeltinin hacmi, her iki titrasyonda harcanan standart baz hacimleri ve ligandın asit sabitleri yardımıyla belirli bir pH değeri için çözeltilde bulunan serbest ligand konsantrasyonu hesaplanabilir.



Şekil - 139 : Sülfosalisilik asit - bakır(II) sisteminin potansiyometrik titrasyon eğrileri. (1) : sülfosalisilik asidin (H_3L) titrasyon eğrisi ; (2) : sülfosalisilik asit - bakır(II) karışımının ($\text{H}_3\text{L} + \text{Cu}^{2+}$) titrasyon eğrisi.

\bar{n} değerlerinin hesaplanması : Bir metal iyonu başına bağlanmış ortalama ligand sayısına gösteren \bar{n} aşağıdaki biçimde tanımlanır:

$$\bar{n} = \frac{[\text{Kompleksleşen ligand}]}{[\text{Toplam M}]} = \frac{[L]_{\text{toplam}} - [L]_{\text{serbest}}}{[\text{Toplam M}]} \quad (14.136)$$

Kompleksleşen ligand konsantrasyonu oluşan komplekslerdeki ligand konsantrasyonuna eşit olduğundan (14.134) bağıntısına göre ve titrasyon sırasındaki seyrelme de göz nüne alınarak,

$$[\text{Kompleksleşen ligand}] = (V_2 - V_1) \cdot N / (V + V_2) \quad (14.137)$$

bulunur. Titrasyonun başlangıcındaki toplam metal konsantrasyonu C_M ise, titrasyonun herhangi bir noktası için seyrelme göz önüne alınarak,

$$[\text{Toplam metal}] = C_M \cdot V / (V + V_2) \quad (14.138)$$

olur. (14.137) ve (14.138) de elde edilen bu değerler (14.136) de yerine konulursa,

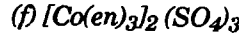
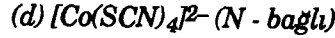
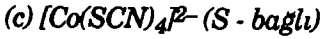
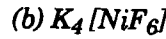
$$\bar{n} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N}{C_M \cdot V} \quad (14.139)$$

bulunur.

14.18. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Koordinasyon bileşiklerinin adlandırılması

14.1. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



[Yanıt : (a) tetraamminbakır(II) iyonu ; (b) potasyum heksafluoronikkolat(II) ; (c) tetratiyosiyanatokobaltat(II) iyonu ; (d) tetraizotiyosiyanatokobalt(II) iyonu ; (e) tetrakarbonilnikel(0) ; (f) tris(etilendiamin)kobalt(III) sülfat ; (g) potasyum triklorotrifluoroplatinat(IV) ; (h) triammintriklorokobalt(III)]

14.2. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:

- (a) $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (b) $[Ag(CN)_2]^-$
 (c) $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$ (d) $K_4[Mo(CN)_8]$
 (e) $Fe(CO)_5$ (f) $[Co(NH_3)_5H_2O](ReO_4)_3$
 (g) $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (h) $[Ru(en)_2Cl_2]Cl$
 (i) $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$

[Yanıt : (a) tetraamminkadmiyum(II) iyonu ; (b) disiyanoargentat(I) iyonu ; (c) diammintetraklorokobaltat(III) iyonu ; (d) potasyum oktasiyanomolibdat(IV) ; (e) pentakarbonildemir(0) ; (f) pentaamminaquakobalt(III) perrenat ; (g) pentaamminkloroiridyum(III) klorür ; (h) bis(etilendiamin) diklororutenyum(III) klorür ; (i) tris(etilendiamin)krom(III) pentasiyanonikkolat(II)]

14.3. Aşağıdaki kompleks bileşikleri adlandırınız :

- (a) $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$ (b) $[Cr(NH_3)_6][Ni(CN)_5]$
 (c) $[Co(NH_3)_6][FeCl_6]$ (d) $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$

[Yanıt : (a) heksaamminkrom(III) pentaklorokuprat(II) ; (b) heksaamminkrom(III) pentasiyanonikkolat(II) ; (c) heksaamminkobalt(III) heksakloroferrat(III) ; (d) tris(etilendiamin)krom(III) pentasiyanonikkolat(II)]

14.4. Aşağıdaki kompleks bileşikleri adlandırınız :

- (a) $[Co(H_2O)(NH_3)_5][Co(C_2O_4)_3]$
 (b) $[Co(H_2O)(NH_3)_5][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_3$ (S - bağlı)
 (c) $[Co(H_2O)(NH_3)_5][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3$

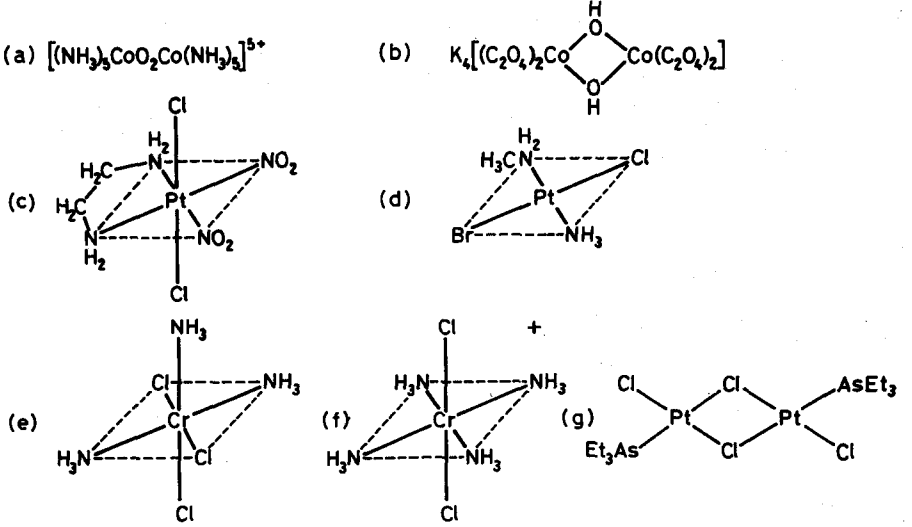
[Yanıt : (a) pentaamminaquakobalt(III) trioksalatokobaltat(III) ; (b) pentaamminaquakobalt(II) diammintetratiyosiyanatokromat(II) ; (c) pentaamminaquakobalt(II) diammintetranitrokobaltat(II)]

14.5. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız :

- (a) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (b) $[Pt(en)Cl_4]$
 (c) $K_2[Ni(CN)_4]$ (d) $[Co(NH_3)_4(NCS)Cl]NO_3$
 (e) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (f) $Na_2[Ni(EDTA)]$

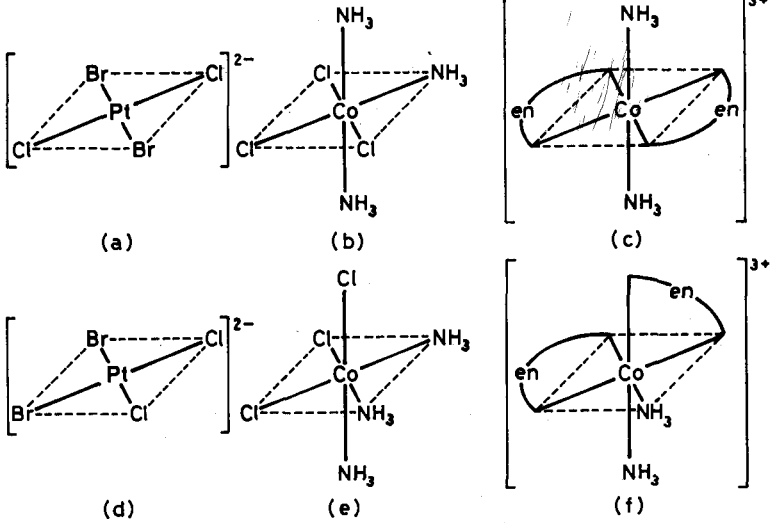
[Yanıt : (a) hekzaaminkobalt(III) sülfat ; (b) tetrakloroetilen-diaminplatin(IV) ; (c) potasyum tetrasiyanonikkolat(II) ; (d) klorotiyosiyanatotetraamminkobalt(III) nitrat ; (e) amonyum tetratiyosiyanatodiamminkromat(III) ; (f) sodyum etilendiami-notetraasetatonikkolat(II)]

14.6. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız :



[Yanıt : (a) μ - perokso - bispentaaminkobalt(III) ; (b) potasyum μ - dihidrokso - bisdioksalatokobaltat(III) ; (c) *trans*-diklorodinitroetilendiaminplatin(IV) ; (d) klorobromoammin(metilamin)platin(II) ; (e) 3,5,6 - triklorotriamminkrom(III) ; (f) *trans* - diklorotetraamminkrom(III) ; (g) di - μ - kloro - dikloro-bis(trietilarsin)diplatin(II)]

14.7. Aşağıda formülleri verilen kompleks bileşiklerin adlarını yazınız:

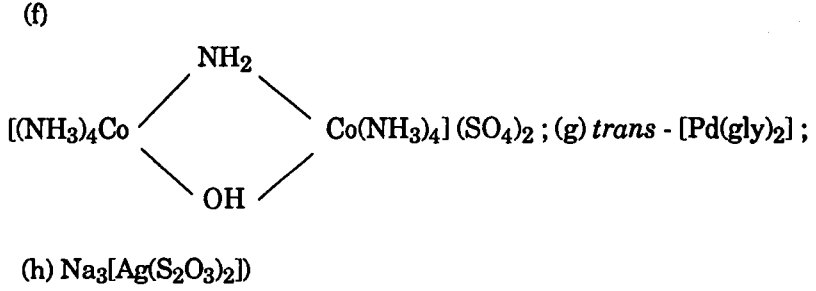


[Yanıt : (a) *trans* - dibromodikloroplatinat(II) iyonu ; (b) *trans* - triammintriklorokobalt(III) ; (c) *trans* - diamminbis(etilendiamin)kobalt(III) iyonu ; (d) *cis* - dibromodikloroplatinat(IV) iyonu; (e) *cis* - triammintriklorokobalt(III) ; (f) *cis* - diamminbis(etilendiamin)kobalt(III) iyonu]

14.8. Aşağıdaki bileşiklerin formüllerini yazınız:

- (a) dibromotetraamminrutenyum(III) nitrat
 (b) kloroakuabis(etilendiamin)rodyum(III) klorür
 (c) kalsiyum dioksalatodiamminkobaltat(III)
 (d) sodyum tetrahidroksoaluminat(III)
 (e) sezyum fluorotrikloroiyodat(III)
 (f) oktaammin - μ - amido - μ - hidroksodikobalt(III) sülfat
 (g) *trans* - diglisinatopalladyum(II)
 (h) sodyum ditiyosulfato - S - argentat(I)

(Yanıt : (a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2] \text{NO}_3$; (b) $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$;
 (c) $\text{Ca}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; (d) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; (e) $\text{Cs}_2 [\text{IFCl}_4]$;



14.9. Aşağıda adları verilen kompleks bileşiklerin formüllerini yazınız :

- (a) tetraamminkadmiyum(II) nitrat
 (b) heksaamminnikel(II) klorür
 (c) heksakarbonilkrom(0)
 (d) tetraamindiklorokobalt(III) nitrat
 (e) sodyum diklorodifluoroplatinat(II)
 (f) tris(etilendiamin)rodyum(III) klorür
 (g) heksaamminkrom(III) pentaklorokuprat(II)

(Yanıt : (a) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; (b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; (c) $\text{Cr}(\text{CO})_6$;
 (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$; (e) $\text{Na}[\text{PtCl}_2\text{F}_2]$; (f) $[\text{Rh}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$; (g)
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CuCl}_5]$)

14.10. Aşağıda adları verilen kompleks bileşiklerin formüllerini yazınız :

- (a) tetraamminkloronitrokobalt(III) klorür
 (b) tetraamindiklorokobalt(III) nitrit
 (c) trikarbonilnitrozilkobalt(0)
 (d) potasyum tetrasiyanozinkat(II)
 (e) pentaamminklororutenyum(III) klorür
 (f) tris(etilendiamin)krom(III) sülfat
 (g) potasyum oktasianomolibdat(IV)

(Yanıt : (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{Cl}$; (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$;
 (c) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$; (d) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$; (e) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$;
 (f) $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$; (g) $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$)

14.11. Aşağıda adları verilen kompleks bileşiklerin formüllerini yazınız :

- (a) diklorobis(metilamin)bakır(II)

14.14. *Magnetik süseptibilite ölçümlerine göre, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nın düşük spinli bir kompleks olmasına karşılık $[\text{CoF}_6]^{3-}$ bir yüksek spinli komplekstir. Bu komplekslerin herbirindeki çiftleşmemiş elektron sayısını bulunuz.*

(Yanıt : Yüksek spinlide 4 ve düşük spinlide 0)

14.15. *Aşağıdaki komplekslerin hangilerinin düşük spinli (low - spin) ve hangilerinin yüksek spinli (high - spin) kompleksler olduğunu belirtiniz.**

| Kompleks | Çiftleşmemiş elektron sayısı |
|---|---------------------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ | 0 |
| $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ | 2 |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | 1 |
| $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ | 0 |
| $(\text{NH}_4)_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ | 5 |

[Yanıt : (a) düşük spinli ; (b) düşük spinli ; (c) düşük spinli ; (d) düşük spinli ; (e) yüksek spinli]

14.16. *Aşağıdaki komplekslerin magnetik özelliklerinin nedenini açıklayınız : (a) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (diyamagnetik) ; (b) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (paramagnetik).*

[Yanıt : (a) diyamagnetik olduğundan düşük spinli kompleks olup $3d^24s3p^3$ hibritleşmesi yapmıştır ; (b) paramagnetik olduğundan yüksek spinli kompleks olup $4s4p^34d^2$ hibritleşmesi yapmıştır.]

* Pauling, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).

Kristal alan kuramı

14.17. Tetrahalokobaltat(II) iyonlarının nitrometandaki çözeltileri için aşağıdaki Δ_t değerleri elde edilmiştir:

| Kompleks | Δ_t (cm ⁻¹) |
|------------------------------------|--------------------------------|
| [CoCl ₄] ²⁻ | 3214 |
| [CoBr ₄] ²⁻ | 2987 |
| [CoI ₄] ²⁻ | 2830 |

Bu komplekslerdeki ligandları azalan ligand alan kuvvetlerine göre diziniz.

(Yanıt : [CoCl₄]²⁻ > [CoBr₄]²⁻ > [CoI₄]²⁻)

14.18. Bir dizi oktahedral yapıda rutenyum kompleksi için görünür ve ultraviyole spektrumları yardımıyla bulunan Δ_0 değerleri aşağıda verilmiştir:

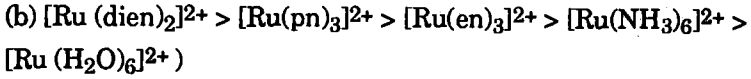
| Kompleks | Δ_0 (cm ⁻¹) |
|--|--------------------------------|
| [Ru(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 19 800 |
| [Ru(en) ₃] ²⁺ | 28 100 |
| [Ru(pn) ₃] ²⁺ | 28 400 |
| [Ru(dien) ₂] ²⁺ | 28 800 |
| [Ru(NH ₃) ₆] ²⁺ | 27 100 |

Burada, en = etilendiamin, pn = propilendiamin ve dien = dietilendiamin'dir.

(a) Bu kompleks bileşikleri adlandırınız.

(b) Ligandları azalan ligand alan kuvvetlerine göre (spektrokimyasal dizi) sıralayınız.

(Yanıt : (a) heksaaquarutenyum(II) ; tris(etilendiamin)rutenyum(II) ; bis(propilendiamin)rutenyum(II) ; bis(dietilendiamin)rutenyum(II) ; heksaamminrutenyum(II) ;

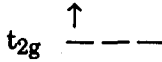
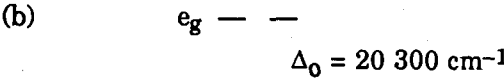
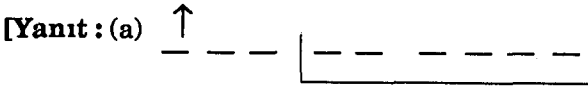


14.19. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksi kırmızımsı menekşe renkli olup $\Delta_0 = 20\ 300\ \text{cm}^{-1}$ dir. Magnetik ölçümler bir tane çiftleşmiş elektron olduğunu göstermektedir.

(a) Bu bilgiler yardımıyla kompleksin valans bağı diyagramını çiziniz.

(b) Kristal alan diyagramını çiziniz.

(c) Δ_0 değerinden kompleksin kırmızımsı menekşe rengini açıklayınız.



(c) λ (absorplanan) = 492,6 nm]

14.20. Aşağıdaki sistemler için CFSE değerlerini hesaplayınız :

(a) d^1 oktahedral ; (b) d^5 düşük spinli oktahedral ; (c) d^8 yüksek spinli oktahedral ; (d) d^5 yüksek spinli tetrahedral.

[Yanıt : (a) $0,4\ \Delta_0$; (b) $2,0\ \Delta_0$; (c) $1,2\ \Delta_0$; (d) $0,0\ \Delta_t$]

14.21. Aşağıdaki komplekslerin iki bağ kuramına (VBT ve CFT) göre elektronik yapılarını gösteriniz :

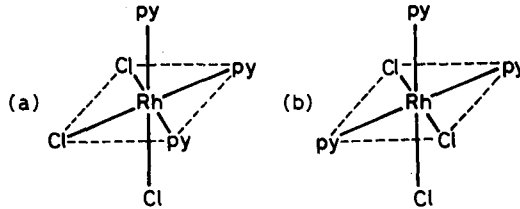
(a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (yüksek spinli) ; (b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (yüksek spinli) ; (c) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (düşük spinli)

[Yanıt : (a) Yüksek spinli kompleks olduğundan $4s4p^34d^2$ hibritleşmesi yapmıştır ; $e_g(2)$, $t_{2g}(4)$; CFSE = $0,4\ \Delta_0$; (b) yüksek spinli kompleks olduğundan $4s4p^34d^2$ hibritleşmesi yapmıştır ;

$e_g(2)$, $t_{2g}(6)$; CFSE = $1,2 \Delta_0$; (c) düşük spinli kompleks olduğundan $3d^2 4s^3 3p^3$ hibritleşmesi yapmıştır ; $e_g(0)$; $t_{2g}(6)$; CFSE = $2,4 \Delta_0$]

Koordinasyon bileşiklerinde izomeri

14.22. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:

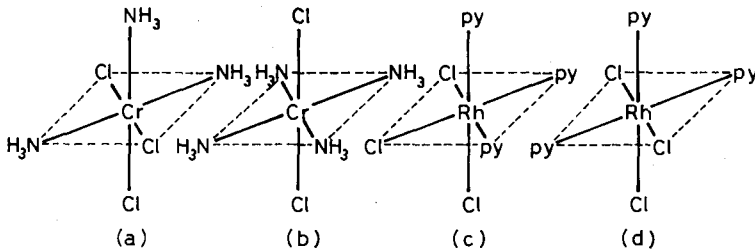


[Yanıt : (a) *fac* - triklorotris(piridin)rodyum(III) ; (b) *trans* - triklorotris(piridin)rodyum(III)]

14.23. $Co(III)$, NH_3 , NO_2^- ve K^+ nın kombinasyonu sonucu bir dizi (yedi tane) koordinasyon bileşiği oluşur. Bunlardan biri $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ olduğuna göre: (a) Dizinin öteki altı üyesinin formüllerini yazınız ; (b) Her bir bileşiği adlandırınız ve (c) Bu komplekslerin geometrik izomerlerini belirtiniz.

[Yanıt : $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_2)_2$: nitritopentaaminkobalt(III) nitrit ; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$: dinitritotetraaminkobalt(III) nitrit ; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$: trinitritotriaminkobalt(III) ; $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$: potasyum tetranitritodiamminkobaltat(III); $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$: potasyum pentanitritoamminkobaltat(III) ; $K_3[Co(NO_2)_6]$: potasyum heksanitritokobaltat(III)]

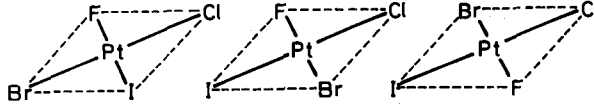
14.24. Aşağıdaki bileşikleri adlandırınız:



[Yanıt : (a) 3,5,6 - triklorotriamminkrom(III) ; (b) *trans* - diklorotetraamminkrom(III) iyonu ; (c) *fac* - triklorotris(piridin)rodyum(III) ; (d) 3,5,6 - triklorotris(piridin)rodyum(III)]

14.25. *Kare düzlem yapıdaki [PtClFBr I]²⁻ kompleksinin izomerlerinin formüllerini yazınız.*

Yanıt:



14.26. *[M(AB)₂] tipindeki bir kompleksin optikçe aktif olduğu bilinmektedir. Bu durum kompleksin yapısı konusunda neyi gösterir?*

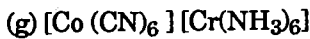
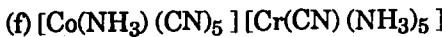
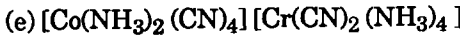
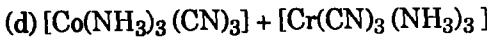
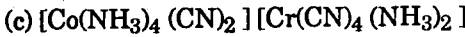
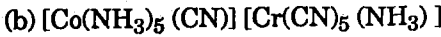
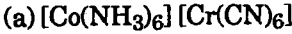
(Yanıt : Kompleks tetrahedral yapıdadır)

14.27. *[M (AA)₂ X₂] tipindeki bir kompleksin optikçe aktif olduğu bilinmektedir. Bu durum kompleksin yapısı konusunda neyi gösterir?*

(Yanıt : Kompleks oktahedral yapıdadır)

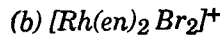
14.28. *[Co(NH₃)₆] [Cr(CN)₆] kompleksi için olanaklı olan 12 tane izomeri (pozisyon ve *cis* - *trans*) yazınız.*

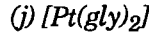
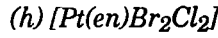
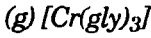
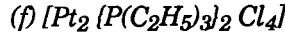
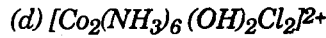
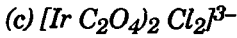
[Yanıt : Olanaklı olan koordinasyon pozisyon izomerleri :



(c) ve (e) için toplam beş tane *cis* - *trans* izomeri vardır]

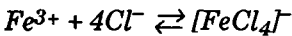
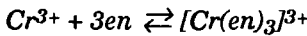
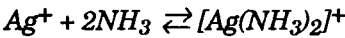
14.29. *Aşağıdaki maddelerin herbiri için olanaklı olan izomer türleri yazınız :*





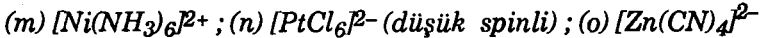
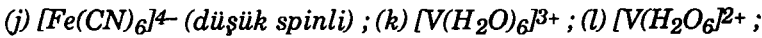
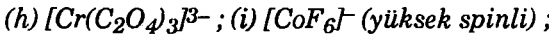
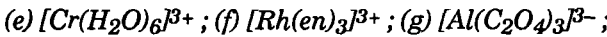
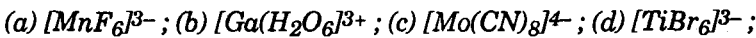
Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı

14.30. Aşağıdaki reaksiyonların her biri için arabasamak (K) ve toplam (β) kararlılık sabitlerini yazınız. Arabasamak kararlılık sabitlerinin hangilerinin değerinin en küçük ve hangilerinin değerinin en büyük olduğunu tartışınız.



(Yol gösterme : Kararlılık sabitlerini ligandların spektrokimyasal dizideki yerlerine, kompleksin geometrik yapısına ve kelat oluşumuna göre karşılaştırınız)

14.31. Aşağıdaki komplekslerin hangilerinin labil ve hangilerinin inert olabileceğini nedenleriyle açıklayınız:



Komplekslerin disosiyasyonu

14.32. 0,100 M Cd^{2+} ve 0,400 M NH_3 içeren bir çözelti hazırlanıyor ve denge durumunda serbest Cd^{2+} konsantrasyonu $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L bulunuyor. Çözeltide meydana gelen başlıca reaksiyon, $[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$ olduğuna göre $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ iyonunun disosiyasyon sabitini hesaplayınız.

(Yanıt : $K_d = 2,8 \cdot 10^{-7}$)

14.33. 105 g $K[Au(CN)_2]$, 1,00 litre suda çözülerek bir çözelti hazırlanıyor. Bu çözeltide CN^- iyonlarının denge konsantrasyonu $2,0 \cdot 10^{-16}$ mol/L olarak bulunuyor. Çözeltide meydana gelen tek reaksiyonun, $[Au(CN)_2]^- \rightleftharpoons Au^+ + 2CN^-$ dengesine göre kompleks iyonun disosiyasyonu olduğunu düşünerek disosiyasyon sabitini bulunuz.

(Yanıt : $K_d = 1,1 \cdot 10^{-47}$)

14.34. 0,41 M $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ çözeltisi hazırlanıyor ve yapılan analiz sonucunda amonyakın denge konsantrasyonu $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L olarak bulunuyor. Çözeltide yalnız $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$ dengesinin olduğu varsayıldığına göre disosiyasyon sabitinin değerini hesaplayınız.

(Yanıt : $K_d = 4,86 \cdot 10^{-14}$)

14.35. 1,00 L 0,100 M gümüş nitrat çözeltisinde 1,00 mol potasyum siyanür içeren bir çözelti hazırlanıyor. Bu çözeltideki gümüş iyonu konsantrasyonu $2,20 \cdot 10^{-21}$ mol/L olarak bulunduğuna göre $[Ag(CN)_2]^-$ kompleksinin disosiyasyon sabitini bulunuz.

(Yanıt : $K_d = 1,41 \cdot 10^{-20}$)

14.36. 1,99 g $K[Ag(CN)_2]$ nin 100 mL ye çözülmesiyle elde edilen çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt : $[Ag^+] = 7,06 \cdot 10^{-8}$ mol/L)

14.37. 100 mL 0,0850 M amonyak çözeltisinde $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol $CuSO_4$ çözümlenmesiyle elde edilen çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt : $2,98 \cdot 10^{-5}$ mol/L)

14.38. 1,00 L 0,0870 M amonyak çözeltisinde 0,100 mol gümüş nitrat çözülmesiyle elde edilen çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Yanıt : 0,0565 mol/L)

14.39. $[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$ reaksiyonu için sulu çözeltide $[HgCl_4]^{2-}$ iyonunun disosiyasyon sabiti $K_d = 8,5 \cdot 10^{-16}$ dir. 1,00 mol $K_2[HgCl_4]$ ün 1,00 litre suda çözülmesiyle elde edilen çözeltideki her bir türün denge konsantrasyonunu bulunuz. (Çözeltideki başlıca reaksiyon olarak yukardaki denge alınacaktır).
(Yanıt : $[HgCl_4^{2-}] \cong 1,00 \text{ mol/L}$; $[Hg^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ve $[Cl^-] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$)

14.40. $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ün disosiyasyonu ile ilgili reaksiyon $[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4SCN^-$ dengesi ile verilmektedir ve denge sabiti $K_d = 1,15 \cdot 10^{-21}$ dir. (a) 1,0 M $K_2[Hg(SCN)_4]$ çözeltisinde disosiyasyon yüzdesi nedir? ; (b) Denge durumunda her bir türün konsantrasyonu nedir?
(Yanıt : (a) % 2,1.10⁻³ ; (b) $[Hg(SCN)_4^{2-}] \cong 1,00 \text{ mol/L}$; $[Hg^{2+}] = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ve $[SCN^-] = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$)

14.41. 500 mL sinde 0,100 mol $CuSO_4$ ve 2,00 mol NH_3 içeren bir çözeltideki Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunu bulunuz.
(Yanıt : $1,78 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$)

14.42. 5,00 mg Cd^{2+} içeren 100 mL çözeltiye 1,00 mL 15,0 M NH_3 çözeltisi katılıyor. Çözeltideki Cd^{2+} iyonu konsantrasyonunu hesaplayınız.
(Yanıt : $8,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$)

14.43. (a) $[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{3-} + 6NH_3$ reaksiyonunun denge sabitini bulunuz. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ için $K_d = 6,16 \cdot 10^{-36}$ ve $[Co(CN)_6]^{3-}$ için $K_d = 1,0 \cdot 10^{-64}$ dür.
(b) Her iki kobalt kompleksini eşit miktarda içeren ve komplekse bağlı olmayan CN^- konsantrasyonu $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ olan bir denge çözeltisindeki NH_3 konsantrasyonu nedir?
(Yanıt : (a) $6,16 \cdot 10^{28}$; (b) 0,628 mol/L)

14.44. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ nın disosiyasyon sabiti $K_d = 9,33 \cdot 10^{-13}$ dür. Eger $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ dengesine göre kompleksin % 50 sinin disosiyeye olduğu bir çözelti hazırlanmak istenilirse kompleksleşmemiş NH_3 konsantrasyonu ne olmalıdır?

(Yanıt : $9,83 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

14.45. Bir çözelti $0,200 \text{ M}$ NH_3 , $0,200 \text{ M}$ NaCN ve $0,020 \text{ M}$ AgNO_3 içermektedir. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ için $K_d = 5,75 \cdot 10^{-8}$ ve $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ için de $K_d = 3,80 \cdot 10^{-20}$ dir.

(a) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$ reaksiyonunun denge sabitini bulunuz.

(b) Denge kurulduğunda NH_3 ve CN^- konsantrasyonları arasındaki oran ne olur?

[Yanıt : (a) $K = 1,5 \cdot 10^{12}$ ve (b) $\cong 1,25$]

14.46. $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol dien ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) ile $5,00 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 100 mL suda çözülüyor: (a) Çözeltideki $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$ konsantrasyonunu hesaplayınız (Çözeltide $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ konsantrasyonunun Ni^{2+} ve $[\text{Ni}(\text{dien})]^{2+}$ konsantrasyonlarına oranla çok daha küçük olduğu varsayılacaktır); (b) Çözeltideki $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ konsantrasyonunu hesaplayınız. ($K_1 = 5,0 \cdot 10^{10}$ ve $K_2 = 1,6 \cdot 10^8$).

(Yanıt : $[\text{Ni}(\text{dien})^{2+}] \cong 0,01$ mol/L ; $[\text{Ni}^{2+}] \cong 0,04$ mol/L ;

$[\text{Ni}(\text{dien})_2^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-5}$)

Aqua komplekslerinin disosiyasyonu

14.47. (a) $0,100 \text{ M}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve (b) $0,100 \text{ M}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltilerinin pH larını hesaplayınız.

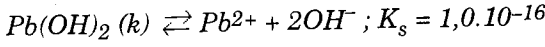
[Yanıt : (a) 4,17 ; (b) 1,56]

Hidroksokompleksleri

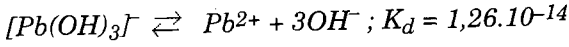
14.48. $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $1,0 \text{ M}$ NaOH çözeltisinde bir miktar çözünür. Aşırı

miktarda katı $Pb(OH)_2$ alındığına göre, (a) Pb^{2+} , $[Pb(OH)_3]^-$ ve OH^- in denge konsantrasyonlarını ; (b) $Pb(OH)_2$ nin 1,0 M NaOH çözeltisindeki toplam çözünürlüğünü hesaplayınız.

Aşağıdaki dengeler veriliyor:



ve



[Yanıt : (a) $1,0 \cdot 10^{-16}$ mol/L ; $7,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; $\sim 1,0$ mol/L ; (b) $7,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

- 14.49.** $Cr(OH)_3$ seyreltik NaOH çözeltisinde hafifçe çözünür. Aşırı miktarda katı $Cr(OH)_3$, başlangıç konsantrasyonu 0,60 mol/L olan NaOH çözeltisi ile dengeye getiriliyor ve denge durumunda OH^- konsantrasyonu 0,43 mol/L bulunuyor. Buna göre, $Cr(OH)_3 (k) + OH^- \rightleftharpoons [Cr(OH)_4]^-$ reaksiyonunun denge sabitini bulunuz. $Cr(OH)_3$ için çözünürlük çarpımı $K_s = 2,0 \cdot 10^{-30}$ olduğuna göre $[Cr(OH)_4]^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4OH^-$ reaksiyonunun disosiyasyon sabitini bulunuz.
- (Yanıt : $K = 0,40$ ve $K_d = 4,0 \cdot 10^{-30}$)

Kompleks oluşumu ile çözünme ve çökme

- 14.50.** Katı $AgIO_3$ ($K_s = 3,0 \cdot 10^{-8}$) konsantrasyonu 0,20 mol/L olan bir NH_3 çözeltisi ile çalkalanıyor:
- (a) Denge ne zaman kurulur ve ne kadar $AgIO_3$ çözünür?
 $[Ag(NH_3)_2]^+$ için $K_d = 5,75 \cdot 10^{-8}$ dir.
- (b) Amonyakın denge konsantrasyonu nedir?
[Yanıt : (a) 0,0512 mol/L ; (b) 0,0976 mol/L]
- 14.51.** 500 mL 2 M NH_3 çözeltisinde kaç gram $AgBr$ çözünür?
(Yanıt : 0,5667 g)
- 14.52.** 2,00 g $AgCl$ amonyakta çözülerek 250 mL çözelti elde edilmek isteniliyor. Çözeltideki son NH_3 konsantrasyonu ne olmalıdır?

(Yanıt : 1,119 mol/L)

14.53. *AgCl sulu amonyak çözeltisinde çözünür, buna karşılık AgI çözünmez. Bu sonuç $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleksinin kararlılığının AgCl çökeltisini çözmeye yetecek kadar büyük olması buna karşılık daha az çözünen AgI çökeltisini çözmek için yeterince büyük olmaması nedeniyle ortaya çıkar. 0,15 M Cl^- ve 0,15 M I^- içeren 5 M amonyak çözeltisine $Cl^- + I^-$ konsantrasyonlarına eşdeğer miktarda kristalize $AgNO_3$ katılıyor. AgCl ve/veya AgI çökeltisinin oluşup oluşmayacağını hesaplayınız.*

(Yanıt : AgCl çökmez, AgI çöker)

14.54. *0,01 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi $pH > 1,0$ olduğu durumda H_2S ile doyurulursa ZnS çöker. 1,0 M CN^- içeren 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisinden ZnS çökmesi için $pH > 9,0$ olmalıdır. Bu bilgiler yardımıyla $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleks iyonunun disosiyasyon sabitini hesaplayınız.*

(Yanıt: $K_d = 1,23 \cdot 10^{-19}$)

14.55. *0,5 M EDTA, 0,001 M S^{2-} ve 0,01 M Pb^{2+} içeren bir çözeltiden kurşun sülfürün (PbS) çöküp çökmeyeceğini hesaplayınız. Aynı hesaplamayı Ni^{2+} , Co^{2+} Zn^{2+} ve Cd^{2+} için tekrarlayınız.*

| Kasyon | $K[M EDTA]^{2-}$ | $K_s[MS]$ |
|-----------|---------------------|--------------------|
| Pb^{2+} | $2,0 \cdot 10^{18}$ | $4 \cdot 10^{-26}$ |
| Ni^{2+} | $3,6 \cdot 10^{18}$ | $1 \cdot 10^{-22}$ |
| Co^{2+} | $1,6 \cdot 10^{16}$ | $5 \cdot 10^{-22}$ |
| Zn^{2+} | $3,9 \cdot 10^{16}$ | $6 \cdot 10^{-27}$ |
| Cd^{2+} | $2,6 \cdot 10^{16}$ | $1 \cdot 10^{-20}$ |

(Yanıt : PbS çöker)

Kararlılık sabitlerinin bulunması

14.56. Belirli bir (M) metal iyonunun bir (X) ligandı ile 1:1 oranında kompleksleşerek (MX) kompleksini oluşturduğu saptanmıştır. Kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı, buna karşılık metal ve ligandın absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyunda yapılan ölçümlerde $1,00 M$ metal ve $1,00 \cdot 10^{-4} M$ ligand içeren bir çözeltinin absorpsiyonu $5,00 \cdot 10^{-3} M$ metal ve $5,00 \cdot 10^{-3} M$ ligand içeren başka bir çözeltininkine eşit bulunmuştur. Bu bilgilerden yararlanarak oluşum sabitini bulunuz.

(Yanıt : $K = 3,1239$)

14.57. Bir süre sonra (Problem – 14.56) daki kompleksin bileşiminin gerçekten MX biçiminde olduğundan kuşku edilmiş ve sorunun çözülmesi için aşağıdaki ölçümler yapılmıştır. Bunun için değişik konsantrasyonlarda metal ve ligand içeren dört tane çözelti hazırlanarak bunların absorpsiyonları kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu için ölçülmüştür. Aşağıdaki tabloda verilen çözelti bileşimleri ve absorpsiyon değerleri yardımıyla kompleksin gerçekten MX bileşiminde olduğunu gösteriniz ve kompleksin (Problem – 14.56) daki koşullardaki gerçek disosiyasyon sabitini bulunuz.

| $[M]$ mol/L | $[X]$ mol/L | A |
|----------------------|----------------------|-------|
| 1,00 | $2,33 \cdot 10^{-4}$ | 0,127 |
| 1,00 | $5,91 \cdot 10^{-4}$ | 0,334 |
| $3,89 \cdot 10^{-4}$ | 0,98 | 0,443 |
| $5,21 \cdot 10^{-4}$ | 0,98 | 0,593 |

(Yanıt : $K = 8,586 \cdot 10^3$)



EK ÇİZELGELER

Mol ağırlıkları : Lurie, 31 - 69
Çözünürlük çarpımları : Lurie, 105 - 116
Standart redoks gerilimleri : Lurie, 300 - 313



Çizelge - E2 : Mol ağırlıkları

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|--------------|---|--------------|
| Ag | 107.868 | AlF ₃ | 140.9719 |
| 2Ag | 215.736 | Al(NO ₃) ₃ | 212.996 |
| 3Ag | 323.604 | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 375.134 |
| Ag ₃ AsO ₃ | 446.524 | Al ₂ O ₃ | 101.9612 |
| Ag ₃ AsO ₄ | 462.523 | 1/6Al ₂ O ₃ | 16.9935 |
| AgBr | 187.772 | Al(OH) ₃ | 78.0036 |
| AgC ₂ H ₃ O ₂ | 166.913 | AlPO ₄ | 121.953 |
| AgCN | 133.886 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 342.15 |
| Ag ₂ CO ₃ | 275.741 | Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O | 666.42 |
| AgCl | 143.321 | | |
| Ag ₂ CrO ₄ | 331.730 | As | 74.9216 |
| Ag ₂ Cr ₂ O ₇ | 431.730 | 1/2As | 37.46080 |
| AgF | 126.866 | 1/4As | 24.97387 |
| Ag ₃ Fe(CN) ₆ | 535.56 | 1/5As | 14.98432 |
| Ag ₄ Fe(CN) ₆ | 643.43 | 2As | 149.8432 |
| AgI | 234.772 | AsBr ₃ | 314.634 |
| AgNO ₂ | 153.874 | AsCl ₃ | 181.281 |
| AgNO ₃ | 169.873 | AsCl ₅ | 252.187 |
| Ag ₂ O | 231.735 | AsH ₃ | 77.9455 |
| AgOCN | 149.885 | AsO ₃ | 122.9198 |
| Ag ₃ PO ₄ | 418.575 | AsO ₄ | 138.9192 |
| Ag ₂ S | 247.80 | As ₂ O ₃ | 197.8414 |
| AgSCN | 165.950 | 1/4As ₂ O ₃ | 49.4603 |
| Ag ₂ SO ₄ | 311.80 | As ₂ O ₅ | 229.8402 |
| AgVO ₃ | 206.808 | As ₂ O ₇ | 261.8390 |
| Ag ₃ VO ₄ | 438.544 | AsS ₄ | 203.18 |
| | | As ₂ S ₃ | 246.04 |
| | | As ₂ S ₆ | 310.16 |
| Al | 26.9815 | | |
| 1/3Al | 8.99383 | Au | 196.967 |
| 2Al | 53.9630 | 1/3Au | 65.6557 |
| 3Al | 80.9445 | 2Au | 393.934 |
| 4Al | 107.9260 | AuCN | 222.985 |
| 5Al | 134.9075 | Au(CN) ₂ | 249.003 |
| 6Al | 161.8890 | Au(CN) ₄ | 301.038 |
| AlBr ₃ | 266.694 | AuCl ₃ | 303.326 |
| Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ | 204.117 | AuCl ₃ ·2H ₂ O | 339.357 |
| Al(C ₆ H ₅ ON) ₃ | 459.444 | AuCl ₄ | 338.779 |
| AlCl ₃ | 133.341 | | |
| AlCl ₃ ·6H ₂ O | 241.433 | | |
| AlF ₃ | 83.9767 | | |

C₂H₃O₂ : asetat ; C₉H₆ON : hidrosikinolat ; C₂O₄ : oksalat ;

CHO₂ : formiyat ; C₆H₅O₇ : sitrat ; C₃H₅O₆ : laktat ;

C₄H₄O₆ : tartarat ; C₅H₅N : piridin

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|-----------------|---|-----------------|
| B | 10.811 | BeO | 25.0116 |
| $\frac{1}{3}$ B | 3.604 | Be(OH) ₂ | 43.0269 |
| 2B | 21.62 | Be ₂ P ₂ O ₇ | 191.968 |
| 3B | 32.43 | BeSO ₄ | 105.074 |
| 4B | 43.24 | BeSO ₄ ·4H ₂ O | 177.135 |
| BBr ₃ | 250.52 | Bi | 208.980 |
| BCl ₃ | 117.17 | $\frac{1}{3}$ Bi | 69.6600 |
| BF ₃ | 67.806 | 2Bi | 417.960 |
| BF ₄ | 86.805 | BiC ₆ H ₅ O ₃ | 332.069 |
| BO ₂ | 42.810 | Bi(C ₆ H ₆ ON) ₃ | 641.443 |
| BO ₃ | 58.809 | Bi(C ₆ H ₆ ON) ₃ ·H ₂ O | 659.458 |
| B ₂ O ₃ | 69.62 | BiCl ₃ | 315.339 |
| B ₄ O ₇ | 155.24 | BiCr(SCN) ₆ | 609.47 |
| Ba | 137.34 | BiI ₃ | 589.693 |
| $\frac{1}{2}$ Ba | 68.670 | BiI ₄ | 716.598 |
| 2Ba | 274.68 | Bi(NO ₃) ₃ | 394.995 |
| 3Ba | 412.02 | Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O | 485.071 |
| BaBr ₂ | 297.15 | Bi ₂ O ₃ | 465.958 |
| BaBr ₂ ·2H ₂ O | 333.18 | (BiO) ₂ CO ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 518.976 |
| BaCO ₃ | 197.35 | BiOBr | 304.883 |
| Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·H ₂ O | 273.45 | BiOCl | 260.432 |
| BaC ₂ O ₄ | 225.36 | (BiO) ₂ Cr ₂ O ₇ | 665.947 |
| BaCl ₂ | 208.25 | BiONO ₃ ·H ₂ O | 305.000 |
| BaCl ₂ ·2H ₂ O | 244.28 | BiPO ₄ | 303.951 |
| Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O | 322.26 | Bi ₂ S ₃ | 514.15 |
| BaClO ₄ | 236.79 | Br | 79.904 |
| BaClO ₄ ·3H ₂ O | 290.84 | 2Br | 159.808 |
| BaCrO ₄ | 253.33 | 3Br | 239.712 |
| BaF ₂ | 175.34 | 4Br | 319.616 |
| Ba(NO ₃) ₂ | 261.35 | 5Br | 399.52 |
| BaO | 153.34 | 6Br | 479.42 |
| $\frac{1}{2}$ BaO | 76.67 | BrO | 95.903 |
| BaO ₂ | 169.34 | BrO ₃ | 127.902 |
| Ba(OH) ₂ | 171.35 | $\frac{1}{6}$ BrO ₃ | 21.3170 |
| Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O | 315.48 | C | 12.01115 |
| $\frac{1}{2}$ Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O | 157.74 | 2C | 24.0223 |
| BaSO ₃ | 217.40 | 3C | 36.0335 |
| BaSO ₄ | 233.40 | 4C | 48.0446 |
| BaSeO ₄ | 280.30 | 5C | 60.0558 |
| BaSiF ₆ | 279.42 | 6C | 72.0669 |
| Be | 9.0122 | 7C | 84.0781 |
| $\frac{1}{2}$ Be | 4.50610 | 8C | 96.0892 |
| 2Be | 18.0244 | CCl ₄ | 153.823 |
| BeCO ₃ | 69.0216 | CH ₂ | 14.0271 |
| BeCO ₃ ·4H ₂ O | 141.0829 | 2CH ₂ | 28.0542 |
| BeCl ₂ | 79.918 | 3CH ₂ | 42.0813 |
| BeCl ₂ ·4H ₂ O | 151.980 | 4CH ₂ | 56.1084 |
| BeF ₂ | 47.0090 | 5CH ₂ | 70.1355 |
| BeF ₄ | 85.0058 | 6CH ₂ | 84.1625 |
| Be(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 187.068 | | |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| CH ₃ | 15.0351 |
| 2CH ₃ | 30.0701 |
| 3CH ₃ | 45.1052 |
| 4CH ₃ | 60.1402 |
| 5CH ₃ | 75.1753 |
| 6CH ₃ | 90.2104 |
| CH ₄ | 16.0430 |
| C ₂ H ₂ | 26.0382 |
| C ₂ H ₄ | 29.0622 |
| 2C ₂ H ₄ | 58.1243 |
| 3C ₂ H ₄ | 87.1865 |
| C ₆ H ₆ | 77.1068 |
| 2C ₆ H ₆ | 154.2135 |
| 3C ₆ H ₆ | 231.3203 |
| C ₁₀ H ₈ | 126.1593 |
| C ₁₀ H ₁₆ | 127.1673 |
| C ₁₀ H ₁₈ | 128.1753 |
| CH ₃ Br | 94.939 |
| CHCl ₃ | 119.378 |
| CH ₂ Cl | 50.488 |
| CH ₃ F | 34.0335 |
| CH ₃ I | 141.9395 |
| CH ₂ N ₂ | 42.0405 |
| 2CH ₂ N ₂ | 84.0810 |
| C ₂ H ₇ N ₂ | 60.0995 |
| C ₂ H ₅ N | 79.1023 |
| 2C ₂ H ₅ N | 158.2046 |
| C ₂₀ H ₁₆ N ₄ | 312.3773 |
| C ₂₀ H ₁₆ N ₄ ·HClO ₄ | 412.836 |
| C ₂₀ H ₁₆ N ₄ ·HNO ₃ | 375.3902 |
| CH ₂ O | 30.0265 |
| CH ₃ O | 31.0345 |
| 2CH ₃ O | 62.0689 |
| CH ₄ O | 32.0424 |
| C ₂ H ₅ O | 43.0456 |
| C ₂ H ₆ O | 46.0695 |
| C ₄ H ₈ O ₆ | 148.0729 |
| C ₄ H ₈ O | 94.1141 |
| C ₆ H ₆ ON | 144.1543 |
| C ₂ H ₇ ON | 145.1622 |
| CN | 26.0179 |
| 2CN | 52.0357 |
| 3CN | 78.0536 |
| 4CN | 104.0714 |
| 5CN | 130.0893 |
| 6CN | 156.1071 |
| CO | 28.0106 |
| CO(NH ₂) ₂ | 60.0558 |
| CO ₂ | 44.0100 |
| 1/2 CO ₂ | 22.0050 |
| 2CO ₂ | 88.0199 |
| 3CO ₂ | 132.0299 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| CO ₃ | 60.0094 |
| 1/2 CO ₃ | 30.0047 |
| 2CO ₃ | 120.0187 |
| 3CO ₃ | 180.0281 |
| C ₂ O ₄ | 88.0199 |
| CO ₂ H | 45.0179 |
| CS ₂ | 76.139 |
| CS(NH ₂) ₂ | 76.120 |
| Ca | 40.08 |
| 1/2 Ca | 20.040 |
| 2Ca | 80.16 |
| 3Ca | 120.24 |
| CaBr ₂ | 199.89 |
| CaBr ₂ ·6H ₂ O | 307.98 |
| CaC ₂ | 64.10 |
| Ca(CHO ₂) ₂ | 130.12 |
| Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 158.17 |
| Ca(C ₂ H ₅ O ₂) ₂ | 218.22 |
| Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·4H ₂ O | 570.51 |
| CaCN ₂ | 80.10 |
| CaCO ₃ | 100.09 |
| 1/2 CaCO ₃ | 50.045 |
| CaC ₂ O ₄ | 128.10 |
| 1/2 CaC ₂ O ₄ | 64.050 |
| CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 146.12 |
| CaCl ₂ | 110.99 |
| CaCl ₂ ·6H ₂ O | 219.08 |
| Ca(ClO) ₂ | 142.98 |
| Ca(ClO) ₂ ·4H ₂ O | 215.05 |
| CaCrO ₄ | 156.07 |
| CaCrO ₄ ·2H ₂ O | 192.10 |
| CaF ₂ | 78.08 |
| Ca ₂ F ₂ e(CN) ₆ ·12H ₂ O | 508.30 |
| CaH ₂ | 42.10 |
| Ca(HCO ₃) ₂ | 162.11 |
| 1/2 Ca(HCO ₃) ₂ | 81.057 |
| CaHPO ₄ | 136.06 |
| CaHPO ₄ ·2H ₂ O | 172.09 |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | 234.05 |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O | 252.07 |
| Ca(HS) ₂ ·6H ₂ O | 214.32 |
| Ca(HSO ₃) ₂ | 202.22 |
| CaI ₂ | 293.89 |
| CaMoO ₄ | 200.02 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 164.09 |
| Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 236.15 |
| CaO | 56.08 |
| 1/2 CaO | 28.040 |
| 2CaO | 112.16 |
| Ca(OH) ₂ | 74.09 |
| 1/2 Ca(OH) ₂ | 37.047 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|-----------------|---|-----------------|
| Ca(PO ₃) ₂ | 198.02 | Ce(NO ₃) ₃ | 326.13 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 310.18 | Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 434.23 |
| CaS | 72.14 | Ce ₂ O ₂ | 172.12 |
| CaSO ₃ | 120.14 | Ce ₂ O ₃ | 328.24 |
| CaSO ₃ ·2H ₂ O | 156.17 | Ce ₃ O ₄ | 484.36 |
| CaSO ₄ | 136.14 | CePO ₄ | 235.09 |
| CaSO ₄ ·½H ₂ O | 145.15 | Ce(SO ₄) ₂ | 332.24 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 172.17 | Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 404.30 |
| CaS ₂ O ₃ | 152.21 | Ce ₂ (SO ₄) ₃ | 568.42 |
| CaS ₂ O ₃ ·6H ₂ O | 260.30 | Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O | 712.55 |
| CaSiF ₆ | 182.16 | | |
| CaSiO ₃ | 116.16 | Cl | 35.453 |
| CaWO ₄ | 287.93 | 2Cl | 70.906 |
| | | 3Cl | 106.359 |
| Cd | 112.40 | 4Cl | 141.812 |
| ½Cd | 56.200 | 5Cl | 177.27 |
| 2Cd | 224.80 | 6Cl | 212.72 |
| CdBr ₂ | 272.21 | ClO | 51.452 |
| CdBr ₂ ·4H ₂ O | 344.27 | ClO ₂ | 67.452 |
| Cd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 230.49 | ClO ₃ | 83.451 |
| Cd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O | 266.52 | ClO ₄ | 99.451 |
| Cd(C ₉ H ₆ ON) ₂ | 400.71 | | |
| Cd(C ₉ H ₆ ON) ₂ ·2H ₂ O | 436.74 | Co | 58.9332 |
| Cd(CN) ₂ | 164.44 | ⅓Co | 19.64440 |
| CdCO ₃ | 172.41 | ½Co | 29.46660 |
| CdCl ₂ | 183.31 | 2Co | 117.8664 |
| CdCl ₂ ·H ₂ O | 201.32 | 3Co | 176.7996 |
| CdCl ₂ ·2.5H ₂ O | 228.34 | CoBr ₂ | 218.741 |
| CdHg(SCN) ₄ | 545.32 | CoBr ₂ ·6H ₂ O | 326.833 |
| CdI ₂ | 366.21 | Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O | 249.085 |
| CdNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O | 243.43 | Co(C ₅ H ₅ N) ₄ (SCN) ₂ | 491.51 |
| Cd(NO ₃) ₂ | 236.40 | Co ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·4H ₂ O | 627.066 |
| Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 308.47 | Co(C ₉ H ₆ ON) ₂ ·2H ₂ O | 383.272 |
| CdO | 128.40 | CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 182.984 |
| Cd(OH) ₂ | 146.41 | CoCl ₂ | 129.839 |
| Cd ₃ P ₂ O ₇ | 398.74 | CoCl ₂ ·6H ₂ O | 237.931 |
| CdS | 144.46 | CoCrO ₄ | 174.927 |
| CdSO ₄ | 208.46 | CoHg(SCN) ₄ | 491.85 |
| CdSO ₄ ·¾H ₂ O | 256.50 | Co(NO ₃) ₂ | 182.943 |
| | | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 291.035 |
| Ce | 140.12 | CoO | 74.9326 |
| ¼Ce | 35.030 | Co ₂ O ₃ | 165.8646 |
| ⅓Ce | 46.707 | Co ₃ O ₄ | 240.797 |
| 2Ce | 280.24 | Co ₂ P ₂ O ₇ | 291.810 |
| Ce(C ₉ H ₆ ON) ₃ | 572.58 | CoS | 90.997 |
| Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ | 544.30 | CoSO ₄ | 154.995 |
| Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·9H ₂ O | 706.44 | CoSO ₄ ·7H ₂ O | 281.102 |
| CeCl ₃ | 246.48 | | |
| CeCl ₃ ·7H ₂ O | 372.59 | Cr | 51.996 |
| Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ | 548.23 | ⅓Cr | 17.3320 |
| Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ ·2H ₂ O | 584.26 | 2Cr | 103.992 |
| Ce(NH ₄) ₄ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O | 632.55 | 3Cr | 155.988 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|-----------------|
| CrCl ₂ | 122.902 |
| CrCl ₃ | 158.355 |
| CrCl ₃ ·6H ₂ O | 266.447 |
| Cr(NO ₃) ₃ | 238.011 |
| Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 400.149 |
| CrO | 67.995 |
| CrO ₃ | 99.994 |
| CrO ₄ ^{1/3} CrO ₄ | 115.994 |
| 1/3CrO ₄ | 38.6647 |
| Cr ₂ O ₃ | 151.990 |
| 1/2Cr ₂ O ₃ | 75.995 |
| Cr ₂ O ₇ | 215.988 |
| 1/6Cr ₂ O ₇ | 35.9980 |
| Cr(OH) ₂ | 103.018 |
| CrPO ₄ | 146.967 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ | 392.18 |
| Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O | 716.45 |
| Cs | 132.905 |
| 2Cs | 265.810 |
| CsAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 568.19 |
| Cs ₂ CO ₃ | 325.819 |
| CsCl | 168.358 |
| CsClO ₄ | 232.356 |
| Cs ₂ CrO ₄ | 381.804 |
| Cs ₂ Cr ₂ O ₇ | 481.798 |
| CsI | 259.809 |
| CsNO ₃ | 194.910 |
| Cs ₂ O | 281.809 |
| CsOH | 149.912 |
| Cs ₂ PtCl ₆ | 673.62 |
| Cs ₂ SO ₄ | 361.872 |
| Cu | 63.546 |
| 1/2Cu | 31.7730 |
| 2Cu | 127.092 |
| 3Cu | 190.638 |
| CuBr ₂ | 223.354 |
| Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·H ₂ O | 199.651 |
| Cu(C ₉ H ₆ ON) ₂ | 351.855 |
| CuCN | 89.564 |
| CuCl | 98.999 |
| CuCl ₂ | 134.452 |
| CuCl ₂ ·2H ₂ O | 170.483 |
| CuHg(SCN) ₄ | 496.46 |
| CuI | 190.450 |
| Cu(NO ₃) ₂ | 187.556 |
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 241.602 |
| Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 295.648 |
| CuO | 79.545 |
| 1/2CuO | 39.773 |
| Cu(OH) ₂ | 97.561 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|-----------------|
| Cu ₂ O | 143.091 |
| Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ | 221.116 |
| CuS | 95.610 |
| Cu ₂ S | 159.16 |
| CuSCN | 121.628 |
| CuSO ₄ | 159.608 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 249.685 |
| F | 18.9984 |
| 2F | 37.9968 |
| 3F | 56.9952 |
| 4F | 75.9936 |
| 5F | 94.9920 |
| 6F | 113.9904 |
| Fe | 55.847 |
| 1/3Fe | 18.616 |
| 1/2Fe | 27.924 |
| 2Fe | 111.69 |
| 3Fe | 167.54 |
| FeBr ₃ | 295.559 |
| FeBr ₃ ·6H ₂ O | 403.651 |
| Fe ₃ C | 179.55 |
| Fe(C ₉ H ₆ ON) ₃ | 488.310 |
| Fe(CN) ₆ | 211.954 |
| FeCO ₃ | 115.856 |
| FeCl ₂ | 126.75 |
| FeCl ₂ ·4H ₂ O | 198.81 |
| FeCl ₃ | 162.21 |
| FeCl ₃ ·6H ₂ O | 270.30 |
| Fe(HCO ₃) ₂ | 177.881 |
| FeNH ₄ (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 482.19 |
| Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 392.14 |
| Fe(NO ₃) ₃ | 241.862 |
| Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 349.95 |
| FeO | 71.846 |
| Fe ₂ O ₃ | 159.69 |
| 1/6Fe ₂ O ₃ | 26.615 |
| 1/2Fe ₂ O ₃ | 79.846 |
| Fe ₃ O ₄ | 231.54 |
| Fe(OH) ₃ | 106.869 |
| FePO ₄ | 150.818 |
| FeS | 87.91 |
| FeS ₂ | 119.98 |
| FeSO ₄ | 151.91 |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 278.02 |
| Fe ₃ (SO ₄) ₃ | 399.88 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O | 562.02 |
| Ga | 69.72 |
| 2Ga | 139.44 |
| GaCl ₃ | 176.08 |
| Ga ₂ O ₃ | 187.44 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|-----------------|---|-----------------|
| Ge | 72.59 | HClO ₄ | 100.459 |
| 2Ge | 145.18 | H ₂ CrO ₄ | 118.010 |
| GeCl ₄ | 214.40 | H ₂ Cr ₂ O ₇ | 218.004 |
| GeO ₂ | 104.59 | HF | 20.0064 |
| GeS ₂ | 136.72 | HI | 127.9124 |
| H | 1.00797 | HI ₂ | 143.9118 |
| 2H | 2.01594 | HIO ₃ | 175.9106 |
| 3H | 3.02391 | HIO ₄ | 191.9100 |
| 4H | 4.03188 | H ₂ IO ₆ | 227.941 |
| 5H | 5.0399 | H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O | 179.97 |
| 6H | 6.0478 | HNO ₂ | 47.0135 |
| 7H | 7.0558 | HNO ₃ | 63.0129 |
| 8H | 8.0638 | HNO ₃ | 18.0153 |
| H ₃ AsO ₄ | 141.9431 | H ₂ O | 18.0153 |
| HAuCl ₄ ·4H ₂ O | 411.848 | 2H ₂ O | 36.0307 |
| HBO ₂ | 43.818 | 3H ₂ O | 54.0460 |
| H ₂ BO ₃ | 61.833 | 4H ₂ O | 72.0614 |
| HBr | 80.912 | 5H ₂ O | 90.077 |
| HBrO | 96.911 | 6H ₂ O | 108.092 |
| HBrO ₃ | 128.910 | 7H ₂ O | 126.107 |
| HCHO ₂ | 46.0259 | 8H ₂ O | 144.123 |
| HC ₂ H ₃ O ₂ | 60.0530 | H ₂ O ₂ | 34.0147 |
| HC ₃ H ₅ O ₃ | 90.0795 | 1/2H ₂ O ₂ | 17.0074 |
| HC ₄ H ₇ O ₅ | 149.081 | 2H ₂ O ₂ | 68.0295 |
| H ₂ C ₂ H ₄ O ₄ | 118.090 | HPO ₃ | 79.9800 |
| H ₂ C ₂ H ₄ O ₅ | 134.089 | HPO ₄ | 95.9794 |
| H ₂ C ₂ H ₄ O ₆ | 150.089 | H ₂ PO ₄ | 96.9873 |
| H ₃ C ₃ H ₅ O ₇ | 192.126 | H ₃ PO ₂ | 65.9965 |
| H ₃ C ₃ H ₅ O ₇ ·H ₂ O | 210.142 | H ₃ PO ₃ | 81.9959 |
| HC ₆ H ₆ O ₃ NS | 173.192 | H ₃ PO ₄ | 97.9953 |
| HC ₆ H ₆ O ₃ NS·2H ₂ O | 209.222 | H ₄ P ₂ O ₇ | 177.975 |
| HC ₇ H ₅ O ₂ | 122.125 | HReO ₄ | 251.2 |
| HC ₇ H ₅ O ₃ | 138.124 | H ₂ S | 34.080 |
| HC ₇ H ₅ O ₂ N | 137.139 | 1/2H ₂ S | 17.040 |
| H ₂ C ₇ H ₄ O ₄ | 166.135 | HSCN | 59.090 |
| H ₂ C ₇ H ₄ O ₆ S | 218.186 | HSO ₃ | 81.070 |
| H ₂ C ₇ H ₄ O ₆ S·2H ₂ O | 254.217 | 2HSO ₃ | 162.14 |
| H ₄ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ | 292.248 | H ₂ SO ₃ | 82.078 |
| HCN | 27.0258 | HSO ₄ | 97.070 |
| HCO ₂ | 45.0179 | H ₂ SO ₄ | 98.078 |
| 2HCO ₂ | 90.036 | 1/2H ₂ SO ₄ | 49.039 |
| 3HCO ₂ | 135.054 | 2H ₂ SO ₄ | 196.16 |
| HCO ₃ | 61.0173 | H ₂ S ₂ O ₃ | 114.14 |
| H ₂ CO ₃ | 62.0253 | H ₂ S ₂ O ₅ | 114.077 |
| H ₂ C ₂ O ₄ | 90.036 | H ₂ Se | 80.98 |
| H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 126.067 | H ₂ SeO ₃ | 128.97 |
| 1/2H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 63.0333 | H ₂ SeO ₄ | 144.97 |
| HCl | 36.461 | H ₂ Te | 129.62 |
| HClO | 52.460 | H ₂ TeO ₄ | 193.63 |
| HClO ₃ | 84.459 | H ₆ TeO ₆ | 229.64 |
| | | H ₂ WO ₄ | 249.86 |
| | | Hg | 200.59 |
| | | 1/2Hg | 100.295 |
| | | 2Hg | 401.18 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|-----------------|--|-----------------|
| HgBr ₂ | 360.40 | K | 39.102 |
| Hg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 318.68 | 2K | 78.204 |
| HgC ₂ O ₄ | 288.61 | 3K | 117.306 |
| Hg(CN) ₂ | 252.63 | 4K | 156.408 |
| HgCl ₂ | 271.50 | 5K | 195.510 |
| Hg ₂ Cl ₂ | 472.09 | 6K | 234.612 |
| HgCrO ₄ | 316.58 | KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 474.39 |
| HgI ₂ | 454.40 | KAlSi ₃ O ₈ | 278.337 |
| Hg(NO ₃) ₂ | 324.60 | KBF ₄ | 125.907 |
| Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O | 342.62 | KBr | 119.006 |
| Hg ₂ (NO ₃) ₂ | 525.19 | KBrO ₃ | 167.004 |
| Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | 561.22 | $\frac{1}{6}$ KBrO ₃ | 27.834 |
| HgO | 216.59 | KC ₂ H ₃ O ₂ | 98.147 |
| Hg ₂ O | 417.18 | K ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 235.285 |
| HgS | 232.65 | K(C ₆ H ₅) ₄ B | 358.340 |
| Hg ₂ S | 433.24 | K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O | 324.424 |
| Hg(SCN) ₂ | 316.75 | KCN | 65.120 |
| Hg ₂ (SCN) ₂ | 517.34 | K ₂ CO ₃ | 138.213 |
| HgSO ₄ | 296.65 | K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O | 184.239 |
| Hg ₂ SO ₄ | 497.24 | KCl | 74.555 |
| I | 126.9044 | KClO ₃ | 122.553 |
| 2I | 253.8088 | $\frac{1}{6}$ KClO ₃ | 20.426 |
| 3I | 380.7132 | KClO ₄ | 138.553 |
| 4I | 507.6176 | K ₃ Co(NO ₂) ₆ | 452.272 |
| 5I | 634.5220 | K ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 437.35 |
| 6I | 761.4264 | K ₂ CrO ₄ | 194.198 |
| ICl | 162.357 | $\frac{1}{3}$ K ₂ CrO ₄ | 64.733 |
| ICl ₃ | 233.263 | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 294.192 |
| IO | 142.9038 | $\frac{1}{6}$ K ₂ Cr ₂ O ₇ | 49.032 |
| IO ₃ | 174.9026 | $\frac{1}{2}$ K ₂ Cr ₂ O ₇ | 147.096 |
| $\frac{1}{6}$ IO ₃ | 29.1504 | KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 499.41 |
| IO ₄ | 190.9020 | KF | 58.100 |
| In | 114.82 | K ₃ Fe(CN) ₆ | 329.26 |
| $\frac{1}{3}$ In | 38.273 | K ₄ Fe(CN) ₆ | 368.36 |
| 2In | 229.64 | K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O | 422.41 |
| In(C ₆ H ₆ ON) ₃ | 547.28 | KFe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 503.26 |
| InCl ₃ | 221.18 | KH ₂ AsO ₄ | 180.037 |
| In ₂ O ₃ | 277.64 | K ₂ HAsO ₄ | 218.131 |
| InPO ₄ | 209.79 | KHC ₄ H ₄ O ₆ | 188.183 |
| Ir | 192.2 | KHC ₈ H ₄ O ₄ | 204.229 |
| $\frac{1}{3}$ Ir | 48.05 | KHCO ₃ | 100.119 |
| $\frac{1}{2}$ Ir | 96.10 | KHC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 146.145 |
| IrCl ₃ | 298.6 | KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O | 254.196 |
| IrCl ₄ | 334.0 | KHF ₂ | 78.107 |
| IrCl ₆ | 404.9 | KH(IO ₃) ₂ | 389.915 |
| IrO ₂ | 224.2 | $\frac{1}{12}$ KII(IO ₃) ₂ | 32.4929 |
| Ir(OH) ₃ | 243.2 | KH ₂ PO ₂ | 104.091 |
| Ir(OH) ₄ | 260.2 | KH ₂ PO ₄ | 136.089 |
| IrS | 224.3 | K ₂ HPO ₄ | 174.183 |
| | | KHSO ₃ | 120.172 |
| | | KHSO ₄ | 136.172 |
| | | KI | 166.006 |
| | | KI ₃ | 419.815 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|---|--------------|
| KIO ₃ | 214.005 | LiI·3H ₂ O | 187.889 |
| $\frac{1}{6}$ K ₂ IO ₆ | 35.6674 | LiNO ₃ | 68.944 |
| KIO ₄ | 230.004 | LiNO ₃ ·3H ₂ O | 122.990 |
| KMnO ₄ | 158.038 | Li ₂ O | 29.877 |
| $\frac{1}{6}$ KMnO ₄ | 31.6075 | LiOH | 23.946 |
| $\frac{1}{3}$ KMnO ₄ | 52.6792 | Li ₃ PO ₄ | 115.788 |
| 2KMnO ₄ | 316.075 | Li ₂ SO ₄ | 109.940 |
| KNO ₂ | 85.108 | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | 127.955 |
| KNO ₃ | 101.107 | | |
| KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O | 282.226 | Mg | 24.305 |
| K ₂ O | 94.203 | $\frac{1}{2}$ Mg | 12.1525 |
| $\frac{1}{2}$ K ₂ O | 47.102 | 2Mg | 48.610 |
| KOCN | 81.119 | 3Mg | 72.915 |
| KOH | 56.109 | Mg ₂ As ₂ O ₇ | 310.449 |
| K ₃ PO ₄ | 212.277 | MgBr ₂ | 184.113 |
| K ₂ PtCl ₆ | 486.01 | MgBr ₂ ·6H ₂ O | 292.205 |
| KReO ₄ | 289.3 | Mg(C ₉ H ₈ ON) ₂ | 312.614 |
| K ₂ S | 110.268 | Mg(C ₉ H ₈ ON) ₂ ·2H ₂ O | 348.644 |
| K ₂ S·5H ₂ O | 200.345 | MgCO ₃ | 84.314 |
| KSCN | 97.184 | MgCl | 95.211 |
| K ₂ SO ₃ | 158.266 | MgCl ₂ ·6H ₂ O | 203.303 |
| K ₂ SO ₃ ·2H ₂ O | 194.297 | Mg(ClO ₄) ₂ | 223.206 |
| K ₂ SO ₄ | 174.266 | Mg(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 331.298 |
| K ₂ S ₂ O ₅ | 222.33 | MgF ₂ | 62.302 |
| K ₂ S ₂ O ₇ | 254.33 | Mg(HCO ₃) ₂ | 146.340 |
| K ₂ S ₂ O ₈ | 270.33 | MgNH ₄ AsO ₄ ·6H ₂ O | 289.355 |
| K(SbO) ₃ C ₄ H ₄ O ₆ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 333.93 | MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O | 245.407 |
| K ₂ SiF ₆ | 220.280 | Mg(NO ₃) ₂ | 148.315 |
| K ₂ TiF ₆ | 240.09 | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 256.407 |
| K ₂ WO ₄ | 326.05 | MgO | 40.304 |
| | | $\frac{1}{2}$ MgO | 20.152 |
| La | 138.91 | Mg(OH) ₂ | 58.320 |
| $\frac{1}{3}$ La | 46.303 | Mg ₂ P ₂ O ₇ | 222.553 |
| 2La | 277.82 | MgSO ₄ | 120.367 |
| La(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O | 343.07 | MgSO ₄ ·7H ₂ O | 246.474 |
| LaCl ₃ ·7H ₂ O | 371.38 | MgSiO ₃ | 100.389 |
| LaF ₃ | 195.91 | Mg ₂ SiO ₄ | 140.694 |
| La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 433.02 | | |
| La ₂ O ₃ | 325.82 | Mn | 54.9381 |
| La ₂ (SO ₄) ₃ | 566.00 | $\frac{1}{3}$ Mn | 27.46905 |
| | | 2Mn | 109.8762 |
| Li | 6.939 | 3Mn | 164.8143 |
| 2Li | 13.878 | Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O | 245.089 |
| 3Li | 20.817 | MnCO ₃ | 114.9475 |
| LiBr | 86.843 | MnCl ₂ | 125.844 |
| Li ₃ C ₆ H ₆ O ₇ ·4H ₂ O | 281.981 | MnCl ₂ ·4H ₂ O | 197.905 |
| Li ₂ CO ₃ | 73.887 | MnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O | 185.956 |
| LiCl | 42.392 | Mn(NO ₃) ₂ | 178.948 |
| LiF | 25.937 | Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 287.040 |
| LiH | 7.947 | MnO | 70.9375 |
| LiI | 133.843 | MnO ₂ | 86.9369 |
| | | MnO ₄ | 118.9357 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|-----------------|--|-----------------|
| Mn ₂ O ₃ | 157.8744 | (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ | 548.23 |
| Mn ₂ O ₄ | 228.8119 | (NH ₄) ₄ Ce(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O | 632.55 |
| Mn(OH) ₂ | 88.9528 | NH ₄ Cl | 53.492 |
| Mn ₂ P ₂ O ₇ | 283.820 | NH ₄ ClO ₄ | 117.489 |
| MnS | 87.002 | (NH ₄) ₂ CrO ₄ | 152.071 |
| MnSO ₄ | 151.000 | (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | 252.065 |
| MnSO ₄ ·4H ₂ O | 223.061 | NH ₄ F | 37.0370 |
| MnSO ₄ ·5H ₂ O | 241.076 | NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 482.19 |
| MnSO ₄ ·7H ₂ O | 277.107 | (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | 392.11 |
| Mo | 95.94 | NH ₄ HCO ₃ | 79.0559 |
| 2Mo | 191.88 | NH ₄ HF ₂ | 57.0434 |
| 3Mo | 287.82 | NH ₄ H ₂ PO ₄ | 115.026 |
| MoO ₃ | 143.94 | (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 132.057 |
| MoO ₄ | 159.94 | NH ₄ HS | 51.111 |
| MoO ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ | 416.25 | NH ₄ HSO ₄ | 115.108 |
| MoS ₂ | 160.07 | (NH ₄) ₂ Hg(SCN) ₄ | 468.99 |
| MoS ₃ | 192.13 | NH ₄ I | 144.9430 |
| N | 14.0067 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₁ ·4H ₂ O | 1235.9 |
| 2N | 28.0134 | NH ₄ NO ₂ | 64.0441 |
| 3N | 42.0201 | NH ₄ NO ₃ | 80.0435 |
| 4N | 56.0268 | NH ₄ NaH ₂ PO ₄ ·4H ₂ O | 209.069 |
| 5N | 70.0335 | NH ₄ OH | 35.0460 |
| NH | 15.0147 | (NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃ | 1876.3 |
| NH ₂ | 16.0226 | (NH ₄) ₂ PdCl ₆ | 355.2 |
| 2NH ₂ | 32.0453 | (NH ₄) ₂ PtCl ₆ | 443.89 |
| 3NH ₂ | 48.0679 | (NH ₄) ₂ S | 68.141 |
| NH ₃ | 17.0306 | NH ₄ SCN | 76.120 |
| 2NH ₃ | 34.0612 | (NH ₄) ₂ SO ₃ | 116.139 |
| 3NH ₃ | 51.0918 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 132.139 |
| 4NH ₃ | 68.1224 | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 228.20 |
| 5NH ₃ | 85.1531 | (NH ₄) ₂ SiF ₆ | 178.154 |
| 6NH ₃ | 102.1837 | (NH ₄) ₂ SnCl ₆ | 367.49 |
| NH ₄ | 18.0386 | NH ₄ VO ₃ | 116.979 |
| 2NH ₄ | 36.0772 | NO | 30.0061 |
| 3NH ₄ | 54.1157 | NO ₂ | 46.0055 |
| N ₂ H ₄ | 32.0453 | 2NO ₂ | 92.011 |
| N ₂ H ₄ ·HCl | 68.506 | 3NO ₂ | 138.017 |
| N ₂ H ₄ ·2HCl | 104.967 | 4NO ₂ | 184.022 |
| N ₂ H ₄ ·H ₂ O | 50.0606 | 5NO ₂ | 230.028 |
| N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ | 130.123 | 6NO ₂ | 276.033 |
| NH ₂ OH | 33.0262 | NO ₃ | 62.0049 |
| NH ₂ OH·HCl | 69.487 | 2NO ₃ | 124.010 |
| (NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄ | 164.138 | 3NO ₃ | 186.015 |
| NH ₂ SO ₃ H | 97.093 | 4NO ₃ | 248.020 |
| NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 453.33 | N ₂ O | 44.0128 |
| NH ₄ Br | 97.948 | N ₂ O ₃ | 76.0116 |
| NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ | 77.0836 | N ₂ O ₄ | 92.011 |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | 96.0865 | N ₂ O ₅ | 108.010 |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O | 114.102 | Na | 22.9898 |
| (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O | 142.112 | 2Na | 45.9796 |
| | | 3Na | 68.9694 |
| | | 4Na | 91.9592 |

| Bileşik | Mol ağırlığı | Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|-----------------|---|-----------------|
| 5Na | 114.9490 | NaHC ₂ O ₄ | 112.018 |
| 6Na | 137.9398 | NaHC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 130.033 |
| Na ₃ AlF ₆ | 209.9413 | NaH ₂ PO ₂ | 87.9783 |
| NaAlSi ₃ O ₈ | 262.225 | NaH ₂ PO ₃ | 119.977 |
| NaAsO ₂ | 129.9102 | NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O | 156.008 |
| Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O | 424.073 | Na ₂ HPO ₄ | 141.959 |
| NaB(C ₆ H ₅) ₄ | 342.229 | Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O | 177.990 |
| NaBH ₄ | 37.833 | Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O | 358.143 |
| NaBO ₂ ·4H ₂ O | 137.861 | NaHS | 56.062 |
| NaBO ₃ ·4H ₂ O | 153.860 | NaHSO ₃ | 104.060 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ | 201.22 | NaHSO ₄ | 120.059 |
| 1/2Na ₂ B ₃ O ₇ | 100.61 | NaHSeO ₃ | 150.96 |
| Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 381.37 | NaI | 149.8942 |
| 1/2Na ₃ B ₃ O ₇ ·10H ₂ O | 190.69 | NaIO ₃ | 197.8924 |
| NaBiO ₃ | 279.968 | NaIO ₄ | 213.892 |
| NaBr | 102.894 | NaKC ₄ H ₁₀ O ₆ ·4H ₂ O | 282.226 |
| NaBr·2H ₂ O | 138.925 | Na ₂ MoO ₄ | 205.92 |
| NaBrO ₃ | 150.892 | Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | 241.95 |
| 1/2NaBrO ₃ | 25.1487 | NaN ₃ | 65.0099 |
| NaC ₂ H ₃ O ₂ | 82.0348 | NaNH ₂ | 39.0124 |
| NaC ₂ H ₃ O ₂ ·3H ₂ O | 136.081 | NaNH ₄ HPO ₄ | 137.008 |
| Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O | 230.083 | NaNH ₄ HPO ₄ ·4H ₂ O | 209.069 |
| Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5 1/2H ₂ O | 357.156 | NaNO ₂ | 68.9953 |
| Na ₂ C ₆ H ₄ O ₄ | 210.098 | NaNO ₃ | 84.9947 |
| NaCN | 49.0077 | Na ₂ O | 61.9790 |
| Na ₂ CO ₃ | 105.9890 | 1/2Na ₂ O | 30.9895 |
| 1/2Na ₂ CO ₃ | 52.9945 | Na ₂ O ₂ | 77.9784 |
| Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 286.142 | NaOH | 39.9972 |
| 1/2Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 143.071 | NaPO ₃ | 101.9618 |
| Na ₂ C ₂ O ₄ | 134.000 | Na ₃ PO ₄ | 163.941 |
| 1/2Na ₂ C ₂ O ₄ | 67.0000 | Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 380.125 |
| NaCl | 58.443 | Na ₄ P ₂ O ₇ | 265.903 |
| NaClO | 74.442 | Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O | 446.056 |
| NaClO ₂ | 106.441 | Na ₂ S | 78.044 |
| NaClO ₄ | 122.440 | Na ₂ S·9H ₂ O | 240.182 |
| Na ₃ Co(NO ₂) ₆ | 403.936 | NaSCN | 81.072 |
| Na ₂ CrO ₄ | 161.973 | Na ₂ SO ₃ | 126.042 |
| Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O | 234.035 | Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O | 252.149 |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 261.967 | Na ₂ SO ₄ | 142.041 |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O | 297.998 | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 322.195 |
| NaF | 41.9882 | Na ₂ S ₂ O ₃ | 158.11 |
| Na ₄ Fe(CN) ₆ ·10H ₂ O | 484.07 | 1/2Na ₂ S ₂ O ₃ | 79.053 |
| Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]·2H ₂ O | 297.953 | Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O | 248.18 |
| Na ₂ HAsO ₃ | 169.9074 | 1/2Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O | 124.091 |
| Na ₂ HAsO ₄ | 185.907 | Na ₂ S ₂ O ₄ | 174.11 |
| Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O | 312.014 | Na ₂ S ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 210.14 |
| Na ₂ HAsO ₄ ·12H ₂ O | 402.091 | Na ₂ S ₂ O ₅ | 190.10 |
| NaHC ₄ H ₄ O ₆ | 172.071 | Na ₂ S ₂ O ₅ | 238.10 |
| NaHC ₈ H ₄ O ₄ | 188.116 | Na ₃ SbS ₄ ·9H ₂ O | 481.11 |
| Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₆ N ₂ | 336.211 | Na ₂ SeO ₃ | 172.94 |
| Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₆ N ₂ ·2H ₂ O | 372.242 | Na ₂ SiF ₆ | 188.056 |
| NaHCO ₃ | 84.0071 | Na ₂ SiO ₃ | 122.064 |
| | | Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O | 266.71 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 634.04 |
| $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 742.13 |
| $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 193.991 |
| Na_2WO_4 | 293.81 |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 329.84 |
| Nb | 92.906 |
| 2Nb | 185.812 |
| NbCl_5 | 270.17 |
| Nb_2O_5 | 265.809 |
| Ni | 58.71 |
| $\frac{1}{2}\text{Ni}$ | 29.355 |
| 2Ni | 117.42 |
| $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 248.86 |
| $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ | 288.94 |
| $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ | 347.02 |
| $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 383.05 |
| NiCO_3 | 118.72 |
| $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | 170.75 |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 237.71 |
| NiCl_2 | 129.62 |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | 182.72 |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 290.81 |
| $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 395.00 |
| NiO | 74.71 |
| Ni_2O_3 | 165.42 |
| $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$ | 291.36 |
| NiS | 90.77 |
| NiSO_4 | 154.77 |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 280.88 |
| O | 15.9994 |
| $\frac{1}{2}\text{O}$ | 7.9997 |
| 2O | 31.9988 |
| 3O | 47.9982 |
| 4O | 63.9976 |
| 5O | 79.997 |
| 6O | 95.996 |
| 7O | 111.996 |
| 8O | 127.995 |
| OCH_3 | 31.0345 |
| OC_2H_5 | 45.0616 |
| OCN | 42.0173 |
| OH | 17.0074 |
| 2OH | 34.0147 |
| 3OH | 51.0221 |
| 4OH | 68.0295 |
| 5OH | 85.037 |
| 6OH | 102.044 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| Os | 190.2 |
| 2Os | 380.4 |
| OsCl_4 | 332.0 |
| OsO_2 | 222.2 |
| OsO_4 | 254.2 |
| P | 30.9738 |
| $\frac{1}{8}\text{P}$ | 6.19476 |
| $\frac{1}{3}\text{P}$ | 10.32460 |
| 2P | 61.9476 |
| 3P | 92.9214 |
| PBr_3 | 270.686 |
| PCl_3 | 137.333 |
| PCl_5 | 208.24 |
| PH_3 | 33.9977 |
| PO_2 | 62.9726 |
| PO_3 | 78.9720 |
| PO_4 | 94.9714 |
| 2 PO_4 | 189.943 |
| P_2O_3 | 109.9458 |
| P_2C_5 | 141.945 |
| P_2O_7 | 173.943 |
| POCl_3 | 153.332 |
| $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ | 3596.5 |
| Pb | 207.19 |
| $\frac{1}{2}\text{Pb}$ | 103.595 |
| 2Pb | 414.38 |
| 3Pb | 621.57 |
| PbBr_2 | 367.00 |
| $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | 325.28 |
| $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 379.33 |
| $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ | 323.44 |
| PbCO_3 | 267.20 |
| PbCl_2 | 278.10 |
| PbCl_4 | 349.00 |
| PbClF | 261.64 |
| PbCrO_4 | 323.18 |
| PbF_2 | 245.19 |
| PbI_2 | 461.00 |
| PbMoO_4 | 367.13 |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 331.20 |
| PbO | 223.19 |
| PbO_2 | 239.19 |
| Pb_3O_4 | 685.57 |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | 241.20 |
| PbS | 239.25 |
| PbSO_3 | 287.25 |
| PbSO_4 | 303.25 |
| PbWO_4 | 455.04 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|-----------------|
| Pd | 106.4 |
| 2Pd | 212.8 |
| Pd(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ | 336.6 |
| Pd(C ₉ H ₆ ON) ₂ | 394.7 |
| Pd(CN) ₂ | 158.4 |
| PdCl ₂ | 177.3 |
| PdCl ₂ ·2H ₂ O | 213.3 |
| PdCl ₄ | 248.2 |
| PdCl ₆ | 319.1 |
| PdI ₂ | 360.2 |
| Pd(NO ₃) ₂ | 230.4 |
| PdO | 122.4 |
| PdS | 138.5 |
| PdSO ₄ | 202.5 |
| PdSO ₄ ·2H ₂ O | 238.5 |
| Pt | 195.09 |
| 1/4Pt | 48.773 |
| 1/2Pt | 97.545 |
| 2Pt | 390.18 |
| PtCl ₄ | 336.90 |
| PtCl ₆ | 407.81 |
| PtS | 227.15 |
| Rb | 85.47 |
| 2Rb | 170.94 |
| RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O | 520.76 |
| Rb ₂ CO ₃ | 230.95 |
| RbCl | 120.92 |
| RbClO ₄ | 184.92 |
| RbI | 212.37 |
| RbNO ₃ | 147.47 |
| Rb ₂ O | 186.94 |
| Rb ₂ PtCl ₆ | 578.75 |
| Rb ₂ SO ₄ | 267.00 |
| Re | 186.2 |
| 2Re | 372.4 |
| ReCl ₃ | 292.6 |
| ReCl ₅ | 363.5 |
| ReO ₂ | 218.2 |
| ReO ₃ | 234.2 |
| ReO ₄ | 250.2 |
| Re ₂ O ₇ | 484.4 |
| Rh | 102.905 |
| 2Rh | 205.810 |
| RhCl ₃ | 209.264 |
| RhO ₂ | 134.904 |
| Rh ₂ O ₃ | 253.808 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|-----------------|
| Ru | 101.07 |
| 2Ru | 202.14 |
| RuO ₄ | 165.07 |
| S | 32.064 |
| 2S | 64.13 |
| 3S | 96.19 |
| 4S | 128.26 |
| 5S | 160.32 |
| 6S | 192.38 |
| SCN | 58.082 |
| 2SCN | 116.16 |
| 3SCN | 174.25 |
| 4SCN | 232.33 |
| 5SCN | 290.41 |
| 6SCN | 348.49 |
| SH | 33.072 |
| 2SH | 66.14 |
| 3SH | 99.22 |
| SO ₂ | 64.063 |
| SO ₃ | 80.062 |
| SO ₃ H | 81.070 |
| 2SO ₃ H | 162.14 |
| SO ₃ Na | 103.052 |
| 2SO ₃ Na | 206.10 |
| SO ₄ | 96.062 |
| 2SO ₄ | 192.12 |
| 3SO ₄ | 288.18 |
| S ₂ O ₃ | 112.13 |
| S ₂ O ₄ | 128.13 |
| S ₂ O ₇ | 176.12 |
| S ₂ O ₈ | 192.12 |
| S ₄ O ₆ | 224.25 |
| Sb | 121.75 |
| 1/5Sb | 24.350 |
| 1/3Sb | 40.583 |
| 1/2Sb | 60.875 |
| 2Sb | 243.50 |
| Sb(C ₉ H ₆ ON) ₃ | 554.21 |
| SbCl ₃ | 228.11 |
| SbCl ₅ | 299.02 |
| SbI ₃ | 502.46 |
| SbOCl | 173.20 |
| Sb ₂ O ₃ | 291.50 |
| Sb ₂ O ₆ | 323.50 |
| SbS ₄ | 250.01 |
| Sb ₂ S ₃ | 339.69 |
| Sb ₂ S ₅ | 403.82 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|--------------|
| Sc | 44.956 |
| 2Sc | 89.912 |
| Sc ₂ O ₃ | 137.910 |
| Se | 78.96 |
| 2Se | 157.92 |
| SeO ₂ | 110.96 |
| SeO ₃ | 126.96 |
| SeO ₄ | 142.96 |
| Si | 28.086 |
| 2Si | 56.172 |
| 3Si | 84.258 |
| 4Si | 112.344 |
| 5Si | 140.43 |
| 6Si | 168.52 |
| SiCl | 40.097 |
| SiCl ₄ | 169.90 |
| SiF ₄ | 104.080 |
| SiF ₆ | 142.076 |
| SiH ₄ | 32.118 |
| SiO ₂ | 60.085 |
| SiO ₃ | 76.084 |
| 2SiO ₃ | 152.168 |
| 3SiO ₃ | 228.253 |
| 4SiO ₃ | 304.34 |
| SiO ₄ | 92.084 |
| 2SiO ₄ | 184.167 |
| Si ₂ O ₇ | 168.168 |
| Si ₃ O ₈ | 212.253 |
| Sn | 118.69 |
| 1/4 Sn | 29.673 |
| 1/2 Sn | 59.345 |
| 2Sn | 237.38 |
| SnCl ₂ | 189.60 |
| SnCl ₂ ·2H ₂ O | 225.63 |
| SnCl ₄ | 260.50 |
| SnO | 134.69 |
| SnO ₂ | 150.69 |
| SnS | 150.75 |
| SnS ₂ | 182.82 |
| SnS ₃ | 214.88 |
| Sr | 87.62 |
| 1/2 Sr | 43.810 |
| 2Sr | 175.24 |
| Sr(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·1/2 H ₂ O | 214.72 |
| SrC ₂ O ₄ | 175.64 |
| SrC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 193.66 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|--|--------------|
| SrCO ₃ | 147.63 |
| SrCl ₂ | 158.53 |
| SrCl ₂ ·6H ₂ O | 266.62 |
| SrCrO ₄ | 203.61 |
| Sr(NO ₃) ₂ | 211.63 |
| Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 283.69 |
| SrO | 103.62 |
| Sr(OH) ₂ | 121.63 |
| Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O | 265.76 |
| SrSO ₃ | 167.68 |
| SrSO ₄ | 183.73 |
| SrS ₂ O ₃ | 199.75 |
| Ta | 180.948 |
| 2Ta | 361.896 |
| TaCl ₅ | 358.21 |
| Ta ₂ O ₆ | 441.893 |
| Te | 127.60 |
| 2Te | 255.20 |
| TeO ₂ | 159.60 |
| TeO ₃ | 175.60 |
| TeO ₄ | 191.60 |
| Th | 232.038 |
| 2Th | 464.076 |
| Th(C ₆ H ₆ ON) ₄ | 808.655 |
| Th(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O | 516.170 |
| ThCl ₄ | 373.850 |
| Th(NO ₃) ₄ | 480.058 |
| Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O | 552.119 |
| Th(NO ₃) ₄ ·12H ₂ O | 696.242 |
| ThO ₂ | 264.037 |
| Th(SO ₄) ₂ | 424.16 |
| Th(SO ₄) ₂ ·9H ₂ O | 586.30 |
| Ti | 47.90 |
| 1/4 Ti | 11.975 |
| 1/3 Ti | 15.967 |
| 2Ti | 95.80 |
| TiCl ₃ | 154.26 |
| TiCl ₄ | 189.71 |
| TiO(C ₉ H ₆ ON) ₂ | 352.21 |
| TiO ₂ | 79.90 |
| (TiO) ₂ P ₂ O ₇ | 301.74 |
| TiOSO ₄ | 159.96 |
| Tl | 204.37 |
| 2Tl | 408.74 |
| TlBr | 284.27 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| TiCl ₃ | 239.82 |
| Ti ₂ CrO ₄ | 524.73 |
| TiH ₃ | 331.27 |
| TiNO ₃ | 266.37 |
| Ti ₂ O | 424.74 |
| Ti ₂ O ₃ | 456.74 |
| TiOH ₃ | 221.38 |
| Ti ₂ P ₂ Cl ₆ | 816.55 |
| Ti ₂ S | 440.80 |
| Ti ₂ SO ₄ | 504.80 |
| U | 238.03 |
| 1/6 U | 39.672 |
| 1/4 U | 59.508 |
| 2U | 476.06 |
| 3U | 714.09 |
| UCl ₄ | 379.84 |
| UF ₄ | 314.02 |
| UF ₆ | 352.02 |
| UO ₂ | 270.03 |
| 2UO ₂ | 540.06 |
| UO ₃ | 286.03 |
| UO ₄ | 302.03 |
| U ₃ O ₈ | 842.09 |
| UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 388.12 |
| UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O | 424.15 |
| UO ₂ (NO ₃) ₂ | 394.04 |
| UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 502.13 |
| (UO ₂) ₃ NaMg(C ₂ H ₃ O ₂) ₉ ·6H ₂ O | 1496.88 |
| (UO ₂) ₃ NaZn(C ₂ H ₃ O ₂) ₉ ·6H ₂ O | 1537.94 |
| (UO ₂) ₂ P ₂ O ₇ | 714.00 |
| UO ₂ SO ₄ | 366.09 |
| UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O | 420.14 |
| V | 50.942 |
| 1/5 V | 10.1884 |
| 1/4 V | 12.7355 |
| 2V | 101.884 |
| VCl ₄ | 192.754 |
| VO | 66.941 |
| VOCl ₂ | 137.847 |
| VO ₂ | 82.941 |
| VO ₃ | 98.940 |
| VO ₄ | 114.940 |
| V ₂ O ₃ | 149.882 |
| V ₂ O ₃ (C ₉ H ₈ ON) ₄ | 726.409 |
| V ₂ O ₅ | 181.881 |
| W | 183.85 |
| 2W | 367.70 |

| Bileşik | Mol ağırlığı |
|---|--------------|
| WC | 195.86 |
| WCl ₅ | 361.12 |
| WO ₂ (C ₉ H ₈ ON) ₂ | 504.16 |
| WO ₃ | 231.85 |
| WO ₄ | 247.85 |
| Y | 88.905 |
| 2Y | 177.810 |
| Y ₂ O ₃ | 225.819 |
| Zn | 65.37 |
| 1/2 Zn | 32.685 |
| 2Zn | 130.74 |
| 3Zn | 196.11 |
| Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ | 183.46 |
| Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O | 219.49 |
| Zn(C ₉ H ₈ ON) ₂ | 353.68 |
| Zn(CN) ₂ | 117.41 |
| ZnCO ₃ | 125.38 |
| ZnCl ₂ | 136.28 |
| ZnHg(SCN) ₄ | 498.29 |
| ZnNH ₄ PO ₄ | 178.38 |
| Zn(NO ₃) ₂ | 189.38 |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 297.47 |
| ZnO | 81.37 |
| Zn(OH) ₂ | 99.38 |
| Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 458.11 |
| Zn ₂ P ₂ O ₇ | 304.68 |
| ZnS | 97.43 |
| ZnSO ₄ | 161.43 |
| ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 287.54 |
| Zr | 91.22 |
| 2Zr | 182.44 |
| Zr(C ₉ H ₈ ON) ₄ | 667.84 |
| ZrCl ₄ | 233.03 |
| Zr(NO ₃) ₄ | 339.24 |
| Zr(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O | 429.32 |
| ZrO ₂ | 123.22 |
| ZrOCl ₂ ·8H ₂ O | 322.25 |
| ZrP ₂ O ₇ | 265.16 |
| Zr(SO ₄) ₂ | 283.34 |
| Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O | 355.40 |
| ZrSiO ₄ | 183.30 |

Çizelge - E 2 : Çözünürlük çarpımları

| Bileşik | K_a | pK_a |
|--------------------------------|------------------------|--------|
| $Ac(C_2O_4)_3$ | 2×10^{-24} | 23.7 |
| $Ac(OH)_3$ | 1×10^{-15} | 15 |
| Ag_3AsO_3 | 1×10^{-17} | 17 |
| Ag_3AsO_4 | 1×10^{-22} | 22 |
| $AgBO_2$ | 4×10^{-1} | 0.4 |
| $AgBr$ | 5.3×10^{-13} | 12.28 |
| $AgBrO_3$ | 5.5×10^{-5} | 4.26 |
| $AgC_2H_3O_2$ | 4×10^{-3} | 2.4 |
| $AgCN$ | 1.4×10^{-10} | 15.84 |
| Ag_2CO_3 | 8.2×10^{-12} | 11.09 |
| $Ag_2C_2O_4$ | 3.5×10^{-11} | 10.46 |
| $AgCl$ | 1.78×10^{-10} | 9.75 |
| $AgClO_2$ | 2×10^{-4} | 3.7 |
| $AgClO_3$ | 5.0×10^{-2} | 1.3 |
| Ag_2CrO_4 | 1.1×10^{-12} | 11.95 |
| $Ag_2Cr_2O_7$ | 1×10^{-10} | 10 |
| $Ag_3Fe(CN)_6$ | 1×10^{-22} | 22 |
| $Ag_3Fe(CN)_6$ | 1.5×10^{-41} | 40.82 |
| $Ag_2HVO_4(2Ag^+, HVO_4^{2-})$ | 2×10^{-14} | 13.7 |
| AgI | 8.3×10^{-17} | 16.08 |
| $AgIO_3$ | 3.0×10^{-8} | 7.52 |
| $AgMnO_4$ | 1.6×10^{-3} | 2.79 |
| Ag_2MoO_4 | 2.8×10^{-12} | 11.55 |
| AgN_3 | 2.9×10^{-9} | 8.54 |
| $AgNO_2$ | 1.6×10^{-4} | 3.80 |
| $Ag_2O(Ag^+, OH^-)$ | 1.6×10^{-8} | 7.80 |
| $AgOCN$ | 2.3×10^{-7} | 6.64 |
| $Ag_2PO_3F(2Ag^+, PO_3F^{2-})$ | 8.9×10^{-4} | 3.05 |
| Ag_3PO_4 | 1.3×10^{-20} | 19.89 |
| $AgReO_4$ | 7.95×10^{-5} | 4.10 |
| Ag_2S | 6.3×10^{-50} | 49.20 |
| $AgSCN$ | 1.1×10^{-12} | 11.97 |
| Ag_2SO_3 | 1.50×10^{-14} | 13.82 |
| $AgSO_3NH_2(Ag^+, SO_3NH_2^-)$ | 1×10^{-1} | 1 |
| Ag_2SO_4 | 1.6×10^{-5} | 4.80 |
| $AgSeCN$ | 4.0×10^{-16} | 15.40 |
| Ag_2SeO_3 | 9.0×10^{-16} | 15.01 |
| Ag_2SeO_4 | 5.6×10^{-8} | 7.25 |
| $AgVO_3$ | 5×10^{-7} | 6.3 |
| Ag_2WO_4 | 5.5×10^{-12} | 11.26 |
| $AlAsO_4$ | 1.6×10^{-16} | 15.80 |
| $Al(OH)_3(Al^{3+}, 3OH^-)$ | 1×10^{-32} | 32.0 |
| $(AlOH^{2+}, 2OH^-)$ | 1×10^{-23} | 23.0 |
| (H^+, AlO_2^-) | 1.6×10^{-13} | 12.80 |
| $AlPO_4$ | 5.75×10^{-19} | 18.24 |
| $Am(OH)_3$ | 2.7×10^{-20} | 19.57 |
| $Am(OH)_4$ | 1×10^{-56} | 56 |
| $AuBr$ | 5.0×10^{-17} | 16.3 |
| $AuBr_3$ | 4.0×10^{-36} | 35.4 |
| $AuCl$ | 2.0×10^{-13} | 12.7 |

| Bileşik | K_s | pK_s |
|--|------------------------|--------|
| AuCl_3 | 3.2×10^{-25} | 24.5 |
| Au(OH)_3 | 5.5×10^{-46} | 45.26 |
| AuI | 1.6×10^{-23} | 22.8 |
| AuI_3 | 1×10^{-46} | 46 |
| $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ | 7.8×10^{-51} | 50.11 |
| $\text{Ba(BrO}_3)_2$ | 5.5×10^{-6} | 5.26 |
| BaCO_3 | 5.1×10^{-9} | 8.29 |
| BaC_2O_4 | 1.1×10^{-7} | 6.96 |
| BaCrO_4 | 1.2×10^{-10} | 9.93 |
| BaF_2 | 1.1×10^{-6} | 5.98 |
| $\text{Ba}_2\text{Fe(CN)}_6$ | 3×10^{-8} | 7.5 |
| $\text{Ba(IO}_3)_2$ | 1.50×10^{-9} | 8.82 |
| BaMnO_4 | 2.5×10^{-10} | 9.60 |
| BaMoO_4 | 4×10^{-8} | 7.40 |
| $\text{Ba(NO}_3)_2$ | 4.5×10^{-3} | 2.35 |
| Ba(OH)_2 | 5.0×10^{-3} | 2.3 |
| $\text{BaPO}_3\text{F(Ba}^{2+}, \text{PO}_3\text{F}^{2-})$ | 4×10^{-7} | 6.4 |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | 6.03×10^{-39} | 38.22 |
| $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 3×10^{-11} | 10.5 |
| BaPt(CN)_4 | 4×10^{-3} | 2.4 |
| $\text{Ba(ReO}_4)_2$ | 5.25×10^{-2} | 1.28 |
| BaSO_3 | 8.0×10^{-7} | 6.1 |
| BaSO_4 | 1.1×10^{-10} | 9.97 |
| BaS_2O_3 | 1.6×10^{-5} | 4.79 |
| BaSeO_4 | 2.8×10^{-11} | 10.55 |
| BeCO_3 | 1×10^{-3} | 3 |
| BeMoO_4 | 3.2×10^{-2} | 1.50 |
| $\text{Be(OH)}_2(\text{Be}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ | 6.3×10^{-22} | 21.2 |
| $(\text{BeOH}^+, \text{OH}^-)$ | 2×10^{-14} | 13.7 |
| BiAsO_4 | 2.8×10^{-10} | 9.36 |
| BiI_3 | 8.1×10^{-19} | 18.09 |
| $\text{BiOCl(BiO}^+, \text{Cl}^-)$ | 7×10^{-9} | 8.85 |
| $(\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}^{3+} +$ $+ 2\text{OH}^- + \text{Cl}^-)$ | 1.8×10^{-31} | 30.75 |
| $\text{BiOOH(BiO}^+, \text{OH}^-)$ | 4×10^{-10} | 9.4 |
| Bi(OH)_3 | 3.2×10^{-32} | 31.5 |
| BiPO_4 | 1.3×10^{-23} | 22.90 |
| Bi_2S_3 | 1×10^{-97} | 97 |
| $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ | 6.8×10^{-19} | 18.17 |
| $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (tartarat) | 7.7×10^{-7} | 6.11 |
| CaCO_3 | 4.8×10^{-9} | 8.32 |
| CaC_2O_4 | 2.3×10^{-9} | 8.64 |
| CaCrO_4 | 7.1×10^{-4} | 3.15 |
| CaF_2 | 4.0×10^{-11} | 10.40 |
| $\text{CaHPO}_4(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-})$ | 2.7×10^{-7} | 6.57 |
| $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2(\text{Ca}^{2+}, 2\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ | 1×10^{-3} | 3 |
| $\text{Ca(NH}_4)_2\text{Fe(CN)}_6$ | 4×10^{-8} | 7.4 |
| $\text{Ca(IO}_3)_2$ | 7.0×10^{-7} | 6.15 |
| $\text{Ca(OH)}_2(\text{Ca}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ | 5.5×10^{-6} | 5.26 |
| $(\text{CaOH}^+, \text{OH}^-)$ | 1.4×10^{-4} | 3.86 |

| Bileşik | K_s | pK_s |
|---|------------------------|--------|
| $Ca_3(PO_4)_2$ | 2.0×10^{-29} | 28.70 |
| $CaPO_3F(Ca^{2+}, PO_3F^{2-})$ | 4×10^{-8} | 2.4 |
| $Ca_3(PO_4)_3OH$ | 1.6×10^{-58} | 57.8 |
| $CaSO_3$ | 1.3×10^{-8} | 7.89 |
| $CaSO_4$ | 9.1×10^{-6} | 5.04 |
| $CaSeO_3$ | 4.7×10^{-6} | 5.53 |
| $CaSiF_6$ | 8.1×10^{-4} | 3.09 |
| $CaWO_4$ | 9.0×10^{-9} | 8.06 |
| $Cd_3(AsO_4)_2$ | 2.2×10^{-33} | 32.66 |
| $Cd(CN)_2$ | 1.0×10^{-8} | 8.0 |
| $CdCO_3$ | 5.2×10^{-12} | 11.3 |
| CdC_2O_3 | 1.5×10^{-8} | 7.8 |
| $Cd_2Fe(CN)_6$ | 3.2×10^{-17} | 16.49 |
| $Cd(NH_3)_6(BF_4)_2$ | 2×10^{-6} | 5.7 |
| $Cd(OH)_2$ (taze çöktürülmüş) | 2.2×10^{-14} | 13.66 |
| $Cd(OH)_2$ (eskidikten sonra) | 5.9×10^{-16} | 14.23 |
| CdS | 7.9×10^{-27} | 26.10 |
| $CdSeO_3$ | 1.30×10^{-9} | 8.89 |
| $CdWO_4$ | 2×10^{-6} | 5.7 |
| $Ce_2(C_2O_4)_3$ | 2.5×10^{-29} | 28.60 |
| $Ce(IO_3)_3$ | 3.2×10^{-10} | 9.50 |
| $Ce(IO_3)_4$ | 5×10^{-17} | 16.3 |
| $Ce(OH)_3$ | 1.5×10^{-20} | 19.82 |
| $CeO_2(CeO^{2-}, 2OH^-)$ | 1×10^{-24} | 24.0 |
| $CeO_2(Ce^{4+}, 4OH^-)$ | 2.5×10^{-51} | 50.6 |
| $Ce_2(SO_4)_3$ | 2×10^{-2} | 1.7 |
| $Ce_2(SeO_3)_3$ | 3.75×10^{-25} | 24.43 |
| $Co_3(AsO_4)_2$ | 7.6×10^{-29} | 28.12 |
| $CoCO_3$ | 1.4×10^{-13} | 12.84 |
| CoC_2O_4 | 6.3×10^{-8} | 7.2 |
| $Co_2Fe(CN)_6$ | 1.8×10^{-15} | 14.74 |
| $CoHg(SCN)_4[Co^{2+}, Hg(SCN)_4^{2-}]$ | 1.50×10^{-6} | 5.82 |
| $Co(IO_3)_2$ | 1.0×10^{-4} | 4.0 |
| $Co(NH_3)_6(BF_4)_2$ | 4×10^{-6} | 5.4 |
| $Co(NH_3)_6(ReO_4)_3$ | 1.7×10^{-12} | 11.77 |
| $Co(OH)_2$ (mavi) | 6.3×10^{-16} | 14.20 |
| $Co(OH)_2$ (pembe, taze çöktürülmüş) | 2.0×10^{-15} | 14.80 |
| $Co(OH)_2$ (pembe, eskidikten sonra) | 2.0×10^{-16} | 15.70 |
| $Co(OH)_3$ | 4×10^{-45} | 44.4 |
| $CoS \alpha$ | 4.0×10^{-21} | 20.40 |
| $CoS \beta$ | 2.0×10^{-25} | 24.70 |
| $CoSeO_3$ | 1.6×10^{-7} | 6.8 |
| $CrAsO_4$ | 7.8×10^{-21} | 20.11 |
| $Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$ | 6.2×10^{-5} | 4.21 |
| $Cr(NH_3)_6(MnO_4)_3$ | 4.0×10^{-8} | 7.40 |
| $Cr(NH_3)_6(SO_3F)_3$ | 4.3×10^{-4} | 3.9 |

| Bileşik | K_a | pK_a |
|--|------------------------|--------|
| $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{ReO}_4)_3$ | 7.7×10^{-12} | 11.11 |
| $\text{Cr}(\text{OH})_2$ | 1.0×10^{-17} | 17.0 |
| $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{Cr}^{3+}, 3\text{OH}^-)$ | 6.3×10^{-31} | 30.20 |
| $(\text{CrOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ | 6.3×10^{-21} | 20.20 |
| CrPO_4 (menekşec) | 1.0×10^{-17} | 17.00 |
| CrPO_4 (yucşil) | 2.4×10^{-23} | 22.62 |
| $\text{CsAuCl}_4(\text{Cs}^+, \text{AuCl}_4^-)$ | 1×10^{-3} | 3 |
| $\text{CsBF}_4(\text{Cs}^+, \text{BF}_4^-)$ | 2×10^{-5} | 4.7 |
| $\text{CsBH}_4(\text{Cs}^+, \text{BH}_4^-)$ | 2.5×10^{-7} | 6.6 |
| CsBrO_3 | 2×10^{-2} | 1.7 |
| CsClO_3 | 4×10^{-2} | 1.4 |
| CsClO_4 | 4×10^{-3} | 2.4 |
| $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6[3\text{Cs}^+, \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}]$ | 5.8×10^{-16} | 15.24 |
| $\text{CsHgCl}_3(\text{Cs}^+, \text{HgCl}_3^-)$ | 2×10^{-3} | 2.7 |
| CsIO_3 | 1.0×10^{-2} | 2.0 |
| CsIO_4 | 4.4×10^{-3} | 2.36 |
| CsMnO_4 | 9.1×10^{-5} | 4.08 |
| Cs_2PtCl_6 | 3×10^{-8} | 7.44 |
| Cs_2PtF_6 | 2.39×10^{-6} | 5.62 |
| CsReO_4 | 4.0×10^{-4} | 3.40 |
| Cs_2SiF_6 | 1.26×10^{-5} | 4.90 |
| $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6(2\text{Cs}^+, \text{SnCl}_6^{2-})$ | 3.6×10^{-8} | 7.44 |
| $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ | 7.6×10^{-36} | 35.12 |
| CuBr | 5.25×10^{-9} | 8.28 |
| CuCN | 3.2×10^{-20} | 19.49 |
| CuCO_3 | 2.5×10^{-10} | 9.6 |
| CuC_2O_4 | 3×10^{-8} | 7.5 |
| CuCl | 1.2×10^{-6} | 5.92 |
| CuCrO_4 | 3.6×10^{-6} | 5.44 |
| $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 1.3×10^{-16} | 15.89 |
| CuI | 1.1×10^{-12} | 11.96 |
| $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ | 7.4×10^{-8} | 7.13 |
| CuN_3 | 5.0×10^{-9} | 8.3 |
| $\text{Cu}_2\text{O}(2\text{Cu}^+, \text{OH}^-)$ | 1×10^{-14} | 14.0 |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-)$ | 2.2×10^{-20} | 19.66 |
| $(\text{CuOH}^+, \text{OH}^-)$ | 2.2×10^{-13} | 12.66 |
| $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | 1.7×10^{-34} | 33.78 |
| $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 8.3×10^{-16} | 15.08 |
| CuS | 6.3×10^{-36} | 35.20 |
| Cu_2S | 2.5×10^{-46} | 47.60 |
| CuSCN | 4.8×10^{-15} | 14.32 |
| CuSe | 1×10^{-49} | 49 |
| CuSeO_3 | 2.1×10^{-8} | 7.68 |
| CuWO_4 | 1×10^{-5} | 5 |
| FeAsO_4 | 5.8×10^{-21} | 20.24 |
| FeCO_3 | 3.47×10^{-11} | 10.46 |
| FeC_2O_4 | 2×10^{-7} | 6.7 |
| $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ | 3.0×10^{-41} | 40.52 |

| Bileşik | K_s | pK_s |
|--------------------------------------|------------------------|--------|
| $Fe(OH)_2(Fe^{2+}, 2OH^-)$ | 1×10^{-15} | 15.0 |
| $(FeOH^+, OH^-)$ | 5×10^{-10} | 9.3 |
| $Fe(OH)_3(Fe^{3+}, 3OH^-)$ | 3.2×10^{-38} | 37.50 |
| $(FeOH^{2+}, 2OH^-)$ | 2×10^{-26} | 25.70 |
| $[Fe(OH)_2^+, OH^-]$ | 4×10^{-17} | 16.40 |
| $FePO_4$ | 1.30×10^{-22} | 21.89 |
| FeS | 5×10^{-18} | 17.3 |
| $FeS_2(Fe^{2+}, S_2^{2-})$ | 6.3×10^{-31} | 30.2 |
| $FeSe$ | 1×10^{-26} | 26 |
| $Fe_2(SeO_3)_3$ | 2×10^{-31} | 30.7 |
| $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ | 1.5×10^{-34} | 33.82 |
| $Ga(OH)_3$ | 7.1×10^{-36} | 35.15 |
| $GeO_2(Ge^{4+}, 4OH^-)$ | 1×10^{-57} | 57.0 |
| GeS | 3×10^{-35} | 34.5 |
| $HfO(OH)_2(HfO^{2+}, 2OH^-)$ | 4×10^{-26} | 25.4 |
| $Hg_2Br_2(Hg_2^{2+}, 2Br^-)$ | 5.8×10^{-23} | 22.24 |
| $Hg_2CO_3(Hg_2^{2+}, CO_3^{2-})$ | 8.9×10^{-17} | 16.05 |
| $Hg_2C_2O_4(Hg_2^{2+}, C_2O_4^{2-})$ | 1×10^{-13} | 13 |
| $Hg_2Cl_2(Hg_2^{2+}, 2Cl^-)$ | 1.3×10^{-18} | 17.88 |
| $Hg_2CrO_4(Hg_2^{2+}, CrO_4^{2-})$ | 5.0×10^{-9} | 8.70 |
| $Hg_2I_2(Hg_2^{2+}, 2I^-)$ | 4.5×10^{-29} | 28.35 |
| $Hg_2(IO_3)_2(Hg_2^{2+}, 2IO_3^-)$ | 2.45×10^{-14} | 13.71 |
| $Hg_2HPO_4(Hg_2^{2+}, HPO_4^{2-})$ | 4.0×10^{-13} | 12.40 |
| $HgO(Hg^{2+}, 2OH^-)$ | 3.0×10^{-26} | 25.52 |
| $Hg_2O(Hg_2^{2+}, 2OH^-)$ | 1.6×10^{-23} | 22.8 |
| HgS (siyah) | 1.6×10^{-52} | 51.8 |
| HgS (kırmızı) | 4.0×10^{-53} | 52.40 |
| $Hg_2S(Hg_2^{2+}, S^{2-})$ | 1×10^{-47} | 47.0 |
| $Hg_2(SCN)_2(Hg_2^{2+}, 2SCN^-)$ | 3.0×10^{-20} | 19.52 |
| $Hg_2SO_3(Hg_2^{2+}, SO_3^{2-})$ | 1×10^{-27} | 27.0 |
| $Hg_2SO_4(Hg_2^{2+}, SO_4^{2-})$ | 6.8×10^{-7} | 6.17 |
| $HgSe$ | 1×10^{-59} | 59.0 |
| $Hg_2SeO_3(Hg_2^{2+}, SeO_3^{2-})$ | 6.3×10^{-15} | 14.2 |
| $Hg_2WO_4(Hg_2^{2+}, WO_4^{2-})$ | 1.10×10^{-17} | 16.96 |
| $In_4[Fe(CN)_6]_3$ | 1.9×10^{-44} | 43.72 |
| $In(IO_3)_3$ | 3×10^{-3} | 2.5 |
| $In(OH)_3$ | 5×10^{-34} | 33.3 |
| In_2S_3 | 1×10^{-68} | 88 |
| $IrO_2(Ir^{4+}, 4OH^-)$ | 1.6×10^{-72} | 71.8 |
| $Ir_2O_3(2Ir^{3+}, 3OH^-)$ | 2×10^{-46} | 47.7 |
| IrS_2 | 1×10^{-75} | 75 |
| $K_3AlF_6(3K^+, AlF_6^{3-})$ | 1.6×10^{-9} | 8.80 |
| $KBF_4(K^+, BF_4^-)$ | 2×10^{-3} | 2.7 |
| $KBH_4(K^+, BH_4^-)$ | 1.3×10^{-3} | 2.9 |
| $K(C_6H_5)_4B[K^+, (C_6H_5)_4B^-]$ | 2.25×10^{-8} | 7.65 |
| $KClO_4$ | 1.1×10^{-2} | 1.97 |

| Bileşik | K_a | pK_a |
|--|-----------------------|--------|
| $K_3Co(NO_2)_6[3K^+, Co(NO_2)_6^{3-}]$ | 4.3×10^{-10} | 9.37 |
| $K_2NaCo(NO_2)_6[2K^+, Na^+, Co(NO_2)_6^{3-}]$ | 2.2×10^{-11} | 10.66 |
| $K_2GeF_6(2K^+, GeF_6^{2-})$ | 3.0×10^{-5} | 4.52 |
| $K_2HfF_6(2K^+, HfF_6^{2-})$ | 2×10^{-3} | 2.7 |
| $K_2IrCl_6(2K^+, IrCl_6^{2-})$ | 6.8×10^{-5} | 4.17 |
| KIO_4 | 8.3×10^{-4} | 3.08 |
| $K_2PdCl_4(2K^+, PdCl_4^{2-})$ | 1.6×10^{-5} | 4.9 |
| $K_2PtCl_6(2K^+, PtCl_6^{2-})$ | 6.0×10^{-6} | 5.2 |
| $K_2PtCl_4(2K^+, PtCl_4^{2-})$ | 8×10^{-3} | 2.1 |
| $K_2PtCl_6(2K^+, PtCl_6^{2-})$ | 1.1×10^{-5} | 4.96 |
| $K_2PtF_6(2K^+, PtF_6^{2-})$ | 2.9×10^{-5} | 4.54 |
| $KReO_4$ | 1.9×10^{-3} | 2.72 |
| K_2SiF_6 | 8.7×10^{-7} | 6.06 |
| $K_2TiF_6(2K^+, TiF_6^{2-})$ | 5×10^{-4} | 3.3 |
| $K_2ZrF_6(2K^+, ZrF_6^{2-})$ | 5×10^{-4} | 3.3 |
| $La(BrO_3)_3$ | 3×10^{-3} | 2.5 |
| $La_2(C_2O_4)_3$ | 2.5×10^{-27} | 26.60 |
| $La(IO_3)_3$ | 6.2×10^{-12} | 11.21 |
| $La_2(MoO_4)_3$ | 4×10^{-21} | 20.4 |
| $La(OH)_3$ | 2.0×10^{-19} | 18.7 |
| La_2S_3 | 2.0×10^{-13} | 12.70 |
| $La_2(SO_4)_3$ | 3×10^{-5} | 4.5 |
| Li_2CO_3 | 3.98×10^{-3} | 2.40 |
| LiF | 3.8×10^{-3} | 2.42 |
| $LiOH$ | 4×10^{-2} | 1.4 |
| Li_3PO_4 | 3.2×10^{-9} | 8.5 |
| $Mg_3(AsO_4)_2$ | 2.1×10^{-20} | 19.68 |
| $MgCO_3$ | 2.1×10^{-5} | 4.67 |
| MgC_2O_4 | 8.6×10^{-5} | 4.1 |
| MgF_2 | 6.5×10^{-9} | 8.19 |
| $Mg(IO_3)_2$ | 3×10^{-3} | 2.5 |
| $MgK_2Fe(CN)_6$ | 5×10^{-9} | 8.3 |
| $Mg(NH_4)_2Fe(CN)_6$ | 4×10^{-8} | 7.4 |
| $MgNH_4PO_4$ | 2.5×10^{-13} | 12.6 |
| $Mg(OH)_2$ | 6.0×10^{-10} | 9.22 |
| (taze çöktürülmüş) | | |
| $Mg(OH)_2(Mg^{2+}, 2OH^-)$ | 1.8×10^{-11} | 10.74 |
| $(MgOH^+, OH^-)$ | 2.3×10^{-7} | 6.64 |
| (eskidikten sonra) | | |
| $Mg_3(PO_4)_2$ | 1×10^{-13} | 13 |
| $MgSO_3$ | 3×10^{-3} | 2.5 |
| $MgSeO_3$ | 1.30×10^{-5} | 4.89 |
| $Mn_3(AsO_4)_2$ | 1.9×10^{-29} | 28.72 |
| $MnCO_3$ | 1.8×10^{-11} | 10.74 |
| MnC_2O_4 | 5×10^{-6} | 5.3 |
| $Mn_2Fe(CN)_6$ | 7.9×10^{-13} | 12.10 |
| $MnNH_4PO_4$ | 1×10^{-12} | 12 |
| $Mn(OH)_2(Mn^{2+}, 2OH^-)$ | 1.9×10^{-13} | 12.72 |
| $(MnOH^+, OH^-)$ | 1.5×10^{-9} | 8.82 |
| $Mn(OH)_2$ | 1×10^{-36} | 36 |

| Bileşik | K_a | pK_a |
|--|------------------------|--------|
| MnS (ten rengi) | 2.5×10^{-10} | 9.60 |
| MnS (yeşil) | 2.5×10^{-13} | 12.60 |
| MnSeO ₃ | 1.26×10^{-7} | 6.9 |
| Mo(OH) ₄ | 1×10^{-60} | 50.0 |
| (NH ₄) ₃ AlF ₆ (3NH ₄ ⁺ , AlF ₆ ³⁻) | 1.6×10^{-3} | 2.80 |
| (NH ₄) ₃ Co(NO ₂) ₆ [3NH ₄ ⁺ , Co(NO ₂) ₆ ³⁻] | 7.6×10^{-6} | 5.12 |
| (NH ₄) ₂ IrCl ₆ | 3×10^{-6} | 4.5 |
| (NH ₄) ₂ PtCl ₆ | 9×10^{-6} | 5.05 |
| Na ₃ AlF ₆ | 4.1×10^{-10} | 9.39 |
| Na ₂ BeF ₄ | 7×10^{-3} | 2.15 |
| Na ₂ O | 3×10^{-3} | 2.5 |
| NaSb(OH) ₆ [Na ⁺ , Sb(OH) ₆ ⁻] | 4×10^{-4} | 7.4 |
| Na ₂ SiF ₆ | 2.8×10^{-4} | 3.56 |
| Ni ₃ (AsO ₄) ₂ | 3.1×10^{-26} | 25.51 |
| Ni(CN) ₂ | 3×10^{-23} | 22.5 |
| NiCO ₃ | 1.3×10^{-7} | 6.87 |
| NiC ₂ O ₄ | 4×10^{-10} | 9.4 |
| Ni(ClO ₃) ₂ | 1×10^{-4} | 4 |
| Ni ₂ Fe(CN) ₆ | 1.3×10^{-15} | 14.89 |
| Ni(IO ₃) ₂ | 1.40×10^{-8} | 7.85 |
| Ni(NH ₃) ₆ (BF ₄) ₂ | 1×10^{-8} | 6 |
| Ni(NH ₃) ₆ (ReO ₄) ₂ | 5.1×10^{-4} | 3.29 |
| Ni(OH) ₂ (taze çöktürülmüş) | 2.0×10^{-15} | 14.70 |
| Ni(OH) ₂ (sakaldikten sonra) | 6.3×10^{-18} | 17.20 |
| Ni ₂ P ₂ O ₇ | 1.7×10^{-13} | 12.77 |
| NiS α | 3.2×10^{-19} | 18.50 |
| NiS β | 1×10^{-24} | 24.0 |
| NiS γ | 2.0×10^{-26} | 25.70 |
| NiSeO ₃ | 1.0×10^{-6} | 5.0 |
| Pb ₃ (AsO ₄) ₂ | 4.1×10^{-36} | 35.39 |
| PbBr ₂ | 9.1×10^{-6} | 5.04 |
| Pb(BrO ₃) ₂ | 7.99×10^{-6} | 5.10 |
| PbCO ₃ | 7.49×10^{-14} | 13.13 |
| PbC ₂ O ₄ | 4.8×10^{-10} | 9.32 |
| PbCl ₂ | 1.6×10^{-5} | 4.79 |
| PbClF | 2.8×10^{-9} | 8.55 |
| PbCrO ₄ | 1.8×10^{-14} | 13.75 |
| PbF ₂ | 2.7×10^{-8} | 7.57 |
| Pb ₂ Fe(CN) ₆ | 3.5×10^{-15} | 14.46 |
| PbI ₂ | 1.1×10^{-9} | 8.98 |
| Pb(IO ₃) ₂ | 2.6×10^{-13} | 12.58 |
| PbMoO ₄ | 4.0×10^{-6} | 5.4 |
| Pb(N ₃) ₂ | 2.6×10^{-9} | 8.59 |
| Pb(OH) ₂ (Pb ²⁺ , 2OH ⁻) | 1.1×10^{-20} | 19.96 |
| (PbOH ⁺ , OH ⁻) | 8.7×10^{-14} | 13.06 |
| PbOHBr | 2×10^{-15} | 14.7 |

| Bileşik | K_a | pK_a |
|---|------------------------|--------|
| PbOHCl | 2×10^{-14} | 13.7 |
| PbO ₂ (Pb ⁴⁺ , 4OH ⁻) | 3.0×10^{-66} | 65.5 |
| Pb ₃ O ₄ (2Pb ²⁺ , PbO ₄ ⁻) | 5.3×10^{-51} | 50.28 |
| Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 7.9×10^{-43} | 42.10 |
| Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl | 7.5×10^{-80} | 79.12 |
| PbPO ₃ F | 1×10^{-7} | 7.0 |
| PbS | 2.5×10^{-27} | 26.60 |
| Pb(SCN) ₂ | 2.0×10^{-5} | 4.70 |
| PbSO ₄ | 1.6×10^{-8} | 7.80 |
| PbS ₂ O ₃ | 4.0×10^{-7} | 6.40 |
| PbSe | 1×10^{-38} | 38 |
| PbSeO ₃ | 3×10^{-12} | 11.5 |
| PbSeO ₄ | 1.45×10^{-7} | 6.84 |
| PbWO ₄ | 4.5×10^{-7} | 6.35 |
| Pb(OH) ₄ | 6.5×10^{-71} | 70.2 |
| PtBr ₄ | 3×10^{-41} | 40.5 |
| PtCl ₄ | 8.0×10^{-29} | 28.1 |
| Pt(OH) ₂ | 1×10^{-35} | 5 |
| PtO ₂ (Pt ⁴⁺ , 4OH ⁻) | 1.6×10^{-72} | 71.8 |
| PtS | 8×10^{-73} | 72.1 |
| RbBF ₄ | 1×10^{-3} | 3.0 |
| RbBH ₄ | 2.5×10^{-4} | 3.6 |
| RbBrO ₃ | 2×10^{-2} | 1.7 |
| RbClO ₃ | 2.5×10^{-3} | 2.60 |
| Rb ₃ Co(NO ₂) ₆ [3Rb ⁺ , Co(NO ₂) ₆ ³⁻] | 1.48×10^{-16} | 14.83 |
| RbIO ₄ | 5.5×10^{-4} | 3.26 |
| RbMnO ₄ | 2.9×10^{-3} | 2.54 |
| Rb ₂ PtCl ₆ (2Rb ⁺ , PtCl ₆ ²⁻) | 9×10^{-8} | 7.2 |
| Rb ₂ PtF ₆ (2Rb ⁺ , PtF ₆ ²⁻) | 7.63×10^{-7} | 6.12 |
| RbReO ₄ | 9.6×10^{-4} | 3.02 |
| Rb ₂ SiF ₆ | 5×10^{-7} | 6.3 |
| Rb ₂ TiF ₆ | 5.5×10^{-6} | 4.26 |
| Sb ₂ O ₃ (Sb ³⁺ , 3OH ⁻) | 4×10^{-42} | 41.4 |
| (SbO ⁺ , OH ⁻) | 7.9×10^{-18} | 17.1 |
| Sb ₂ S ₃ | 1.6×10^{-93} | 92.8 |
| SnI ₂ | 1.0×10^{-4} | 4.0 |
| Sn(OH) ₂ (Sn ²⁺ , 2OH ⁻) | 6.3×10^{-27} | 26.20 |
| (SnOH ⁺ , OH ⁻) | 4.6×10^{-16} | 14.34 |
| Sn(OH) ₄ | 1×10^{-57} | 57 |
| SnS | 1×10^{-25} | 25.0 |
| Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | 1.3×10^{-18} | 17.79 |
| SrCO ₃ | 1.1×10^{-10} | 9.96 |
| SrC ₂ O ₄ | 5.6×10^{-8} | 7.25 |
| SrCrO ₄ | 3.6×10^{-5} | 4.44 |
| SrF ₂ | 2.5×10^{-9} | 8.61 |
| Sr(IO ₃) ₂ | 3.3×10^{-7} | 6.48 |
| SrMoO ₄ | 2×10^{-7} | 6.7 |
| Sr(OH) ₂ | 3.2×10^{-4} | 3.50 |
| Sr ₃ (PO ₄) ₂ | 1×10^{-31} | 31 |

| Bileşik | K_s | pK_s |
|---|------------------------|--------|
| SrPO ₃ F | 3×10^{-3} | 2.5 |
| SrSO ₃ | 4×10^{-6} | 7.4 |
| SrSO ₄ | 3.2×10^{-7} | 6.49 |
| SrSeO ₃ | 8.5×10^{-7} | 6.07 |
| SrSiF ₆ | 1.5×10^{-2} | 1.82 |
| SrWO ₄ | 2.2×10^{-10} | 9.77 |
| Th(C ₂ O ₄) ₂ | 2.0×10^{-5} | 4.70 |
| Th(IO ₃) ₄ | 2.5×10^{-15} | 14.6 |
| Th(OH) ₄ | 3.2×10^{-45} | 44.5 |
| Th ₃ (PO ₄) ₄ | 2.57×10^{-79} | 78.59 |
| Th(SO ₄) ₂ | 4×10^{-3} | 2.4 |
| TiO(OH) ₂ (TiO ²⁺ , 2OH ⁻) | 1×10^{-29} | 29 |
| TlBr | 3.89×10^{-6} | 5.41 |
| TlBrO ₃ | 3.89×10^{-4} | 3.41 |
| Tl ₂ CO ₃ | 4×10^{-3} | 2.4 |
| TlCl | 1.7×10^{-4} | 3.76 |
| TlClO ₄ | 4×10^{-2} | 1.4 |
| Tl ₃ Co(NO ₂) ₆ [3Ti ⁺ , Co(NO ₂) ₃ ²⁻] | 1.0×10^{-16} | 16.00 |
| Tl ₂ CrO ₄ | 9.8×10^{-13} | 12.01 |
| Tl ₄ Fe(CN) ₆ | 5×10^{-10} | 9.3 |
| TlI | 6.5×10^{-8} | 7.19 |
| TlIO ₃ | 3.1×10^{-6} | 5.51 |
| Tl(OH) ₃ | 6.3×10^{-46} | 45.20 |
| Tl ₃ PO ₄ | 6.7×10^{-8} | 7.18 |
| Tl ₂ PtCl ₆ | 4×10^{-12} | 11.4 |
| TlReO ₄ | 1.2×10^{-5} | 4.92 |
| Tl ₂ S | 5.0×10^{-21} | 20.30 |
| TlSCN | 1.7×10^{-4} | 3.77 |
| Tl ₂ SO ₃ | 6.3×10^{-4} | 3.2 |
| Tl ₂ SO ₄ | 4×10^{-3} | 2.4 |
| Tl ₂ S ₂ O ₃ | 2.0×10^{-7} | 6.70 |
| TlVO ₃ | 1×10^{-5} | 5 |
| Tl ₄ V ₂ O ₇ | 1×10^{-11} | 11 |
| UO ₂ C ₂ O ₄ | 4×10^{-4} | 3.4 |
| (UO ₂) ₂ Fe(CN) ₆ | 7.0×10^{-14} | 13.15 |
| UO ₂ HA ₅ O ₄ (UO ₂ ²⁺ , HA ₅ O ₄ ⁻) | 3.2×10^{-11} | 10.50 |
| UO ₂ HPO ₄ (UO ₂ ²⁺ , HPO ₄ ²⁻) | 2.14×10^{-11} | 10.67 |
| UO ₂ (IO ₃) ₂ | 3×10^{-8} | 7.5 |
| UO ₂ KA ₅ O ₄ | 2.5×10^{-23} | 22.60 |
| UO ₂ KPO ₄ | 7.8×10^{-24} | 23.11 |
| UO ₂ NH ₄ AsO ₄ | 1.7×10^{-24} | 23.77 |
| UO ₂ NH ₄ PO ₄ | 4.4×10^{-27} | 26.36 |
| UO ₂ NaAsO ₄ | 1.3×10^{-22} | 21.87 |
| U(OH) ₃ | 1×10^{-19} | 19.0 |
| U(OH) ₄ | 1×10^{-45} | 45.0 |
| UO ₂ (OH) ₂ (UO ₂ ²⁺ , 2OH ⁻) | 1×10^{-22} | 22.0 |
| VO(OH) ₂ | 7.4×10^{-23} | 22.13 |
| V ₂ O ₅ (VO ₂ ⁺ , OH ⁻) | 1.6×10^{-15} | 14.8 |
| (VO) ₃ (PO ₄) ₂ | 8×10^{-25} | 24.1 |

| Bileşik | K_a | pK_a |
|---|------------------------|--------|
| $Zn_3(AsO_4)_2$ | 1.07×10^{-27} | 26.97 |
| $Zn(CN)_2$ | 2.6×10^{-13} | 12.59 |
| $ZnCO_3$ | 1.45×10^{-11} | 10.84 |
| ZnC_2O_4 | 1.5×10^{-9} | 8.8 |
| $Zn_5Fe(CN)_6$ | 4.1×10^{-16} | 15.39 |
| $ZnHg(SCN)_4 [Zn^{2+}, Hg(SCN)_4^{2-}]$ | 2.2×10^{-7} | 6.66 |
| $Zn(IO_3)_2$ | 2.0×10^{-8} | 7.7 |
| $Zn(OH)_2 (Zn^{2+}, 2OH^-)$ | 7.1×10^{-16} | 17.15 |
| $(ZnOH^+, OH^-)$ | 1.8×10^{-13} | 12.75 |
| $Zn_3(PO_4)_2$ | 9.1×10^{-33} | 32.04 |
| $ZnS \alpha$ (salerit) | 1.6×10^{-21} | 23.80 |
| $ZnS \beta$ (würst) | 2.5×10^{-22} | 21.60 |
| $ZnSe$ | 1×10^{-31} | 31 |
| $ZnSeO_3$ | 2.57×10^{-7} | 6.59 |
| $ZrO(OH)_2$ | 2×10^{-24} | 23.7 |
| $Zr(OH)_4 (Zr^{4+}, 4OH^-)$ | 1.1×10^{-54} | 53.96 |
| $[Zr(OH)_2^{2+}, 2OH^-]$ | 3.2×10^{-26} | 25.50 |
| $Zr_3(PO_4)_4$ | 1×10^{-132} | 132 |

Çizelge - E 3 : Standart redoks gerilimleri

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Ag | Ag^{2+} | +e | Ag^+ | +2.00 |
| | Ag^+ | +e | $Ag \downarrow$ | +0.7994 |
| | $AgBr \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + Br^-$ | +0.071 |
| | $AgBrO_3 \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + BrO_3^-$ | +0.55 |
| | $Ag_2C_2H_3O_2 \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + C_2H_3O_2^-$ | +0.64 |
| | $AgCN \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + CN^-$ | -0.04 |
| | $Ag(CN)_2^-$ | +e | $Ag \downarrow + 2CN^-$ | -0.29 |
| | $Ag(CN)_3^{2-}$ | +e | $Ag \downarrow + 3CN^-$ | -0.51 |
| | $AgCNO \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + CNO^-$ | +0.41 |
| | $Ag_2CO_3 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + CO_3^{2-}$ | +0.46 |
| | $Ag_2C_2O_4 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + C_2O_4^{2-}$ | +0.472 |
| | $AgCl \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + Cl^-$ | +0.224 |
| | $Ag_2CrO_4 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + CrO_4^{2-}$ | +0.447 |
| | $Ag_3Fe(CN)_6 \downarrow$ | +4e | $4Ag \downarrow + Fe(CN)_6^{4-}$ | +0.194 |
| | $AgI \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + I^-$ | -0.152 |
| | $AgIO_3 \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + IO_3^-$ | +0.35 |
| | $Ag_2MoO_4 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + MoO_4^{2-}$ | +0.49 |
| | $Ag(NH_3)_2^+$ | +e | $Ag \downarrow + 2NH_3$ | +0.373 |
| | $AgNO_2 \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + NO_2^-$ | +0.59 |
| | $AgN_3 \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + N_3^-$ | +0.293 |
| | $2AgO \downarrow + H_2O$ | +2e | $Ag_2O \downarrow + 2OH^-$ | +0.60 |
| | $AgO^+ + 2H^+$ | +e | $Ag^{2+} + H_2O$ | ~+2.1 |
| | $Ag_2O \downarrow + H_2O$ | +2e | $2Ag \downarrow + 2OH^-$ | +0.344 |
| | $Ag_2O_3 \downarrow + H_2O$ | +2e | $2AgO \downarrow + 2OH^-$ | +0.74 |
| | $Ag_2S \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + S^{2-}$ | -0.71 |
| | $AgSCN \downarrow$ | +e | $Ag \downarrow + SCN^-$ | +0.09 |
| | $Ag(SO_3)_2^-$ | +e | $Ag \downarrow + 2SO_3^{2-}$ | +0.43 |
| | $Ag(S_2O_3)_3^{3-}$ | +e | $Ag \downarrow + 2S_2O_3^{2-}$ | +0.01 |
| $Ag_2SO_4 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + SO_4^{2-}$ | +0.653 | |
| $Ag_2WO_4 \downarrow$ | +2e | $2Ag \downarrow + WO_4^{2-}$ | +0.53 | |
| Al | Al^{3+} | +3e | $Al \downarrow$ | -1.66 |
| | $AlO_2^- + 2H_2O$ | +3e | $Al \downarrow + 4OH^-$ | -2.35 |
| | $Al(OH)_3 \downarrow$ | +3e | $Al \downarrow + 3OH^-$ | -2.31 |
| | AlF_6^{3-} | +3e | $Al \downarrow + 6F^-$ | -2.07 |
| As | $As \downarrow + 3H^+$ | +3e | $AsH_3 \uparrow$ | -0.60 |
| | $As \downarrow + 3H_2O$ | +3e | $AsH_3 \uparrow + 3OH^-$ | -1.37 |
| | $HAsO_2 + 3H^+$ | +3e | $As \downarrow + 2H_2O$ | +0.247 |
| | $H_3AsO_4 + 2H^+$ | +2e | $HAsO_2 + 2H_2O$ | +0.56 |
| | $AsO_2^- + 2H_2O$ | +3e | $As \downarrow + 4OH^-$ | -0.68 |
| | $AsO_4^{3-} + 2H_2O$ | +2e | $AsO_2^- + 4OH^-$ | -0.71 |
| Au | Au^{3+} | +2e | Au^+ | +1.41 |
| | Au^{3+} | +3e | $Au \downarrow$ | +1.50 |
| | Au^+ | +e | $Au \downarrow$ | +1.68 |
| | $AuBr_2^-$ | +e | $Au \downarrow + 2Br^-$ | +0.96 |
| | $AuBr_4^-$ | +2e | $AuBr_2^- + 2Br^-$ | +0.82 |
| | $AuBr_4^-$ | +3e | $Au \downarrow + 4Br^-$ | +0.87 |
| | $Au(CN)_2^-$ | +e | $Au \downarrow + 2CN^-$ | -0.61 |
| | $AuCl_2^-$ | +e | $Au \downarrow + 2Cl^-$ | +1.11 |
| | $AuCl_4^-$ | +2e | $AuCl_2^- + 2Cl^-$ | +0.93 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|---------|--|---|--|---|
| | AuCl ₄ ⁻ H ₂ AuO ₃ + H ₂ O Au(SCN) ₂ ⁻ Au(SCN) ₄ ⁻ Au(SCN) ₄ ⁻ | +3e +3e +e +2e +3e | Au↓ + 4Cl ⁻ Au↓ + 4OH ⁻ Au↓ + 2SCN ⁻ Au(SCN) ₂ + 2SCN ⁻ Au↓ + 4SCN ⁻ | +0.99 +0.7 +0.69 +0.64 +0.66 |
| B | H ₃ BO ₃ + 3H ⁺ H ₂ BO ₃ ⁻ + H ₂ O BF ₄ ⁻ | +3e +3e +3e | B↓ + 3H ₂ O B↓ + 4OH ⁻ B↓ + 4F ⁻ | -0.87 -1.79 -1.04 |
| Ba | Ba ²⁺ | +2e | Ba↓ | -2.90 |
| Be | Be ²⁺ Be ₂ O ₃ ⁻ + 3H ₂ O | +2e +4e | Be↓ 2Be↓ + 6OH ⁻ | -1.85 -2.62 |
| Bi | BiO ⁺ + 2H ⁺ Bi↓ + 3H ⁺ NaBiO ₃ ↓ + 4H ⁺ BiCl ₄ ⁻ Bi ₂ O ₄ ↓ + 4H ⁺ Bi ₂ O ₄ ↓ + H ₂ O Bi ₂ O ₃ ↓ + 3H ₂ O BiOCl↓ + 2H ⁺ | +3e +3e +2e +3e +2e +2e +6e +3e | Bi↓ + H ₂ O BiH ₃ ↑ BiO ⁺ + Na ⁺ + 2H ₂ O Bi↓ + 4Cl ⁻ 2BiO ⁺ + 2H ₂ O Bi ₂ O ₃ ↓ + 2OH ⁻ 2Bi↓ + 6OH ⁻ Bi↓ + H ₂ O + Cl ⁻ | +0.32 <-0.8 >+1.8 +0.16 +1.59 +0.56 -0.46 +0.16 |
| Br | Br ₂ Br ₃ ⁻ 2HBrO + 2H ⁺ 2BrO ⁻ + 2H ₂ O HBrO + H ⁺ BrO ⁻ + H ₂ O BrO ₃ ⁻ + 5H ⁺ BrO ₃ ⁻ + 2H ₂ O 2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ 2BrO ₃ ⁻ + 6H ₂ O BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O | +2e +2e +2e +2e +2e +4e +4e +10e +10e +6e +6e | 2Br ⁻ 3Br ⁻ Br ₂ + 2H ₂ O Br ₂ + 4OH ⁻ Br ⁻ + H ₂ O Br ⁻ + 2OH ⁻ HBrO + 2H ₂ O BrO ⁻ + 4OH ⁻ Br ₂ + 6H ₂ O Br ₂ + 12OH ⁻ Br ⁻ + 3H ₂ O Br ⁻ + 6OH ⁻ | +1.087 +1.05 +1.6 +0.45 +1.34 +0.76 +1.45 +0.54 +1.52 +0.50 +1.45 +0.61 |
| C | CH ₃ OH + 2H ⁺ C ₂ H ₅ OH + 2H ⁺ C ₆ H ₄ O ₂ + 2H ⁺ (quinone) (CN) ₂ ↑ + 2H ⁺ 2HCNO + 2H ⁺ HCNO + 2H ⁺ CNO ⁻ + H ₂ O HCHO + 2H ⁺ CH ₃ CHO + 2H ⁺ HCOOH + 2H ⁺ CH ₃ COOH + 2H ⁺ HCOO ⁻ + 2H ₂ O CO ₂ ↑ + 2H ⁺ | +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e +2e | CH ₄ ↑ + H ₂ O C ₂ H ₆ ↑ + H ₂ O C ₆ H ₄ (OH) ₂ (hydroquinone) 2HCN 2H ₂ O + (CN) ₂ ↑ HCN + H ₂ O CN ⁻ + 2OH ⁻ CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH HCHO CH ₃ CHO HCHO + 3OH ⁻ CO↑ + H ₂ O | +0.59 +0.46 +0.6994 +0.37 +0.33 +0.35 -0.97 +0.19 +0.19 -0.01 -0.12 -1.07 -0.12 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|---------|--|------|--|-----------|
| | CO ₂ ↑ + N ₂ + 6H ⁺ | +6e | CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O | +0.1 |
| | CO ₂ ↑ + 2H ⁺ | +2e | HCOOH | -0.20 |
| | 2CO ₂ ↑ + 2H ⁺ | +2e | H ₂ C ₂ O ₄ | -0.49 |
| Ca | Ca ²⁺ | +2e | Ca ↓ | -2.87 |
| | Ca(OH) ₂ ↓ | +2e | Ca ↓ + 2OH ⁻ | -3.03 |
| Cd | Cd ²⁺ | +2e | Cd ↓ | -0.402 |
| | CdCO ₃ ↓ | +2e | Cd ↓ + CO ₃ ²⁻ | -0.74 |
| | Cd(CN) ₄ ²⁻ | +2e | Cd ↓ + 4CN ⁻ | -1.09 |
| | Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ | +2e | Cd ↓ + 4NH ₃ | -0.61 |
| | Cd(OH) ₂ ↓ | +2e | Cd ↓ + 2OH ⁻ | -0.81 |
| | CdS ↓ | +2e | Cd ↓ + S ²⁻ | -1.17 |
| Ce | Ce ³⁺ | +3e | Ce ↓ | -2.33 |
| | Ce(ClO ₄) ₂ ²⁻ | +e | Ce ³⁺ + 6ClO ₄ ⁻ | +1.70 |
| | Ce(NO ₃) ₂ ²⁻ | +e | Ce ³⁺ + 6NO ₃ ⁻ | +1.60 |
| | Ce(SO ₄) ₂ ²⁻ | +e | Ce ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻ | +1.44 |
| Cl | Cl ₂ ↑ | +2e | 2Cl ⁻ | +1.359 |
| | 2HOCl + 2H ⁺ | +2e | Cl ₂ ↑ + H ₂ O | +1.63 |
| | 2ClO ⁻ + 2H ₂ O | +2e | Cl ₂ ↑ + 4OH ⁻ | +0.40 |
| | HClO + H ⁺ | +2e | Cl ⁻ + H ₂ O | +1.50 |
| | ClO ⁻ + H ₂ O | +2e | Cl ⁻ + 2OH ⁻ | +0.88 |
| | HClO ₂ + 2H ⁺ | +2e | HClO + H ₂ O | +1.64 |
| | 2HClO ₂ + 6H ⁺ | +6e | Cl ₂ ↑ + 4H ₂ O | +1.63 |
| | HClO ₂ + 3H ⁺ | +4e | Cl ⁻ + 2H ₂ O | +1.56 |
| | ClO ₂ ⁻ + H ₂ O | +2e | ClO ⁻ + 2OH ⁻ | +0.66 |
| | ClO ₂ ⁻ + 2H ₂ O | +4e | Cl ⁻ + 4OH ⁻ | +0.77 |
| | ClO ₃ ⁻ + 3H ⁺ | +2e | HClO ₂ + H ₂ O | +1.21 |
| | ClO ₃ ⁻ + H ₂ O | +2e | ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻ | +0.33 |
| | ClO ₃ ⁻ + 2H ⁺ | +e | ClO ₂ ↑ + H ₂ O | +1.15 |
| | ClO ₂ ↑ + H ⁺ | +e | HClO ₂ | +1.27 |
| | ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ | +6e | Cl ⁻ + 3H ₂ O | +1.45 |
| | 2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺ | +10e | Cl ₂ ↑ + 6H ₂ O | +1.47 |
| | ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O | +6e | Cl ⁻ + 6OH ⁻ | +0.63 |
| | ClO ₂ ↑ + 4H ⁺ | +5e | Cl ⁻ + 2H ₂ O | +1.50 |
| | ClO ₂ ↑ + 2H ₂ O | +5e | Cl ⁻ + 4OH ⁻ | +0.85 |
| | ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ | +2e | ClO ₃ ⁻ + H ₂ O | +1.19 |
| | ClO ₄ ⁻ + H ₂ O | +2e | ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻ | +0.36 |
| | 2ClO ₄ ⁻ + 16H ⁺ | +14e | Cl ₂ ↑ + 8H ₂ O | +1.39 |
| | ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ | +8e | Cl ⁻ + 4H ₂ O | +1.38 |
| | ClO ₄ ⁻ + 4H ₂ O | +8e | Cl ⁻ + 8OH ⁻ | +0.56 |
| Co | Co ³⁺ | +e | Co ²⁺ | +1.84 |
| | Co ³⁺ | +3e | Co ↓ | +0.33 |
| | Co ²⁺ | +2e | Co ↓ | -0.28 |
| | CoCO ₃ ↓ | +2e | Co ↓ + CO ₃ ²⁻ | -0.64 |
| | Co(NH ₃) ₆ ³⁺ | +e | Co(NH ₃) ₆ ²⁺ | +0.1 |
| | Co(NH ₃) ₆ ²⁺ | +2e | Co ↓ + 6NH ₃ | -0.42 |
| | Co(OH) ₂ ↓ | +2e | Co ↓ + 2OH ⁻ | -0.73 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|---------|---------------------------------|------|-----------------------------------|--------------|
| Ga | Ga^{3+} | +3e | $Ga \downarrow$ | -0.56 |
| | $H_2GaO_3 \downarrow + H_2O$ | +3e | $Ga \downarrow + 4OH^-$ | -1.22 |
| Ge | $Ge \downarrow + 4H^+$ | +4e | $GeH_4 \uparrow$ | < -0.3 |
| | Ge^{2+} | +2e | $Ge \downarrow$ | 0.0 |
| | $GeO \downarrow + 2H^+$ | +2e | $Ge \downarrow + H_2O$ | -0.29 |
| | $GeO_2 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $Ge \downarrow + 2H_2O$ | -0.15 |
| | $H_2GeO_3 + 4H^+$ | +4e | $Ge \downarrow + 3H_2O$ | -0.13 |
| | $GeO_2 \downarrow + 2H^+$ | +2e | $GeO \downarrow$ (brown) + H_2O | -0.12 |
| | $H_2GeO_3 \downarrow + 2H_2O$ | +4e | $Ge \downarrow + 5OH^-$ | -1.0 |
| H | $2H^+$ | +2e | $H_2 \uparrow$ | ± 0.0000 |
| | $2H^+(10^{-7}M)$ | +2e | $H_2 \uparrow$ | -0.414 |
| | $H_2 \uparrow$ | +2e | $2H^+$ | -2.25 |
| | $2H_2O$ | +2e | $H_2 \uparrow + 2OH^-$ | -0.828 |
| | $H_2O_2 + 2H^+$ | +2e | $2H_2O$ | +1.77 |
| | $HO_2^- + H_2O$ | +2e | $3OH^-$ | +0.88 |
| Hf | $HfO^{2+} + 2H^+$ | +4e | $Hf \downarrow + H_2O$ | -1.70 |
| | $HfO_2 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $Hf \downarrow + 2H_2O$ | -1.57 |
| | $HfO(OH)_2 \downarrow + H_2O$ | +4e | $Hf \downarrow + 4OH^-$ | -2.50 |
| Hg | $2Hg^{2+}$ | +2e | Hg_2^{2+} | +0.907 |
| | Hg^{2+} | +2e | $Hg \downarrow$ | +0.850 |
| | Hg_2^{2+} | +2e | $Hg \downarrow$ | +0.792 |
| | $Hg_2Br_2 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + 2Br^-$ | +0.1392 |
| | $Hg(CN)_4^{2-} \downarrow$ | +2e | $Hg \downarrow + 4CN^-$ | -0.37 |
| | $Hg_2(CH_3COO)_2 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + 2CH_3COO^-$ | +0.510 |
| | $Hg_2C_2O_4 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + C_2O_4^{2-}$ | +0.415 |
| | $Hg_2Cl_2 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + 2Cl^-$ | +0.2680 |
| | $Hg_2I_2 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + 2I^-$ | -0.040 |
| | $Hg_2(IO_3)_2 \downarrow$ | +2e | $2Hg \downarrow + 2IO_3^-$ | +0.394 |
| | $HgO \downarrow$ (red) + H_2O | +2e | $Hg \downarrow + 2OH^-$ | +0.098 |
| | $HgS \downarrow$ (black) | +2e | $Hg \downarrow + S^{2-}$ | -0.67 |
| | $HgS \downarrow$ (red) | +2e | $Hg \downarrow + S^{2-}$ | -0.70 |
| | $Hg_2SO_4 \downarrow$ | +2e | $Hg \downarrow + SO_4^{2-}$ | +0.614 |
| I | $I_2 \downarrow$ | +2e | $2I^-$ | +0.536 |
| | I_2 | +2e | $2I^-$ | +0.621 |
| | I_2^- | +2e | $3I^-$ | +0.545 |
| | $2I\text{Br}$ | +2e | $I_2 \downarrow + 2Br^-$ | +1.02 |
| | $2I\text{Br}_2$ | +2e | $I_2 \downarrow + 4Br^-$ | +0.87 |
| | $I\text{CN}$ | +2e | $I^- + \text{CN}^-$ | +0.30 |
| | $2I\text{CN} + 2H^+$ | +2e | $I_2 \downarrow + 2HCN$ | +0.63 |
| | $2I\text{Cl}$ | +2e | $I_2 \downarrow + 2Cl^-$ | +1.19 |
| | $2I\text{Cl}_2$ | +2e | $I_2 \downarrow + 4Cl^-$ | +1.06 |
| | $2I\text{Cl}_3$ | +6e | $I_2 \downarrow + 6Cl^-$ | +1.28 |
| | $2HI\text{O} + 2H^+$ | +2e | $I_2 \downarrow + 2H_2O$ | +1.45 |
| | $2IO^- + H_2O$ | +2e | $I_2 \downarrow + 4OH^-$ | +0.45 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|-------------------------------------|--|------------------|---|------------------------|
| I | $\text{HIO} + \text{H}^+$ | +2e | $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ | +0.99 |
| | $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$ | +2e | $\text{I}^- + 2\text{OH}^-$ | +0.49 |
| | $\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+$ | +4e | $\text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.14 |
| | $\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{IO}^- + 4\text{OH}^-$ | +0.14 |
| | $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$ | +10e | $\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1.19 |
| | $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$ | +10e | $\text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ | +0.21 |
| | $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$ | +6e | $\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +1.08 |
| | $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | +6e | $\text{I}^- + 6\text{OH}^-$ | +0.26 |
| | $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$ | +2e | $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | ~+1.6 |
| | $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ | +2e | $\text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$ | ~+0.7 |
| | $\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+$ | +8e | $\text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ | ~+1.24 |
| | $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ | +8e | $\text{I}^- + 9\text{OH}^-$ | ~+0.37 |
| | In | In^{3+} | +3e | $\text{In} \downarrow$ |
| In^{3+} | | +2e | In^+ | -0.40 |
| $\text{In}(\text{OH})_3 \downarrow$ | | +3e | $\text{In} \downarrow + 3\text{OH}^-$ | -1.0 |
| Ir | Ir^{3+} | +3e | $\text{Ir} \downarrow$ | ~+1.15 |
| | IrCl_4^{3-} | +3e | $\text{Ir} \downarrow + 6\text{Cl}^-$ | +0.77 |
| | IrCl_4^{2-} | +e | IrCl_6^{3-} | +1.02 |
| | IrCl_6^{3-} | +4e | $\text{Ir} \downarrow + 6\text{Cl}^-$ | +0.83 |
| | $\text{IrO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{Ir} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.93 |
| | $\text{IrO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{Ir} \downarrow + 4\text{OH}^-$ | +0.1 |
| | $\text{Ir}_2\text{O}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ | +6e | $2\text{Ir} \downarrow + 6\text{OH}^-$ | +0.1 |
| K | K^+ | +e | $\text{K} \downarrow$ | -2.925 |
| La | La^{3+} | +3e | $\text{La} \downarrow$ | -2.52 |
| | $\text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ | +3e | $\text{La} \downarrow + 3\text{OH}^-$ | -2.90 |
| Li | Li^+ | +e | $\text{Li} \downarrow$ | -3.03 |
| Mg | Mg^{2+} | +2e | $\text{Mg} \downarrow$ | -2.37 |
| | $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ | +2e | $\text{Mg} \downarrow + 2\text{OH}^-$ | -2.69 |
| Mn | Mn^{3+} | +e | Mn^{2+} | +1.51 |
| | Mn^{2+} | +2e | $\text{Mn} \downarrow$ | -1.19 |
| | $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ | +e | $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ | -0.244 |
| | $\text{MnCO}_3 \downarrow$ | +2e | $\text{Mn} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$ | -1.48 |
| | $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ | +2e | $\text{Mn} \downarrow + 2\text{OH}^-$ | -1.18 |
| | $\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow$ | +e | $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$ | +0.1 |
| | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ | +2e | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.23 |
| | $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ | +2e | $\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +2.26 |
| | $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +2e | $\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$ | +0.6 |
| | MnO_4^- | +e | MnO_4^{2-} | +0.56 |
| | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$ | +3e | $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.69 |
| | $\text{MnO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | +3e | $\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$ | +0.60 |
| | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ | +5e | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.51 |

| Ele-ment | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|----------|-------------------------------|------|-------------------------|-----------|
| Mo | Mo^{3+} | +3e | $Mo \downarrow$ | -0.2 |
| | $Mo(CN)_6^{3-}$ | +e | $Mo(CN)_6^{4-}$ | +0.73 |
| | $MoO_4^{2-} + 4H^+$ | +2e | $Mo^{3+} + 2H_2O$ | ~0.0 |
| | MoO_2^{2+} | +e | MoO_2^+ | +0.48 |
| | $H_2MoO_4 + 6H^+$ | +6e | $Mo \downarrow + 4H_2O$ | 0.0 |
| | $MoO_4^{2-} + 4H_2O$ | +6e | $Mo \downarrow + 8OH^-$ | -1.05 |
| N | $HN_3 + 11H^+$ | +8e | $3NH_4^+$ | +0.69 |
| | $N_3^- + 7H_2O$ | +6e | $N_2H_4 + NH_3 + 7OH^-$ | -0.62 |
| | $3N_2 \uparrow + 2H^+$ | +2e | $2HN_3$ | -3.1 |
| | $3N_2 \uparrow$ | +2e | $2N_3^-$ | -3.4 |
| | $N_2 \uparrow + 2H_2O + 4H^+$ | +2e | $(2NH_2OH)H^+$ | -1.87 |
| | $N_2 \uparrow + 4H_2O$ | +2e | $2NH_2OH + 2OH^-$ | -3.04 |
| | $N_2 \uparrow + 5H^+$ | +4e | $(N_2H_4)H^+$ | -0.23 |
| | $N_2 \uparrow + 4H_2O$ | +4e | $N_2H_4 + 4OH^-$ | -1.16 |
| | $N_2 \uparrow + 8H^+$ | +6e | $2NH_4^+$ | +0.26 |
| | $N_2 \uparrow + 8H_2O$ | +6e | $2NH_4OH + 6OH^-$ | -0.74 |
| | $(N_2H_4)H^+ + 3H^+$ | +2e | $2NH_4^+$ | +1.27 |
| | $N_2H_4 + 4H_2O$ | +2e | $2NH_4OH + 2OH^-$ | +0.1 |
| | $(NH_2OH)H^+ + 2H^+$ | +2e | $NH_4^+ + H_2O$ | +1.35 |
| | $NH_2OH + 2H_2O$ | +2e | $NH_4OH + 2OH^-$ | +0.42 |
| | $H_2N_2O_2 + 2H^+$ | +2e | $N_2 \uparrow + 2H_2O$ | +2.65 |
| | $H_2N_2O_2 + 6H^+$ | +4e | $(2NH_2OH)H^+$ | +0.50 |
| | $2HNO_2 + 4H^+$ | +4e | $H_2N_2O_2 + 2H_2O$ | +0.83 |
| | $HNO_2 + H^+$ | +e | $NO \uparrow + H_2O$ | +0.99 |
| | $NO_2^- + H_2O$ | +e | $NO \uparrow + 2OH^-$ | -0.46 |
| | $2HNO_2 + 4H^+$ | +4e | $N_2O \uparrow + 3H_2O$ | +1.29 |
| | $2HNO_2 + 6H^+$ | +6e | $N_2 \uparrow + 4H_2O$ | +1.44 |
| | $2NO_2^- + 4H_2O$ | +6e | $N_2 \uparrow + 8OH^-$ | +0.41 |
| | $HNO_2 + 7H^+$ | +6e | $NH_4^+ + 2H_2O$ | +0.86 |
| | $NO_2^- + 6H_2O$ | +6e | $NH_4OH + 7OH^-$ | -0.15 |
| | $N_2O \uparrow + 2H^+$ | +2e | $N_2 \uparrow + H_2O$ | +1.77 |
| | $N_2O \uparrow + H_2O$ | +2e | $N_2 \uparrow + 2OH^-$ | +0.94 |
| | $2NO \uparrow + 4H^+$ | +4e | $N_2 \uparrow + 2H_2O$ | +1.68 |
| | $2NO \uparrow + 2H_2O$ | +4e | $N_2 \uparrow + 4OH^-$ | +0.85 |
| | $N_2O_4 \uparrow + 2H^+$ | +2e | $2HNO_2$ | +1.07 |
| | $N_2O_4 \uparrow$ | +2e | $2NO_2^-$ | +0.88 |
| | $N_2O_4 \uparrow + 8H^+$ | +8e | $N_2 \uparrow + 4H_2O$ | +1.35 |
| | $N_2O_4 \uparrow + 4H_2O$ | +8e | $N_2 \uparrow + 8OH^-$ | +0.53 |
| | $NO_2^- + 3H^+$ | +2e | $HNO_2 + H_2O$ | +0.94 |
| | $NO_2^- + H_2O$ | +2e | $NO_2^- + 2OH^-$ | +0.01 |
| | $NO_2^- + 2H^+$ | +e | $NO_2 \uparrow + H_2O$ | +0.80 |
| | $NO_2^- + H_2O$ | +e | $NO_2 \uparrow + 2OH^-$ | -0.86 |
| | $NO_2^- + 4H^+$ | +3e | $NO \uparrow + 2H_2O$ | +0.96 |
| | $NO_2^- + 2H_2O$ | +3e | $NO \uparrow + 4OH^-$ | -0.14 |
| | $2NO_2^- + 12H^+$ | +10e | $N_2 \uparrow + 6H_2O$ | +1.24 |
| | $NO_2^- + 8H^+$ | +6e | $(NH_2OH)H^+ + 2H_2O$ | +0.73 |
| | $2NO_2^- + 17H^+$ | +14e | $(N_2H_4)H^+ + 6H_2O$ | +0.84 |
| | $NO_2^- + 10H^+$ | +8e | $NH_4^+ + 3H_2O$ | +0.87 |
| | $NO_2^- + 7H_2O$ | +8e | $NH_4OH + 9OH^-$ | -0.12 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|---|---|------------------------|--|-----------|
| Na | Na ⁺ | +e | Na↓ | -2.713 |
| Nb | Nb ³⁺ | +3e | Nb↓ | -1.1 |
| | Nb ₂ O ₅ ↓ + 10H ⁺ | +10e | Nb↓ + 5H ₂ O | -0.65 |
| | NbO ³⁺ + 2H ⁺ | +2e | Nb ³⁺ + H ₂ O | -0.34 |
| | NbO(SO ₄) ₂ ⁻ + 2H ⁺ | +2e | Nb ³⁺ + H ₂ O + 2SO ₄ ²⁻ | -0.1 |
| | NbO(SO ₄) ₂ ⁻ + 2H ⁺ | +5e | Nb↓ + H ₂ O + 2SO ₄ ²⁻ | -0.63 |
| Ni | Ni ²⁺ | +2e | Ni↓ | -0.23 |
| | Ni(CN) ₄ ²⁻ | +e | Ni(CN) ₃ ⁻ + CN ⁻ | <-0.4 |
| | NiCO ₃ ↓ | +2e | Ni↓ + CO ₃ ²⁻ | -0.45 |
| | Ni(OH) ₂ ↓ | +2e | Ni↓ + 2OH ⁻ | -0.72 |
| | Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ | +2e | Ni↓ + 6NH ₃ | -0.49 |
| | NiO ₂ ↓ + 4H ⁺ | +2e | Ni ²⁺ + 2H ₂ O | +1.68 |
| | NiO ₂ ↓ + 2H ₂ O | +2e | Ni(OH) ₂ ↓ + 2OH ⁻ | +0.49 |
| | NiO ₂ ²⁻ + 8H ⁺ | +4e | Ni ²⁺ + 4H ₂ O | >+1.8 |
| | NiS α↓ | +2e | Ni + S ²⁻ | +0.76 |
| | NiS γ↓ | +2e | Ni↓ + S ²⁻ | -0.99 |
| O | O ₂ ↑ + 4H ⁺ | +4e | 2H ₂ O | +1.229 |
| | O ₂ ↑ + 4H ⁺ (10 ⁻⁷ M) | +4e | 2H ₂ O | +0.815 |
| | O ₂ ↑ + 2H ₂ O | +4e | 4OH ⁻ | +0.401 |
| | O ₂ ↑ + 2H ⁺ | +2e | H ₂ O ₂ | +0.682 |
| | O ₂ ↑ + H ₂ O | +2e | HO ₂ ⁻ + OH ⁻ | -0.076 |
| | H ₂ O ₂ + 2H ⁺ | +2e | 2H ₂ O | +1.77 |
| | HO ₂ ⁻ + H ₂ O | +2e | 3OH ⁻ | +0.88 |
| | O ₃ ↑ + 2H ⁺ | +2e | O ₂ ↑ + H ₂ O | +2.07 |
| | O ₃ ↑ + H ₂ O | +2e | O ₂ ↑ + 2OH ⁻ | +1.24 |
| | Os | Os ²⁺ | +2e | Os↓ |
| OsCl ₆ ²⁻ | | +e | OsCl ₅ ⁻ | +0.85 |
| OsCl ₆ ³⁻ | | +3e | Os↓ + 6Cl ⁻ | +0.71 |
| OsCl ₆ ³⁻ | | +e | Os ²⁺ + 6Cl ⁻ | +0.4 |
| OsO ₄ ↓ + 6Cl ⁻ + 8H ⁺ | | +4e | OsCl ₆ ²⁻ + 4H ₂ O | +1.0 |
| OsO ₄ ↓ + 8H ⁺ | | +8e | Os↓ + 4H ₂ O | +0.85 |
| HOsO ₅ ⁻ + 4H ₂ O | +8e | Os↓ + 9OH ⁻ | +0.02 | |
| P | P↓ + 3H ⁺ | +3e | PH ₃ ↑ | +0.06 |
| | P↓ + 3H ₂ O | +3e | PH ₃ ↑ + 3OH ⁻ | -0.89 |
| | H ₃ PO ₂ + H ⁺ | +e | P↓ + 2H ₂ O | -0.51 |
| | H ₂ PO ₂ ⁻ | +e | P↓ + 2OH ⁻ | -2.05 |
| | H ₃ PO ₃ + 3H ⁺ | +3e | P↓ + 3H ₂ O | -0.50 |
| | H ₃ PO ₃ + 2H ⁺ | +2e | H ₃ PO ₂ + H ₂ O | -0.50 |
| | HPO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O | +2e | H ₂ PO ₂ ⁻ + 3OH ⁻ | -1.57 |
| | H ₄ P ₂ O ₆ + 2H ⁺ | +2e | 2H ₃ PO ₃ | +0.38 |
| | H ₃ PO ₄ + 5H ⁺ | +5e | P↓ + 4H ₂ O | -0.41 |
| | H ₃ PO ₄ + 4H ⁺ | +4e | H ₃ PO ₃ + 2H ₂ O | -0.39 |
| | 2H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ | +2e | 4H ₃ P ₂ O ₆ + 2H ₂ O | -0.94 |
| | H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ | +2e | H ₃ PO ₃ + H ₂ O | -0.276 |
| | PO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O | +2e | HPO ₃ ²⁻ + 3OH ⁻ | -1.12 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| Pb | Pb^{2+} | +2e | $Pb \downarrow$ | -0.126 |
| | Pb^{4+} | +2e | Pb^{2+} | +1.8 |
| | Pb^{4+} | +4e | $Pb \downarrow$ | +0.84 |
| | $PbBr_2 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + 2Br^-$ | -0.274 |
| | $PbCO_3 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + CO_3^{2-}$ | -0.596 |
| | $PbCl_2 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + 2Cl^-$ | -0.266 |
| | $PbF_2 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + 2F^-$ | -0.350 |
| | $PbI_2 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + 2I^-$ | -0.364 |
| | $PbO \downarrow + H_2O$ | +2e | $Pb \downarrow + 2OH^-$ | -0.58 |
| | $H_2PbO_5 \downarrow + H_2O$ | +2e | $Pb \downarrow + 3OH^-$ | -0.54 |
| | $PbO_2 \downarrow + H_2O$ | +2e | $PbO \downarrow + 2OH^-$ | +0.28 |
| | $PbO_2 \downarrow + 4H^+$ | +2e | $Pb^{2+} + 2H_2O$ | +1.455 |
| | $PbO_2 \downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-}$ | +2e | $PbSO_4 \downarrow + 2H_2O$ | +1.68 |
| | $PbO_2 \downarrow + H_2O$ | +2e | $PbO_2^{2-} + 2OH^-$ | +0.2 |
| | $PbS \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + S^{2-}$ | -0.91 |
| $PbSO_4 \downarrow$ | +2e | $Pb \downarrow + SO_4^{2-}$ | -0.356 | |
| Pd | Pd^{2+} | +2e | $Pd \downarrow$ | +0.987 |
| | $PdCl_2 \downarrow$ | +2e | $Pd \downarrow + 4Cl^-$ | +0.623 |
| | $PdCl_2 \downarrow$ | +2e | $PdCl_2^{2-} + 2Cl^-$ | +1.29 |
| | $PdCl_2 \downarrow$ | +4e | $Pd \downarrow + 6Cl^-$ | +0.96 |
| | $Pd(OH)_2 \downarrow$ | +2e | $Pd \downarrow + 2OH^-$ | +0.07 |
| | $Pd(OH)_4 \downarrow$ | +2e | $Pd(OH)_2 \downarrow + 2OH^-$ | ~+0.73 |
| Pt | Pt^{2+} | +2e | $Pt \downarrow$ | ~+1.2 |
| | $PtCl_2 \downarrow$ | +2e | $Pt \downarrow + 4Cl^-$ | +0.73 |
| | $PtCl_2 \downarrow$ | +2e | $PtCl_2^{2-} + 2Cl^-$ | +0.720 |
| | $Pt(OH)_2 \downarrow$ | +2e | $Pt \downarrow + 2OH^-$ | +0.15 |
| | $Pt(OH)_2 \downarrow + 2H^+$ | +2e | $Pt \downarrow + 2H_2O$ | +0.98 |
| Pu | Pu^{3+} | +3e | $Pu \downarrow$ | -2.03 |
| | Pu^{4+} | +e | Pu^{3+} | +0.970 |
| | PuO_2^{2+} | +e | $PuO_2 \downarrow$ | +0.916 |
| | $PuO_2^{2+} + 4H^+$ | +2e | $Pu^{4+} + 2H_2O$ | +1.04 |
| | $Pu(OH)_3 \downarrow$ | +3e | $Pu \downarrow + 3OH^-$ | -2.42 |
| | $Pu(OH)_4 \downarrow$ | +e | $Pu(OH)_3 \downarrow + OH^-$ | -0.95 |
| Ra | Ra^{2+} | +2e | $Ra \downarrow$ | -2.92 |
| Rb | Rb^+ | +e | $Rb \downarrow$ | -2.93 |
| Re | $Re \downarrow$ | +e | Re^- | -0.4 |
| | Re^- | +2e | Re^- | -0.23 |
| | Re^{3+} | +3e | $Re \downarrow$ | ~+0.3 |
| | $ReO_2 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $Re \downarrow + 2H_2O$ | +0.26 |
| | $ReO_3 \downarrow + 2H^+$ | +2e | $ReO_2 \downarrow + H_2O$ | +0.4 |
| | $ReO_5^{2-} + 8H^+$ | +7e | $Re \downarrow + 4H_2O$ | +0.37 |
| | $ReO_4^- + 4H^+$ | +3e | $ReO_2 \downarrow + 2H_2O$ | +0.51 |
| | $ReO_5^{2-} + 2H^+$ | +e | $ReO_3 \downarrow + 2H_2O$ | +0.77 |
| | $ReO_4^- + 4H_2O$ | +7e | $Re \downarrow + 8OH^-$ | -0.584 |
| | $ReO_4^- + 2H_2O$ | +3e | $ReO_2 \downarrow + 4OH^-$ | -0.595 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|----------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|-----------|
| Rh | Rh^{3+} | +3e | $Rh \downarrow$ | ~+0.8 |
| | $RhCl_3^-$ | +3e | $Rh \downarrow + 6Cl^-$ | +0.44 |
| | $Rh_2O_3 \downarrow + 6H^+$ | +6e | $2Rh \downarrow + 3H_2O$ | +0.87 |
| | $RhO_2 + 4H^+ + 6Cl^-$ | +e | $RhCl_3^- + 2H_2O$ | >+1.4 |
| | $RhO^{2+} + 2H^+$ | +e | $Rh^{3+} + H_2O$ | +1.40 |
| | $RhO_4^{2-} + 6H^+$ | +2e | $RhO^{2+} + 3H_2O$ | +1.46 |
| Ru | Ru^{2+} | +2e | $Ru \downarrow$ | +0.45 |
| | $RuCl_3$ | +3e | $Ru \downarrow + 3Cl^-$ | +0.68 |
| | $RuCl_5^-$ | +2e | $Ru^{2+} + 5Cl^-$ | +0.3 |
| | $RuCl_5OH^{2-} + H^+$ | +e | $RuCl_5^- + H_2O$ | +1.3 |
| | RuO_4^- | +e | RuO_4^{2-} | +0.59 |
| | $RuO_4 \downarrow$ | +e | RuO_4^- | +1.00 |
| | $S \downarrow$ | +2e | S^{2-} | -0.48 |
| | $S \downarrow + 2H^+$ | +2e | $H_2S \uparrow$ | +0.14 |
| | $5S \downarrow$ | +2e | S_5^{2-} | -0.34 |
| | $(SCN)_2 \uparrow$ | +2e | $2SCN^-$ | +0.77 |
| | $S_4O_6^{2-}$ | +2e | $2S_2O_3^{2-}$ | +0.09 |
| $S_2O_8^{2-} + 6H^+$ | +4e | $2S \uparrow + 3H_2O$ | +0.5 | |
| $2H_2SO_3 + 2H^+$ | +4e | $S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ | +0.40 | |
| $2SO_3^{2-} + 3H_2O$ | +4e | $S_2O_3^{2-} + 6OH^-$ | -0.58 | |
| $2H_2SO_3 + H^+$ | +2e | $HS_3O_3^- + 2H_2O$ | -0.08 | |
| $2SO_3^{2-} + 2H_2O$ | +2e | $S_2O_4^{2-} + 4OH^-$ | -1.12 | |
| $SO_3^{2-} + 4H^+$ | +2e | $H_2SO_3 + H_2O$ | +0.17 | |
| $SO_4^{2-} + H_2O$ | +2e | $SO_3^{2-} + 2OH^-$ | +0.93 | |
| $2SO_3^{2-} + 10H^+$ | +8e | $S_2O_3^{2-} + 5H_2O$ | +0.29 | |
| $2SO_3^{2-} + 5H_2O$ | +8e | $S_2O_3^{2-} + 10OH^-$ | -0.76 | |
| $SO_3^{2-} + 8H^+$ | +6e | $S \uparrow + 4H_2O$ | +0.36 | |
| $SO_4^{2-} + 4H_2O$ | +6e | $S \downarrow + 8OH^-$ | -0.75 | |
| $SO_4^{2-} + 10H^+$ | +8e | $H_2S + 4H_2O$ | +0.31 | |
| $SO_4^{2-} + 4H_2O$ | +8e | $S^{2-} + 8OH^-$ | -0.68 | |
| $S_2O_8^{2-}$ | +2e | $2SO_3^{2-}$ | +2.0 | |
| Sb | $Sb \downarrow + 3H^+$ | +3e | SbH_3 | -0.51 |
| | $SbO^+ + 2H^+$ | +3e | $Sb \downarrow + H_2O$ | +0.212 |
| | $Sb_2O_3 \downarrow + 6H^+$ | +6e | $2Sb \downarrow + 3H_2O$ | +0.152 |
| | $SbO_2^- + 2H_2O$ | +3e | $Sb \downarrow + 4OH^-$ | -0.675 |
| | $Sb_2O_4 \downarrow + 4H^+$ | +2e | $2SbO^+ + 2H_2O$ | +0.68 |
| | $Sb_2O_5 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $Sb_2O_3 \downarrow + 2H_2O$ | +0.69 |
| | $Sb_2O_5 \downarrow + 6H^+$ | +4e | $2SbO^+ + 3H_2O$ | +0.58 |
| | $SbO_3^- + H_2O$ | +2e | $SbO_2^- + 2OH^-$ | -0.43 |
| Sc | Sc^{3+} | +3e | $Sc \downarrow$ | -2.08 |
| Se | $Se \downarrow + 2H^+$ | +2e | $H_2Se \uparrow$ | -0.40 |
| | $H_2SeO_3 + 4H^+$ | +4e | $Se \downarrow + 3H_2O$ | +0.74 |
| | $SeO_3^{2-} + 3H_2O$ | +4e | $Se \downarrow + 6OH^-$ | -0.366 |
| | $SeO_4^{2-} + 4H^+$ | +2e | $H_2SeO_3 + H_2O$ | +1.15 |
| | $SeO_4^{2-} + H_2O$ | +2e | $SeO_3^{2-} + 2OH^-$ | +0.05 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|--|--|------------------|---|------------------------|
| Si | $\text{Si} \downarrow + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{SiH}_4 \uparrow$ | +0.10 |
| | $\text{Si} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{SiH}_4 \uparrow + 4\text{OH}^-$ | -0.73 |
| | SiF_6^{2-} | +4e | $\text{Si} \downarrow + 6\text{F}^-$ | -1.2 |
| | $\text{SiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{Si} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0.86 |
| | $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{hydrous}) + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{Si} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ | -0.79 |
| | $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{Si} \downarrow + 6\text{OH}^-$ | -1.7 |
| | Sn | Sn^{2+} | +2e | $\text{Sn} \downarrow$ |
| Sn^{4+} | | +2e | Sn^{2+} | +0.15 |
| Sn^{4+} | | +4e | $\text{Sn} \downarrow$ | +0.01 |
| $\text{HSnO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | | +2e | $\text{Sn} \downarrow + 3\text{OH}^-$ | -0.91 |
| $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ | | +2e | $\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ | -0.93 |
| Sr | Sr^{2+} | +2e | $\text{Sr} \downarrow$ | -2.89 |
| Ta | $\text{Ta}_2\text{O}_5 \downarrow + 10\text{H}^+$ | +10e | $2\text{Ta} \downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$ | -0.81 |
| Te | $\text{Te} \downarrow + 2\text{H}^+$ | +2e | $\text{H}_2\text{Te} \uparrow$ | -0.72 |
| | $\text{Te} \downarrow$ | +2e | Te^{2-} | -1.14 |
| | $\text{TeO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{Te} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.53 |
| | $\text{TeO}_3\text{H}^+ + 3\text{H}^+$ | +4e | $\text{Te} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.56 |
| | $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{Te} \downarrow + 6\text{OH}^-$ | -0.57 |
| | $\text{H}_6\text{TeO}_6 \downarrow + 2\text{H}^+$ | +2e | $\text{TeO}_2 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.02 |
| | $\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | +2e | $\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ | >+0.4 |
| Th | Th^{4-} | +4e | $\text{Th} \downarrow$ | -1.90 |
| | $\text{Th}(\text{OH})_4 \downarrow$ | +4e | $\text{Th} \downarrow + 4\text{OH}^-$ | -2.48 |
| Ti | Ti^{2+} | +2e | $\text{Ti} \downarrow$ | -1.63 |
| | $\text{TiO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$ | +4e | $\text{Ti} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0.86 |
| | $\text{TiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ | +4e | $\text{Ti} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ | ~ -0.88 |
| | $\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+$ | +e | $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | ~ +0.1 |
| | Ti^{3+} | +e | Ti^{2+} | -0.37 |
| | TiF_6^{2-} | +4e | $\text{Ti} \downarrow + 6\text{F}^-$ | -1.19 |
| Tl | Tl^+ | +e | $\text{Tl} \downarrow$ | -0.336 |
| | $\text{TlBr} \downarrow$ | +e | $\text{Tl} \downarrow + \text{Br}^-$ | -0.656 |
| | $\text{TlCl} \downarrow$ | +e | $\text{Tl} \downarrow + \text{Cl}^-$ | -0.557 |
| | $\text{TlOH} \downarrow$ | +e | $\text{Tl} \downarrow + \text{OH}^-$ | -0.344 |
| | Tl^{3+} | +2e | Tl^+ | +1.28 |
| | $\text{Tl}_2\text{O}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$ | +0.02 |
| U | U^{3+} | +3e | $\text{U} \downarrow$ | -1.8 |
| | U^{4+} | +e | U^{3+} | -0.64 |
| | $\text{U}(\text{OH})_4 \downarrow$ | +3e | $\text{U} \downarrow + 3\text{OH}^-$ | -2.17 |
| | $\text{UO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | +4e | $\text{U} \downarrow + 4\text{OH}^-$ | -2.39 |
| | $\text{UO}_3^{2+} + 4\text{H}^+$ | +e | $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.55 |
| | UO_2^{2+} | +2e | $\text{UO}_2 \downarrow$ | +0.45 |
| | $\text{UO}_3^{2+} + 4\text{H}^+$ | +2e | $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +0.33 |

| Element | Yükseltgenmiş tür (Ox) | + ne | İndirgenmiş tür (Red) | E° (Volt) |
|------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------|-----------|
| V | V^{2+} | +2e | $V \downarrow$ | -1.18 |
| | V^{3+} | +e | V^{2+} | -0.255 |
| | $VO^{2+} + 2H^+$ | +e | $V^{3+} + H_2O$ | +0.337 |
| | VO^{2+} | +e | VO^+ | -0.044 |
| | $VO_2^+ + 2H^+$ | +e | $VO^{2+} + H_2O$ | +0.9994 |
| | $VO_2^+ + 4H^+$ | +2e | $V^{3+} + 2H_2O$ | +0.668 |
| | $VO_2^+ + 4H^+$ | +3e | $V^{2+} + 2H_2O$ | +0.360 |
| | $VO_2^+ + 4H^+$ | +5e | $V \downarrow + 2H_2O$ | -0.25 |
| | $VO_3^{3-} + 6H^+$ | +2e | $VO^+ + 3H_2O$ | +1.26 |
| $H_2VO_4 + 4H^+$ | +e | $VO^{2+} + 3H_2O$ | +1.31 | |
| W | $WO_2 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $W \downarrow + 2H_2O$ | -0.12 |
| | $W(CN)_8^{3-}$ | +e | $W(CN)_8^{4-}$ | +0.457 |
| | $W_2O_5 \downarrow + 2H^+$ | +2e | $2WO_2 \downarrow + H_2O$ | -0.04 |
| | $WO_3 \downarrow + 6H^+$ | +6e | $W \downarrow + 3H_2O$ | -0.09 |
| | $2WO_3 \downarrow + 2H^+$ | +2e | $W_2O_5 \downarrow + H_2O$ | -0.03 |
| | $WO_4^{2-} + 8H^+$ | +6e | $W \downarrow + 4H_2O$ | +0.05 |
| | $WO_4^{2-} + 4H_2O$ | +6e | $W \downarrow + 8OH^-$ | -1.05 |
| Y | Y^{3+} | +3e | $Y \downarrow$ | -2.37 |
| Zn | Zn^{2+} | +2e | $Zn \downarrow$ | -0.7628 |
| | $Zn(CN)_4^{2-}$ | +2e | $Zn \downarrow + 4CN^-$ | -1.26 |
| | $Zn(NH_3)_4^{2+}$ | +2e | $Zn \downarrow + 4NH_3$ | -1.04 |
| | $Zn(OH)_2 \downarrow$ | +2e | $Zn \downarrow + 2OH^-$ | -1.245 |
| | $ZnO_2^{2-} + 2H_2O$ | +2e | $Zn \downarrow + 4OH^-$ | -1.216 |
| | $ZnS \downarrow$ (wurtzite) | +2e | $Zn \downarrow + S^{2-}$ | -1.40 |
| Zr | $ZrO^{2+} + 2H^+$ | +4e | $Zr \downarrow + H_2O$ | -1.57 |
| | $ZrO_2 \downarrow + 4H^+$ | +4e | $Zr \downarrow + 2H_2O$ | -1.43 |
| | $H_2ZrO_3 \downarrow + H_2O$ | +4e | $Zr \downarrow + 4OH^-$ | -2.36 |

DİZİN



DİZİN

- A -

- Absorpsiyon spektrumu , 586
 Adi desikatör , 15
 — konsantrasyon , 85 , 89 , 107 , 117
 Aerosol , 6
 Agregasyon hızı , 443
 Ağırlık , 19 , 20 , 46
 — yüzdesi , 85 , 86 , 107 , 108 , 115
 Ağ örgülü katılar , 385 , 386
 Akseptör , 584
 Aktarma , 132 , 137
 — pipeti , 22
 Aktifleşme enerjisi , 415
 Aktiflik , 110 , 126
 — katsayısı , 111 , 112
 — sabiti , 185 , 351
 Aletli analiz , 41
 Alev rengi , 27
 — renklenmesi , 26
 — spektrumu , 26
 Alkali grubu , 32
 — hatası , 525 , 531 , 532
 Alkalimetri , 40
 Ametaller , 8
 Amfiprotik maddeler , 194 , 221
 Amfoterlik , 221 , 642
 Amfolit maddeler , 194 , 221
 Amfoter hidroksitler , 223 , 224 , 651
 — maddeler , 194 , 221
 — oksitler , 223 , 224
 Ammin , 574
 — kompleksleri , 651
 Amonyak , 201
 Amonyum asetatın hidrolizi , 275
 — karbonat grubu , 31 , 32 , 33
 — klorürün hidrolizi , 269
 — sülfür grubu , 31 , 32 , 33
 Amorf çökelti , 443
 — katılar , 385
 Amphi - , 633
 Ana çözelti , 391
 Analitik kimya , 1
 — terazi , 54
 — yöntemler , 3
 Analiz grupları , 30 , 32 , 33
 — yöntemlerinin sınıflandırılması , 3
 Angström , 19
 Anhidrit tuz , 9
 Anhidrite , 14
 Anhidrobazlar , 195
 Anhidrone , 14
 Anilin , 201
 Anorganik analiz , 3
 Anot , 475 , 476 , 477 , 478 , 544
 Anti - , 633
 Antimon elektrot , 520 , 523
 Anyon hidrolizi , 259 , 278
 Anyonların belirtilmesi , 31
 Apatit , 389
 Aqua , 574
 — iyonları , 641
 — kompleksleri , 603 , 636 , 641 , 650 ,
 694
 Arabasamak kararlılık sabiti , 621
 — oluşum sabiti , 621
 Arayüzey gerilimi , 420 , 421 , 451
 Ardışık ekstraksiyon , 165
 — reaksiyonlar , 501
 Argentimetri , 40
 Arrhenius asit-baz tanımı , 191
 — denklemleri , 437
 Artık valans , 568
 Asetat tamponu , 287
 Asetik asit , 200 , 209 , 211
 Asidik oksitler , 224
 Asit , 191 , 192 , 198 , 584
 Asiz-baz çifti , 192
 — — indikatörleri , 240 , 244
 — — reaksiyonları , 24
 — — titrasyonları , 40
 Asit ve baz çözeltileri , 231 , 255
 — — sabitleri , 555

Asit çözeltileri , 231

- hatası , 531 , 532
- sabitleri , 200
- sabiti , 182 , 194 , 555

Asitlendirme , 196

Asitlerin kuvveti , 194

Asli valans , 568

Aşırı çözünürlük eğrisi , 408

- doyunluk , 406 , 419 , 427 , 429
- — derecesi , 406 , 407 , 414 , 415 , 416 , 420 , 424 , 442 , 444
- — eğrisi , 408
- doyma değeri , 406 , 427 , 428 , 435
- — derecesi , 406 , 407 , 414 , 415 , 416 , 420 , 424
- doymuş çözelti , 389

Atomik orbitaller , 586

Avogadro sayısı , 420

Ayrırma , 11 , 129

- hunisi , 162
- yöntemleri , 43

Azolitmin , 253

- B -

Babko yöntemi , 670

Bağlı aşırı doyunluk , 406 , 441

- bolluk , 210 , 211

Bağlanma izomerisi , 619 , 620

- noktası , 576

Bakır grubu , 30 , 32 , 33

Balonjoje , 22

Basınç altında süzme , 138

Basit kompleks , 609

Baz , 191 , 192 , 198 , 584

- çözeltileri , 231
- sabiti , 182 , 194 , 555

Bazik oksitler , 224

Bazlar , 195

Becker-Doering denklemi , 417

Beer yasası , 669

Belirlenebilir en az miktar , 34

- hatalar , 64
- minimum miktar , 34

Belirteç , 2

Belirtme , 11

- sınırı , 34

Benzoid sistem , 243

Benzoik asit , 200

Bjerrum yöntemi , 673

Bileşikler , 8

Binükleer kompleksler , 609

Birim , 16

- çarpanları , 18 , 19
- hücre , 387
- sistemleri , 16

Birincil çekirdeklenme , 411

- valans , 568 , 569

Boraks incisi , 28 , 29

Borda yöntemi , 65

Borik asit , 200

Bromatometri , 40

Bromfenol mavisi , 248 , 252 , 254

Bromkrezol mavisi , 248

- moru , 248 , 252

- yeşili , 248 , 252

Bromtimol mavisi , 248 , 252 , 254

Brönsted-Lowry kuramı , 192

Buhar basıncı , 13 , 15 , 141

Buharlaştırma , 140

Bullu pipet , 22

Büchner hunisi , 138

Büret , 22

Büyüme hızı , 425 , 426 , 427 , 428 , 429 , 436 , 437 , 455

- C -

Cam elektrot , 520 , 526 , 527 , 530 , 533

- — hatası , 529
- zar , 527 , 529

Ceketli huni , 391 , 392

Celsius derecesi , 21

CFSE , 593

CFT , 581 , 586 , 589

CGS birimler sistemi , 17

Christiansen-Nielsen denklemi , 417

Cıva(II) iyodür elektrot , 536

- Cıva(I) sülfat elektrot , 536
 Cis - , 577 , 578
 Cis-trans izomerisi , 614 , 615 , 620
 Corning 0.15 camı , 532
 Coulomb , 484
 Crystal field splitting , 593
 — — stabilization energy , 593
 — — theory , 589

- Ç -

- Çapraz kuralı , 87
 Çarpışma frekansı , 415 , 416
 Çekimli birim sistemi , 17
 Çekirdek , 405 , 413
 — büyümesi , 404
 — oluşumu , 403 , 411
 — oluşum hızı , 416 , 417 , 419 , 420 , 421
 Çekirdeklenme , 403
 — hızı , 415 , 416 , 417 , 419 , 420 , 421
 Çift renkli indikatör , 242
 — tartma yöntemi , 65
 Çiftleşmiş spinli , 597
 — — kompleksler , 598
 Çifttuz , 570
 Çok kaba dağılım sistemleri , 6
 — zayıf asitler , 235
 — — bazlar , 239
 Çökelti , 10
 Çökeltilerin yıkanması , 138
 Çökme , 10 , 330 , 375 , 643
 — hızı , 133
 — koşulları , 330
 Çöktürme , 139
 Çözelti , 6 , 7
 Çözeltinin derişimi , 85
 — konsantrasyonu , 85
 — yoğunluğu , 85
 — yüzde bileşimi , 86
 — yüzdesi , 86
 Çözücü , 6 , 7
 — sistemi kuramı , 191

- Çözünen , 7
 — grup , 31 , 32 , 33
 Çözünme ısısı , 312 , 313
 Çözünmüş su , 12
 Çözünürleştirme , 23 , 25
 Çözünürlüğe çözücü etkisi , 310
 — sıcaklık etkisi , 311
 Çözünürlük , 7 , 8 , 305 , 427
 — çarpımı , 323 , 324 , 515 , 516 , 557
 — eğrisi , 316 - 320
 — izotermeleri , 320 , 321
 — kayıpları , 348
 — üzerine iyonik kuvvet etkisi , 349
 — — pH etkisi , 369
 — — kompleks oluşumunun etkisi , 353

- D -

- Dağılım sistemi , 5
 Dağılmış madde , 5
 Dağıtıcı madde , 5
 — ortam , 5
 Dalton kısmi basınç yasası , 148
 Damıtma , 11 , 140 , 144 , 170
 Damper düzenekleri , 76
 Debye-Hückel-Brönsted formülü , 113
 — — limit formülü , 112 , 113
 Dehidrojenlenme , 540
 Dehidrite , 14
 Dejenere orbitaller , 591 , 592
 Deka , 19
 Dekantasyon , 132
 Denge durumu , 174
 — sabiti , 174 , 503 , 545
 Dengelenme periyodu , 51
 Dengenin konumu , 175
 Dereceli pipet , 22
 Derişim , 85
 Desi , 19
 Desicchlora , 14
 Desikatör , 14
 Destilasyon , 140
 Dextro - , 579 , 614

- Dış orbital , 597
 — — kompleks , 587
 Dibromotimolsulfofalein , 254
 Difüzyon , 424
 — katsayısı , 434 , 436
 Dikromatik indikatör , 242
 Dimetilamin , 201
 Dinamik denge , 174
 α - dinitrofenol , 248
 β - dinitrofenol , 248
 γ - dinitrofenol , 248
 Disosiyasyon derecesi , 183
 — sabiti , 182 , 622
 — sabitleri , 638
 — yüzdesi , 183
 Dispers madde , 5
 — sistem , 5
 Dispersiyon maddesi , 5
 — ortamı , 5
 Disproporsiyonlaşma , 497
 Distorsiyon , 603
 Diyamagnetik , 597
 Doğal kararlılık sırası , 625
 Doğrudan tartma , 55
 Dole camı , 533
 Donma noktası , 386
 Donör , 584
 — atom , 606
 Doğrunluk çarpımı , 324
 — konsantrasyonu , 307
 Doymuş çözelti , 7 , 307
 Doymuş kalomel elektrot , 520 , 521 , 536
 Dönüm alanı , 240
 Duyarlık , 24 , 34 , 47 , 48 , 49 , 50
 Düşük spinli kompleksler , 597 , 598
 Düzensizlik , 431
 Düzlem üçgen , 586
 — kare , 586
- E -
- EAN , 581 , 582
 Ebsworth diyagramı , 493 , 495
 EDTA , 611 , 665
 Etkin atom numarası , 581 , 582 , 685
 Ekstraksiyon , 11 , 158 , 160 , 171 , 659
 Elektroanalitik yöntemler , 43
 Elektrokimya , 461
 Elektrokimyasal pil , 474 , 475 , 476 , 477
 , 544 , 549
 Elektrolit , 477
 Elektrolitler , 8
 Elektron alıcı , 461
 — akseptör , 198 , 461 , 584
 — aktarılması reaksiyonları , 24
 — çifti bağı kuramı , 581 , 582
 — — kuramı , 191
 — donör , 198 , 461 , 584
 — verici , 461
 Elektroliz , 476
 Elektromotor kuvvet , 476
 Elektronötralite , 231
 Elektrostatik kuram , 589
 — kristal alan kuramı , 581
 Elektrot , 467 , 475 , 476 , 477
 — gerilimi , 466 , 467 , 468 , 476 , 477 ,
 487 , 544 , 546
 Elementler , 8
 Elmas , 389
 Embriyo , 413 , 420
 Emisyon spektrumu , 26
 EMK , 476
 Emülsiyon , 6
 En az konsantrasyon , 34
 Enerji emisyonu , 26
 — yayınması , 26
 Enstrümantal analiz , 41
 Erdmann tuzu , 571
 Erime noktası , 386
 Eşdeğer ağırlık , 95 , 96 , 97
 — gram , 95 , 97
 Eşdeğerlik ilkesi , 97 , 545
 Eşit absorpsiyon yöntemi , 666
 Eter ile ekstraksiyon , 168
 Etilamin , 201
 Etilendiamin , 201
 Etkime değeri , 95 , 96 , 195 , 462 , 465 ,
 466
 Etkin konsantrasyon , 110

- F -

- Fac - , 578
 Facial , 578
 Fajans-Tsuchida dizisi , 599
 Faraday , 468 , 485 , 494
 Faz , 5
 Feldspat , 389
 Fenolftalein , 245 , 251 , 252 , 254
 Fenol kırmızısı , 248 , 252 , 254
 Fenolsulfoftalein , 254
 Ferromagnetik , 597
 Filtrat , 135
 Filtre pres , 138
 Fiziksel olarak bağlı su , 12
 Fluorit , 389
 Fluorür asidi , 200
 Formal değerlik , 95
 — konsantrasyon , 90
 Formalite , 90
 Formik asit , 200
 Fosfat asidi , 200
 Fosfor tuzu , 28
 — — incisi , 28
 Fraksiyonlu çöktürme , 338
 — damıtma , 11 , 144
 — kristallendirme , 398 , 399
 — süblimleştirme , 147
 Frekans faktörü , 420
 Flatik asit , 200
 Fumarik asit , 200

- G -

- Galvanik pil , 476
 Gauss yöntemi , 65
 Gazometrik analiz , 41
 Geçiş aralığı , 243 , 246
 — noktası , 317
 — sıcaklığı , 317
 Geometrik izomeri , 614 , 616 , 620
 — izomerler , 577
 Gerçek çözeltiler , 110

- çözünürlük çarpımı , 351
 — denge sabiti , 185
 Gibbs serbest enerji değişimi , 494
 Giga , 19
 Giorgi sistemi , 17
 Girişim , 24 , 36
 — yapan iyonlar , 36
 Görünür çözünürlük çarpımı , 370
 — denge sabiti , 185
 Gram , 20
 Gravimetri , 11 , 37
 Gravimetrik analiz , 37
 Gravitasyonel birim sistemi , 17
 Gümüş grubu , 32
 Gümüş-gümüş klorür elektrot , 534 , 536

- H -

- Hacım birimleri , 20
 — oranları , 106 , 126
 — yüzdesi , 85
 Halojenür kompleksleri , 652
 Havadaki ağırlık , 68
 HCl grubu , 30 , 32 , 33
 Heksagonal sistem , 388
 Hekto , 19
 Heliantin B , 254
 Henderson denklemi , 471
 Henderson - Hasselbalch denklemi , 207
 Heterojen , 5
 — çekirdeklenme , 412 , 419 , 421
 — dağılım sistemleri , 6
 — karışım , 5
 — karışımlar , 8
 Hibrit orbitalleri , 586
 Hidratasyon , 9
 — enerjisi , 9
 Hidratize iyon , 9
 Hidratlar , 8 , 9
 Hidrat izomerisi , 618 , 620
 — suyu , 9
 — zarfi , 9
 Hidrofil kolloitler , 446
 Hidrofob kolloitler , 446
 Hidrojen elektrot , 476 , 517 , 518 , 519 ,

520 , 535
 — sülfür grubu , 30 , 32 , 33
 Hidrokinon , 523 , 524 , 525 , 537
 Hidroksilli bazlar , 195
 Hidroksit çöktürmeleri , 356
 Hidrokso kompleksleri , 642 , 651 , 694
 Hidroksonyum iyonu , 192
 Hidroliz , 257 , 258
 — derecesi 259
 — sabiti , 257 , 261 , 268 , 275 , 276 ,
 277 , 278
 — yüzdesi , 259
 Hidronyum iyonu , 192
 High spin , 597 , 598
 Higroskopik maddeler , 10
 Hildebrand tipi hidrojen elektrot , 518
 Homojen , 4
 — çekirdeklenme , 412 , 420
 — çöktürme , 444
 — dağılım sistemleri , 6
 — karışım , 5
 — karışımlar , 8
 — madde , 8
 H₂S grubu , 30 , 32 , 33
 Hund kuralı , 597 , 598
 Hückel formülü , 113
 Hydralo , 14

- I -

Inner-orbital kompleks , 588
 IUPAC , 572

- İ -

İç çözelti , 528 , 529
 — kompleks tuzlar , 610
 — orbital , 597
 — — kompleks , 588
 — referans elektrot , 528
 İdeal çözeltiler , 110
 — seyreltik çözeltiler , 110
 İki yönlü reaksiyon , 10
 İkincil çekirdeklenme , 423

— valans , 568 , 569 , 582
 İmbik , 145
 İnce kristaller , 405 , 406
 — kristalin çökeltiler , 446
 İnci denemeleri , 28 , 29
 İndigo karmin , 254
 İndikatör elektrot , 523 , 535 , 536 , 537 ,
 564
 — karışımı , 253
 İndikatörler , 240 - 248 , 256
 İndirgeme aracı , 461 , 464
 — kuvveti , 489
 İndirgen , 461 , 462 , 463 , 464 , 465 , 466 ,
 470 , 489 , 490
 İndirgenen , 463
 İndirgenler , 502
 İndirgenme , 461 , 462 , 463 , 464 , 476 ,
 477 , 492 , 538 , 539
 — gerilimi , 489
 — gerilimleri dizisi , 489
 İndirgenmiş , 462 , 463 , 471
 İndüksiyon periyodu , 416
 İnert elektrolit etkisi , 315 , 349
 — elektrot , 534
 — kompleksler , 635
 İnstabilite sabiti , 622
 İri kristaller , 405 , 406
 İvme , 20
 İyon çarpımı , 468
 İyonik gerilim , 626
 — katılar , 385 , 386
 — kuvvet , 111 , 112
 — — etkisi , 349
 İyonlaşma izomerisi , 618 , 620
 — kuramı , 191
 — sabiti , 182
 İzomer , 613
 İzomeri , 613 , 689

- J -

Jelatinimsi çökeltiler , 446
 Jips , 389 , 450
 Job yöntemi , 666

- K -

K_n, 194

Kaba dağılım sistemleri, 6

Kalay grubu, 31, 32, 33

Kalevilendirme, 196

Kalitatif analiz, 1, 11, 25, 663

Kaldırma kuvveti düzeltmesi, 68

Kalibrasyon düzeltmesi, 66

Kalomel elektrot, 487, 520, 521, 522, 535, 536, 537

Kahntı, 135

Kalsit, 389

Kalsiyum grubu, 32

Kantitatif analiz, 2, 25, 37

Karakteristik koordinasyon sayısı, 604

Kararlılık sabitleri, 697

Kararsızlık sabiti, 622

Karbonat asidi, 200

Karbonatların hidrolizi, 265

Kare düzlem, 605

— piramit, 586

Karışım, 5

— indikatörler, 251

— kompleksler, 610

Karışmayan sıvılar, 147

Karşılık asit, 192

— baz, 192

Kataliz, 177

Katalizör, 177

Katı aerosol, 6

— çözelti, 6

— emülsiyon, 6

— köpük, 6

Katıların yapısı, 385

Katılma bileşikleri, 584

Katot, 475, 476, 477, 478, 544

Katyon hidrolizi, 268, 279

Katyonların belirtilmesi, 30

Kaynama noktası, 144

Kelat, 609

— bileşiği, 609

— etkisi, 610, 630

Kelatlar, 652

Kelvin, 21

— denklemi, 420

Kırmalı süzgeç, 138

Kısa salınım yöntemi, 60

Kilo, 19

Kilogram, 20

Kimyasal analiz, 1

— belirteç, 2

— olarak bağlı su, 12

— reaktif, 2

— reaksiyon, 2, 23

— sentez, 1, 4

Kinaldin kırmızısı, 248

Kinhidron, 523, 524, 525

— elektrot, 520, 523, 524, 525, 536, 537

Kinoid sistem, 243

Kinson, 523, 524, 525, 537

Klorfenol kırmızısı, 252

Klorür asidi, 197, 200, 209

— — grubu, 30, 32, 33

Kolloidal agregatlar, 404, 405, 406

— çözelti, 6

— dağılım sistemleri, 6

— tanecik, 403, 405

Kolloitler, 6

Kombine cam elektrot, 529, 530

Kompleksler, 567

Kompleksometri, 40, 665

Kompleks bileşikler, 567

— iyonlar, 567

— oluşumu reaksiyonları, 24

— yapıcılar, 499

Komplekslerin disosiyasyonu, 636

Kompleksleşme dengeleri, 567

— titrasyonları, 665

Komplekson I, 665

Komplekson II, 665

Komplekson III, 665

Kongo kırmızısı, 254

Konjugasyon, 243

Konjuge asit, 192

— baz, 192

Konsantrasyon, 85, 89

— denge sabiti, 185

- denkliği , 231
- pili , 483
- sabiti , 351
- sınırı , 34 , 35
- Koordinatif bağ , 581 , 584
 - — kuramları , 581
- Koordinasyon bileşiği , 199
 - bileşikleri , 567
 - izomerisi , 619 , 620
 - kimyası , 567
 - kompleksleri , 567
 - küresi , 569 , 584
 - pozisyonu izomerisi , 619 , 620
 - sayısı , 567 , 568 , 569 , 586 , 604 , 605
- Koordinatif doymuş atomu , 604
 - kovalent bağ , 583 , 587
- Korund , 389
- Kovalent bağ , 199 , 582
- Köpük , 6
- Köprü grubu , 576 , 609
 - kompleksi , 609
- Krezol kırmızısı , 251 , 252
- m - krezol moru , 252
- Kristal , 413
 - alan kuramı , 581 , 586 , 589 , 687
 - — ayrılması , 590 , 593
 - — bölünmesi , 593
 - — stabilizasyon enerjisi , 593
 - — — enerjileri , 594
 - — yarılmaması , 590 , 593
 - biçimi , 429
 - büyüme hızı , 425 , 426
 - çekirdeği , 403
 - çekirdeklerinin büyümesi , 404
 - — oluşumu , 403
 - sistemleri , 387 , 388
 - suyu , 9 , 13
 - kristal yapı , 385
- Kristalin agregatlar , 405 , 406
- Kristallendirme , 11
- Kristallenme , 385 , 389
 - üssü , 429
- Kristaller , 385
- Kristallerin büyümesi , 423 , 426 , 434
 - doğumu , 403
- Kromatometri , 40 , 131
- Kromoforik gruplar , 241
- Ksilen siyanol FF , 251
- K_{su} , 203
- Kurutma , 13
- Kurutucular , 13
- Kuvars , 389
- Kuvvetli alan kompleksler , 598
 - asitler , 194 , 232
 - bazlar , 194 , 236
- Kübik sistem , 388
- Küme , 413
- Küresellik , 433
- Kütle , 19 , 20
 - denkliği , 231 , 232
- Kütlelerin etkimesi yasası , 24 , 173

- L -

- Labil , 410
 - kompleks , 570
 - kompleksler , 635
- Lakmoid , 254
- Latimer diyagramı , 493
- Le Chatelier ilkesi , 176 , 312 , 315
- Levo - , 579 , 614
- Lewis asidi , 199
 - asit-baz kuramı , 198
 - bazı , 199 , 585 , 587
 - diyagramı , 582
 - tuzu , 199 , 584
- LFT , 586 , 599
- Liebig soğutucusu , 144
- Ligand , 567
 - alan , 590
 - — kuramı , 586 , 599
 - field theory , 599
- Ligandların seçimliliği , 608
- Litmus , 253
- Litre , 20 , 21
- Low-spin , 597 , 598
- Luteo , 571 , 572

- M -

- Madde denkliği** , 231
 — miktarı , 21
 — sistemleri , 7
 — sistemlerinin sınıflandırılması , 8
- Magnus yeşil tuzu** , 571
- Makro terazi** , 52
 — yöntem , 3
- Maksimum koordinasyon sayısı** , 604
 — tampon etkisi , 286
- Maleik asit** , 200
- Malik asit** , 200
- Malonik asit** , 200
- Maskeleme** , 36 , 662
- Mega** , 19
- Mer -** , 578
- Meridional** , 578
- Merkezkaç kuvvet** , 135
- Metal amminler** , 571
 — elektrot , 534
 — hidroksitlerinin amfoterliği , 223 , 224
 — indikatörleri , 665
 — iyonlarının hidrolizi , 268 , 271
 — kelatı , 609
 — oksitlerinin amfoterliği , 223 , 224
- Metalik katılar** , 385 , 386
- Metaller** , 8
- Metastabil** , 410
 — denge , 317
- Metil kırmızısı** , 247 , 248 , 252 , 254
 — oranj , 244 , 247 , 248 , 251 , 252 , 254
 — viyole , 254
 — yeşili , 251
- Metilamin** , 201
- Metilen mavisi** , 251
- Metre** , 19
- Mezür** , 22
- Miers aşırı doygunluk kuramı** , 407
- Mikro** , 19
 — kristaller , 442
 — terazi , 52

- teraziler , 75
 — yöntem , 3
- Mikron** , 19
- Mili** , 19
- Mililitre** , 20 , 21
- Milimikron** , 19
- Minimum konsantrasyon** , 34
- MKS birimler sistemi** , 17
- MKSA birimler sistemi** , 17
- Mohs sertlik çizelgesi** , 389
- Mol** , 21
 — fraksiyonu , 104
 — kesri , 85 , 104 , 107 , 108 , 125
 — oranı yöntemi , 671
 — yüzdesi , 85
- Molal konsantrasyon** , 100
- Molalite** , 85 , 100 , 107 , 108 , 111 , 123
- Molar buharlaşma entalpisi** , 140 , 141
 — — ısısı , 140
 — konsantrasyon , 90
 — süblimleşme entalpisi , 146
- Molarite** , 85 , 90 , 107 , 108 , 111 , 117 , 466
- Moleküler katılar** , 385 , 386
 — orbital kuramı , 581 , 586
- Monoklinal sistem** , 388
- Monokromatik indikatör** , 242
- Mononükleer kompleksler** , 609
- MOT** , 581 , 586
- MTS birimler sistemi** , 17
- Multidentat ligand** , 606
- Mutlak birim sistemi** , 17

- N -

- α - naftolftalein , 251
- Nano** , 19
- Nanometre** , 19
- Nem çekici maddeler** , 10
- Nemlenme derecesi** , 531
- Nernst dağılım yasası** , 159
 — denklemi , 467 , 469 , 470 , 471
 — yasası , 466 , 467
- (NH₄)₂CO₃ grubu** , 31 , 32 , 33

(NH₄)₂S grubu , 31 , 32 , 33
 Nicel analiz , 2
 Nitel analiz , 1
 Nitrat asidi , 197 , 198 , 200 , 209
 Nitrotriasetik asit , 665
 m-nitrofenol , 248 , 254
 p-nitrofenol , 244 , 248 , 254
 Normal basınçta süblimleştirme , 147
 — kaynama noktası , 144
 — konsantrasyon , 95 , 97
 — valans , 568
 Normalite , 85 , 95 , 97 , 107 , 108 , 121 ,
 465 , 545
 Noyes-Swift yöntemi , 364
 Nötral kırmızısı , 251
 Nötralimetri , 40
 Nötralleşme , 196
 — eğrisi , 212 , 213
 NTE , 665
 Nükleasyon , 403

- O -

Oksalik asit , 200
 Oksidan , 463 , 464
 Oksidasyon , 461 , 462 , 463
 Oksidimetri , 40
 Oksido-redüksiyon sistemi , 463
 Oksokromik gruplar , 241
 Oksonyum iyonu , 192
 Oktahedral kompleksler , 578 , 591
 Oktahedron , 586 , 605
 Olgunlaşma , 446
 Oluşum eğrisi , 675
 — fonksiyonu , 674
 Optik izomeri , 614 , 615 , 620
 — izomerler , 579 , 614
 Optikçe aktiflik , 614
 Oranj III , 254
 Orantılı dağılım yasası , 158
 Organik analiz , 3
 Ortak iyon etkisi , 315 , 325 , 342 , 353 ,
 379
 Ortoklas , 389

Ortorombik sistem , 388
 Ostwald olgunlaşması , 414
 — seyreltiklik yasası , 183 , 184 , 670
 Outer-orbital kompleks , 587
 Overlapping ilkesi , 430
 Ox , 463

- Ö -

Ölçme , 16
 Ölçü balonu , 22
 — kabı , 22
 Ön denemeler , 23 , 25 , 30
 Örtüşüm ilkesi , 430
 Özgül ağırlık , 23
 — reaksiyon , 24

- P -

Paramagnetik , 597
 Pentametoksi kırmızısı , 248
 Perdelenmiş indikatör , 252
 Perley camı , 533
 Permanganimetri , 40
 Peynirimsi çökeltiler , 446
 pH , 202
 — elektrodu , 517 , 520
 — indikatörü , 244
 — ölçümü , 564
 Piko , 19
 Pikrik asit , 254
 Pil gerilimi , 476 , 478 , 484 , 487 , 544 ,
 545
 — reaksiyonu , 476 , 545
 — şeması , 476 , 478
 Pilin kutupları , 476
 Pipet , 22
 Piridin , 201
 pK_a , 194
 pK_s , 324
 Platin elektrot , 534
 — süngeri , 519 , 536
 pOH , 202

Polarizasyon , 487
 Polidentat ligand , 606
 Polimerizasyon izomerisi , 620
 Polinükleer kompleksler , 609
 Poliprotik asitlerin anyonları , 277
 — asit tuzlarının hidrolizi , 265
 Populasyon yoğunluğu , 438 , 439 , 440
 Potansiyometre , 487 , 488
 Potansiyometrik pH ölçümü , 517 , 520 ,
 535
 — yöntemler , 673
 Pozitif-negatif kuramı , 191
 Pratik birim sistemi , 17
 Preparat hazırlama , 11
 — yapma , 4
 Primer valans , 568
 Protoliz , 193
 — reaksiyonları , 193
 Proton aktarılması reaksiyonları , 24
 — kuramı , 191
 Prusya mavisi , 568
 Pyrex camı , 531

- R -

Rasemik karışım , 614
 Rastlantısal hatalar , 62
 Reaksiyon hızı , 173 , 500
 Reaktif , 2
 — iyon etkisi , 315
 Redoks , 461
 Red , 463
 Redoks çifti , 463 , 464 , 471 , 495 , 502
 — dengeleri , 461 , 503 , 559
 — dengesi , 471 , 489
 — denklemleri , 564
 — gerilimi , 470 , 489
 — gerilimleri dizisi , 489
 — normalitesi , 465
 — olayları , 462 , 463
 — reaksiyonları , 24 , 461 , 465
 — sistemi , 463 , 489
 Redüksiyon , 461 , 462 , 463
 Redükten , 463 , 464

Redüktimetri , 41
 Referans elektrot , 487 , 488 , 535 , 536 ,
 537
 — elektrotlar , 517
 Rekrizalizasyon , 406
 Reinecke tuzu , 571
 Retensiyon zamanı , 440
 Rodanür kompleksleri , 652
 Rombohedral sistem , 388
 Ross kuramı , 411

- S -

Sabit oranlar yasası , 567
 — yüklü teraziler , 72
 Saf madde , 8 , 10 , 11
 Saflaştırma , 129
 Safılık , 10
 Safsızlık , 11
 Salisilik asit , 200
 Santi , 19
 Santigrat derecesi , 21
 Santrifüj , 133
 Santrifüjleme , 132 , 170
 Sarmal düzensizlik , 431
 Schiff bazları , 607
 Sekonder valans , 568
 Sentez , 4
 Serbest asit , 261 , 268 , 275
 — baz , 261 , 268 , 275
 — elektron çifti , 583
 — enerji değişimi , 415 , 494 , 495
 — sahnım yöntemi , 56
 — spinli , 597
 — — kompleksler , 598
 Sertlik , 389
 Seyreltme değeri , 285
 — sınırı , 35
 SI , 18
 Sıfır noktası tayini , 56
 Sıvı aerosol , 6
 Sıvı-katı ekstraksiyonu , 160
 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu , 160 , 163

- Sıvı yatak , 427
 Sıvılaşma , 144
 Silis iskeleti , 28
 Sistem , 4
 Sitrik asit , 201
 Siyanür asidi , 201
 — kompleksleri , 652
 Soda ekstraktı , 31
 Sodyum asetatın hidrolizi , 260
 — indigodisülfonat , 254
 Solvasyon , 9
 — enerjisi , 9
 Solvantize iyon , 9
 Soxhlet aygıtı , 162 , 163
 Spektral analiz , 26
 Spektrofotometrik tayinler , 664
 Spektrokimyasal dizi , 599
 Spektroskop , 26
 Spektroskopik yöntemler , 43
 Spesifik alan , 447
 — reaksiyon , 24
 — yüzey , 447 , 448 , 449 , 450
 Spin free , 597 , 598
 — paired , 597
 Spot reaksiyon , 37
 — test yöntemi , 37
 Standart elektrot , 469
 — — gerilimi , 467 , 469 , 488 , 491 , 545
 — gerilim , 467 , 477 , 492 , 494 , 500
 — gerilimler çizelgesi , 490
 — hidrojen elektrot , 487 , 517 , 535 , 536
 — kalomel elektrot , 524
 — kinhidron elektrot , 526
 — pil , 487
 — — gerilimi , 478
 — yarım pil gerilimi , 467
 Stereo izomeri , 614 , 617
 Sterik etkiler , 632
 Stock sistemi , 572
 Stokes yasası , 133
 Stokiyometrik denge sabiti , 185
 Strong field , 598
 Strüktür izomerisi , 614
 Su aktifliği hatası , 531
 — buharı ile damıtma , 147 , 149 , 150
 Submikrogram yöntem , 3
 Susuz tuz , 9
 Suyun buhar basıncı , 143
 — disosiyasyon sabiti , 203 , 204
 — iyonlaşma sabiti , 203 , 204
 — iyonlaşması , 203
 Süblimasyon , 146
 Süblimleşme , 146
 Süblimleştirme , 11 , 146
 Süstitüsyon yöntemi , 65 , 72
 Süksinik asit , 201
 Sülfamik asit , 201
 Sülfat asidi , 197 , 198 , 201 , 209
 Sülfid asidi , 201
 Sülfotaleinler , 252
 Sülfür asidi , 201
 — çöktürmeleri , 361
 Süfürlerin amfoterliği , 225
 — çökmesi , 381
 Sürekli değişim yöntemi , 666
 Süspansiyon , 6
 Süzgeç , 135
 — kağıdı , 136
 Süzme , 135
 — tekniği , 137
 Süzüntü , 135
 Syn - , 633
 Système International d'Unités , 18
- T -
- Talk , 389
 Tampon çözeltiler , 281 , 283
 — değeri , 284
 — gücü , 284
 — karışımlar , 281
 Tamponlamanın mekanizması , 282
 Tanecik büyüklüğü , 316
 Tartarik asit , 201
 Tartım kutusu , 52 , 53
 Tartma , 45 , 79
 Tautomer , 243

Tautomeri , 243
 Tek kefeli teraziler , 72 , 73 , 74 , 75
 — renkli indikatör , 242
 Teknik birim sistemi , 17
 Tera , 19
 Terazi 45
 Terazilerin duyarlılığı , 78
 Terazinin duyarlılığı , 47 , 48 , 49 , 50 , 52
 Termodinamik denge sabiti , 185 , 188
 — sıcaklık , 18 , 21
 Ters akım ilkesi , 144
 Tersinir reaksiyon , 10
 Tetrabromofenolsulfoftalein , 254
 Tetragonal sistem , 388
 Tetrahedral kompleksler , 594
 Tetrahedron , 586 , 605
 Timol mavisi , 247 , 248 , 251 , 252
 Timoftalein , 252 , 254
 Ting ve McCabe aşırı doygunluk kuramı ,
 410
 Titrasyon , 38 , 39
 — çözeltisi , 39
 — reaksiyonu , 39
 Titre edilen madde , 39
 Titripleks , 665
 Topaz , 389
 Toplam kararlılık sabiti , 621 , 623
 — oluşum sabiti , 623
 Tozsu çöktürler , 446
 Trans - , 577 , 578
 Transisyon noktası , 317
 — sıcaklığı , 317
 Trigonal , 586
 — lipiramit , 586
 Triklinal sistem , 388
 Trimetilamin , 201
 2,4,6-trinitrofenol , 254
 Tutulmuş su , 12
 Tuz çözeltileri , 269
 — etkisi , 285 , 525
 — köprüsü , 475 , 476 , 477 , 520
 Tyndall olayı , 410

- U -

Ultramikro terazi , 52
 — teraziler , 75
 — yöntem , 3
 Uluslararası Birimler Sistemi , 18
 Uzunluk birimleri , 19
 Uzun salınım yöntemi , 56

- Ü -

Üniversal indikatör , 253

- V -

Vakum desikatörü , 15
 Vakumda damıtma , 146
 — süblimleştirme , 147
 — süzme , 138
 Vakumdaki ağırlık , 67 , 68 , 81
 Valans , 95
 — bağı kuramı , 581 , 586 , 685
 Valance bond theory , 586
 VBT , 581 , 586
 Van't Hoff denklemi , 312
 Verim hesapları , 392
 Viskozite , 424
 Voltaik pil , 476
 Volumetri , 38
 Volumetrik analiz , 38
 — yöntemler , 40

- W -

Weak field , 598
 Werner kompleksleri , 567
 Weston pili , 487

- Y -

Yapı izomerisi , 614

- Yapısal su , 13
- Yararlı tampon aralığı , 284
- Yan reaksiyonlar , 500
- Yarım pil , 467 , 475 , 476 , 477
- — gerilimi , 467
- reaksiyon , 464 , 495 , 544
- — gerilimi , 500
- Yarımikro terazi , 52
- yöntem , 3
- Yayınma spektruma , 26
- Yerine koyma yöntemi , 65 , 72
- Yığılma hızı , 436 , 443
- Yoğunlaşma , 141 , 144
- Yoğunluk , 22 , 85 , 107
- Yönelme hızı , 443
- Yük denklığı , 231 , 232
- Yüksek spinli , 597
- — kompleksler , 597 , 598
- Yükseltgenme aracı , 461 , 464
- Yükseltgen , 461 , 462 , 463 , 464 , 465 ,
466 , 470 , 489 , 490
- Yükseltgenen , 463
- Yükseltgenler , 502
- Yükseltgenme , 461 , 462 , 463 , 464 , 476 ,
477 , 492 , 538 , 539
- basamağı , 461 , 462 , 463 , 465 ,
493 , 495 , 568 569 , 575
- kuvveti , 489
- Yükseltgenme ve indirgenme , 461
- Yükseltgenmiş , 462 , 463 , 471
- Yüzde bileşim , 86
- konsantrasyon , 89
- Yüzey enerjisi , 414
- reaksiyonu , 428
- serbest enerjisi , 427
- Yüzeyde adsorplanmış su , 12
- Yüzeyin büyüme hızı , 429
- taşınma hızı , 429
- Yüzeylerin paralel yer değiştirmesi ilkesi ,
429
- alan kompleksler , 598
- asit anyonlarının hidrolizi , 276
- — çözeltileri , 207
- bazlar , 228 , 237
- baz çözeltileri , 207
- — katyonlarının hidrolizi , 277
- elektrolitler , 182
- Zeise tuzu , 571
- Zwitter-ion , 221

ISBN : 975-400-207-X

**Marmara Üniversitesi
Döner Sermaye İşletmesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.**