



T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
REKTÖRLÜĞÜ
SAYI : 002

ANALİTİK KİMYA

Prof. Vahdettin SEVİNÇ
Yük. Müh. Nevin YALÇIN

T. C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ MATBAASI
1993



T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
REKTÖRLÜĞÜ
SAYI : 002

00002

ANALİTİK KİMYA

Prof. Vahdettin SEVİNÇ

Yük. Müh. Nevin YALÇIN

Analiz-1992

Vahdettin-SEVINÇ

T. C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ MATBAASI
1993

ÖNSÖZ

Bu ders kitabı aslında Mühendislik Fakül-
teleri Metalurji Mühendisliği Bölümü öğrenci-
lerinin ilk yılda aldıkları Analitik Kimya
dersi dikkate alınarak hazırlanmıştır. Amaç,
belirtilen öğrencilere yardımcı olabilmektir.
Böylelikle derste not tutma sıkıntılarını ortadan
kalkacaktır.

Yukarıda tarif edilen çerçeve içerisinde
kalınmak için Analitik Kimya'nın temel konuları
en az teorik bilgilerle verilmeye çalışılmış-
tır. Ayrıca bu konuda son derece önem arzeden
laboratuvar çalışmaları için gerekli kaynaklar-
la bu bilgiler desteklenecektir.

Doğal olarak yapılabilecek her türlü ten-
kit memnuniyet ve fayda verecektir.

Analitik Kimya kitabının yayınlanmasına
imkan sağlayan İ.T.Ü.Sakarya Mühendislik Fakül-
tesi Yönetimine ve baskı işlerini titizlikle
yürüten Fakülte Matbaası Personeline teşekkürü
bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
1.GENEL BİLGİLER	
1.1. Giriş	1
1.2. Analitik Kimya ve Enstrümental Analiz..	2
1.3. Kimyasal Analiz	3
1.4. Analitik Reaksiyonlar	5
1.5. Analiz Çeşitleri	6
2.ASİTLER VE BAZLAR	
2.1. Asit ve Bazların Tanımları	8
2.2. Suyun İyonlaşması (Dissosiasyonu)	15
2.3. pH ve pOH Tanımları	18
2.4. Kuvvetli Asitler	20
2.5. Kuvvetli Bazlar	23
2.6. Zayıf Asitler	24
2.7. Çok Zayıf Asitler	27
2.8. Zayıf Bazlar	28
2.9. Çok Zayıf Bazlar	30
2.10. Poliasit ve Polibaz Çözeltileri	35
2.11. Zayıf Elektrolitlerin İyonlaşması	37
2.11.1. Dissosiasyon (İyonizasyon) Derecesi	38
2.11.2. Ostwald'ın Seyreltiklik Kanunu	39
2.12. Hidroliz	42
2.13. Tampon Çözeltiler	45
ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER	49
3.ÇÖKELME VE ÇÖZÜNME	
3.1. Çözünürlük Çarpımı	52

3.2. Çözünürlük Çarpımından Çözünürlüğe Geçiş	55
3.3. Çözünürlükten Çözünürlük Çarpımı Hesabı	58
3.4. Ortak İyon Etkisi	59
3.5. Seçmeli Çöktürme	61
3.6. Sülfürlerin Çöktürülmesi	63
3.7. Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler	64
ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER	66
4. KOMPLEKSLER	
4.1. Kompleks İyon Dengeleri	68
4.2. Kompleks İyonların Ayırışma Sabitleri ..	70
4.3. Kompleksleşme Yardımıyla Ayrılma	72
ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER	74
5. REDOKS İÇEREN REAKSIYONLAR	
5.1. Değerlik Kavramı	75
5.2. Redoks Reaksiyonlarının Yazılması	78
5.3. Redoks Reaksiyonlarının Denkleştirilmesi	82
5.3.1. Yarı Reaksiyonlar Yöntemi	83
5.3.2. Değerlik Değişmesi Yöntemi	87
ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER	93
KAYNAKLAR	96

GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Maddelerin bileşimleri analiz yolu ile belirlenebilir. Analiz sonucu bileşenlerin ne oldukları, nitelikleri ve herbirinin miktarı, nicelikleri saptanabilir. Analitik kimya bu belirlemeleri yapan ilim dalıdır.

Tekniğin gelişmesinde analitik kimya'nın büyük rolü olduğu gibi, analitik kimya'nın gelişmesinde de tekniğin büyük rolü vardır. Çünkü analitik kimya bünyesive yöntemleri bakımından bir çok duyarlı cihazların kullanılmasını gerektirir. Bu nedenle teknik ve analitik kimyanın gelişimi elele gider denilebilir. Özellikle optik, elektrik, magnetik ve radyoaktif yöntemlerin geliştirilmesiyle analitik kimya son zamanlarda yeni bir devreye girmiş, bu genel yöntemlerin yardımıyla maddenin göze

çarpan her özelliği üzerine, kendisini belirlemeye yarayan daha özel yöntemler kurulmuştur.

1.2. ANALİTİK KİMYA VE ENSTRUMENTAL ANALİZ

Analitik Kimya'nın bir dalı olarak gelişen "enstrumental analiz"artıkayrı birders şeklinialmıştır. Zamanımızda enstrumental analizin bazı yönlerine bakıp, her maksat için kullanılması ve klasik veya "yaşyöntemler" olarak bilinen gravimetrik, titrimetrik v. b. analizlerin terkedilmesini az da olsa önerenler vardır.Oysa enstrumental analiz çoğu kez bir analizin son aşamasında kullanılır.

Madde alete konulup ölçü yapılmadan önce bazı kimyasal işlemlere tabi tutulur. Bunlar; numune alma, çözme, indirgeme veya yükseltgeme, kompleksleştirme,pH ayarlaması,yabancı maddelerin uzaklaştırılması, derişim ayarlaması gibi işlemlerdir. Bunlara ilişkin temel bilgiler ise öğrenciye ilk olarak bir Temel Analitik Kimya dersinde sunulur.

Heriki dalın da kendine özgü üstünlükleri vardır.

Enstrumental analizin üstünlükleri:

- a) Klasik yöntemlerle tayin edilemeyen yapı aydınlatmalarında kullanılır.
- b) Ölçme işlemlerinde çoğunlukla analizin son safhalarında da olsa zaman kazandırır.
- c) Yöntemler oldukça duyarlıdır. Derişimi çok düşük olan maddeleri bile belirlemek mümkün-

dür.

d) Otomasyona uygundur.

Yaş yöntemin üstünlükleri:

a) Kimya öğrenimine kolay uyumu sağlarlar.

b) Önceden ayarlamayı gerektirmezler.

c) Öğrenilme ve uygulanmaları fazla bilgiyi gerektirmez.

d) Sonuçları değerlendirmek için deneyimli analizcilere gerek yoktur.

e) Doğruluk dereceleri yüksektir.

f) Fazla yatırım gerektirmezler.

1.3. KİMYASAL ANALİZ

Bir kimyasal bileşikte veya karışımda bulunan element veya element gruplarının aranmasına ve bunların o bileşik veya karışım içinde hangi oranda bulunduğu belirlenmesi için yapılan işlemlerin toplamına "Kimyasal Analiz" adı verilir.

Kimyasal analiz iki ayrı kısımda incelenir:

a) Kalitatif (Nitel) Analiz

b) Kantitatif (Nicel) Analiz

Kalitatif analizin görevi, verilen bir cismin hangi ana bileşenlerden (elementlerden) oluştuğunu belirlemektir. Bununla beraber cisimdeki elementlerin hangi durumlarda ve birbirleri ile ne gibi ilişkiler içinde bulduklarını belirlemek, yani cismin yapısını da aydınlatmak önemlidir. Genellikle maddelerin bileşenlerini doğrudan doğruya tanımak olanaksız olduğundan, bunların bazı maddelerin etkisiyle karakteristik ve duyularımızla anlayabileceğimiz yeni özellikler almasından yararlanır. Bu iş için katılan ve bileşimi önceden bilinen etkin maddelere "Kimyasal Reaktif (Belirteç)" ve meydana gelen olaya "Kimyasal Reaksiyon (Tepkime) adı verilir.

Birçok durumlarda tek başına kalitatif analiz bir madde veya karışımın yapısını tam olarak belirlemeye yeterlidir.

Hangi elementlerden oluştuğu kalitatif analiz yardımıyla bulunmuş olan bir cisimdeki elementlerin veya element gruplarının yüzde oranlarının belirlenmesi için yapılan işlemlerin tümüne "Kantitatif Analiz" denilir.

Kalitatif ve Kantitatif analiz inorganik analitik kimyanın iki büyük dalı olup, kantitatif analiz daima bir kalitatif analizi izler. Bundan dolayı kalitatif analiz boyunca yapılan gözlemler büyük önem taşır.

Kalitatif yöntemler daha genel olup bazı küçük ilavelerle kantitatif yöntem olarak kullanılabilirler. Analizi yapılacak madde katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilir. Buna

göre değişik tip analiz yöntemleri seçilir. Genel olarak bir analizin ilk aşamasını numune alma, çözme ve ayırma işlemleri oluşturur.

1.4. ANALİTİK REAKSİYONLAR

Bir reaksiyonun analitik amaçlarla kullanılabilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi gereklidir.

a) Reaksiyon karakteristik olmalıdır. Yani sonuçta örnek olarak, bir çökelek, bir renk veya gaz çıkışı oluşmalıdır.

b) Reaksiyon spesifik olmalıdır. Yalnızca aranan tek bir maddenin varlığında gözlenebilir bir reaksiyon vermelidir.

c) Reaksiyon hassas olmalıdır. Aranan maddenin çok düşük derişimlerini dahi kesin bir biçimde belirtmelidir.

Ancak spesifik olan reaksiyonlar çok azdır. Bu nedenle spesifikliği arttırmak için ayırmalar yapılır. Ayırmada amaç, genel bir ayıraç kullanılarak birçok maddeyi bir grup altında çöktürmek ve daha sonra belirtme reaksiyonunu uygulamaktır. Bir reaksiyonun spesifikliği, reaksiyon şartlarının veya ayıracın değiştirilmesiyle de gerçekleştirilebilir.

Analitik reaksiyonlar genel olarak iki kısma ayrılırlar:

- a) Kuru ortamda oluşmalar,
- b) Sulu ortamda oluşmalar.

Kuru ortamda yapılan veya katı maddelerle gerçekleştirilen reaksiyonlar, eritme yoluyla ve genellikle yüksek sıcaklıkta yapılır. Çözünürleştirme reaksiyonları ve ön deneyler (metal tuzlarının alevi renklendirmeleri vb) bu gruba girerler.

Sulu ortamda oluşan yani çözeltilerdeki reaksiyonlar ise analizin büyük bir bölümünü kapsarlar. Çözeltilerde oluşan reaksiyonlar "Kütlelerin Etkimesi Kanununa" uyarlar.

Bu reaksiyonlar arasında,

- Basit çökme,
- Çözünme,
- Redoks (İndirgenme-Yükseltgenme olayları),
- Redoksle birlikte çökme,
- Disproporsiyonlaşma,
- Hidroliz,
- Kompleksleşme,

olayları sayılabilir.

1.5. ANALİZ ÇEŞİTLERİ

Analizi yapılacak madde miktarına göre, günümüzde, uygulanan başlıca analiz çeşitleri Tablo-1'deki gibidir.

Tablo-1

Analiz Çeşidi	Analiz edilecek örneğin yaklaşık miktarı
Makro Analiz	50 mg'dan büyük miktar.
Semi-Mikro Analiz	10-50 mg arasındaki mik.
Mikro Analiz	1-20 mg arasındaki mik.
Ultra-Mikro Analiz	0,001-1 mg arasındaki mik.
Sub-Mikro Analiz	0,001 mg (1 µg)'dan daha düşük miktarlar

Miktarı az olan maddeler ile ancak semi-mikro, mikro ve ultra-mikro gibi daha az gelişmiş analizlerle çalışmak mümkündür. Özellikle son üç yöntem araştırmalarda kullanılır. Öğretim laboratuvarlarında ise semi-mikro analiz uygulanır.

ASİTLER VE BAZLAR

2.1. ASİT VE BAZLARIN TANIMLARI

Sulu ortamda oluşan reaksiyonlar genel olarak üç gruba ayrılmaktadır.

- a) İyon-iyon reaksiyonları,
- b) İyon-molekül reaksiyonları,
- c) Molekül-molekül reaksiyonları.

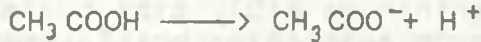
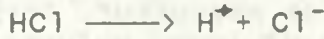
Analitik Kimyada yer alan reaksiyonlar daha çok ilk gruba ve az olarak da ikinci gruba girerler.

Birinci gruba giren başlıca reaksiyonlar, asit, baz ve tuz reaksiyonlarıdır.

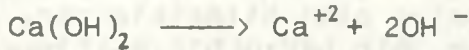
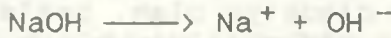
Kimyanın en önemli bölümlerinden birisi

asit ve bazlardan oluşmaktadır. Çünkü kimyasal reaksiyonların çoğu asit ve baz reaksiyonlarıdır. Çok eski kimyacılar bile bunun önemini kavramışlar ve asit ile bazın iyi tanımlanmalarının birçok konunun anahtarını oluşturacağını açıklamışlardır.

19. Yüzyılın sonlarında asit ve bazların tanımı Swante Arrhenius tarafından yapılmış ve uzun zaman bu tanım kullanılmıştır. Arrhenius'a göre asit, sulu ortama hidrojen iyonları, H^+ verebilen, mavi turnusolu kırmızı yapan, bazı metallerde hidrojen gazı veren, ekşimsi bir maddedir.

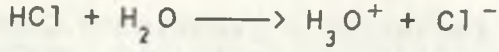


Baz, sulu ortama hidroksil iyonları, OH^- verebilen, kırmızı turnusolu mavi yapan, hidrojen iyonlarıyla su oluşturarak asitleri nötralleştiren bir maddedir.



Arrhenius tarafından yapılan bu tanımların daha sonra anlaşılan bazı yetersizlikleri şunlardır:

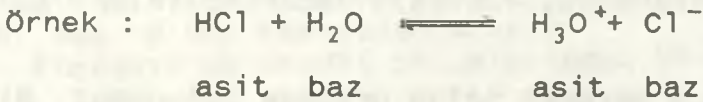
a) Proton serbest halde ortamda bulunamaz. Bir atom veya gruptan diğerine geçer.



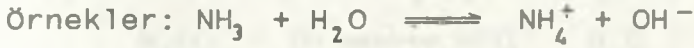
Proton yapısında hiç elektron taşımaması nedeniyle iyonlar arasında ayrı bir yer alır. Çapı diğer iyonlardan yüzbinlerce defa daha küçüktür (10^{-13} cm). Bu yüzden proton su molekülleri tarafından diğer iyonlara kıyasla çok daha kolay ve kuvvetle tutulur. Yapılan denemeler, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Perklorik asit mono hidrat)'un bile kristal yapısının H_3O^+ ve ClO_4^- şeklinde olduğunu göstermiştir.

b) HCl ile reaksiyon verdiği halde NH_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 gibi yapısında hidroksil iyonu bulunmayan bazlar da mevcuttur. Arrhenius tanımı ayrıca içinde H^+ iyonu bulunmayan bileşiklerin çözeltilerinin ve AlCl_3 gibi tuzları içeren çözeltilerin asitliğini açıklayamamaktadır.

1923 yılında T.M.Lowry-J.M.Bronsted asit ve bazların daha iyi bir tanımını yapmıştır. Bu tanıma göre, asit proton veren, baz ise proton alan bir maddedir. Burada asit, genel olarak sulu çözeltilerde hidroksonyum iyonu ile anyonlara disosiyeye olan, bazlar ise genelde sulu çözeltide hidroksil iyonları ile katyonlara disosiyeye olan bileşiklerdir. Bu tanımda temel ilke, bir bazın bir asitle reaksiyonundan yeni bir baz ve yeni bir asit türemesidir.



Deneyler bu reaksiyonun iki yönlü olduğunu göstermiştir. Bu durumda H_3O^+ ile H_2O ve HCl ile Cl^- ye "asit-baz çiftleri" denilir.



baz asit asit baz



baz asit asit baz



asit baz baz asit

Genel olarak,

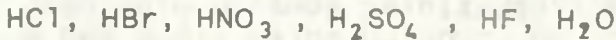


yazılabilir.

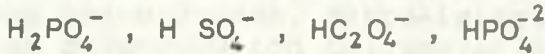
Sulu ortamda asit ve baz özelliği gösteren başlıca maddeler:

a) Asitler:

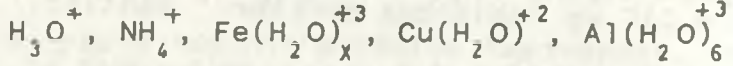
- Molekül halinde olanlar:



- Anyon halinde olanlar:



- Katyon halinde olanlar:

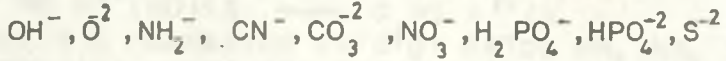


b) Bazlar:

- Molekül halinde olanlar:



- Anyon halinde olanlar:



Lowry-Bronsted tanımına göre, sulu ortamda bütün katyonlar asit, bütün anyonlar da bazdır ve asitle reaksiyona giren herhangi bir iyon veya molekül baz sayılır.

KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2O , MgO gibi maddelerin bazlık özelliği formüllerinin değil, içlerinde bulunan OH^- ve O^{2-} iyonlarının özellikleridir.

H_2O ve H_2PO_4^- gibi maddeler hem asit hem de baz özelliğini gösterirler.



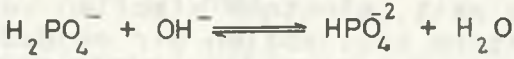
(baz)



(asit)



(baz)

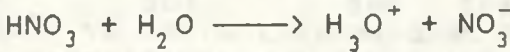


(asit)

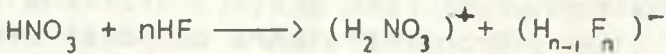
Görüldüğü gibi çoğu kez bir maddenin asit veya baz olduğunu kesinlikle ifade etmek olanaksızdır.

Asitlik ve bazlık özellikleri ortama çok bağlıdır. Ortamın değişmesiyle, bu özelliklerde büyük değişmeler meydana gelir. Sulu ortamda zayıf bir asit olan asetik asit, sıvı amonyak içinde kuvvetli bir asittir.

Sulu ortamda çok kuvvetli bir asit olarak bilinen nitrik asit,



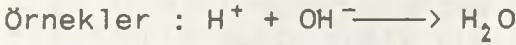
sıvı hidrojen fluorür içinde baz olarak hareket eder.



Proton sulu ortamda yalnız değil su molekülüne bağlanmış halde bulunur. Bu genellikle H_3O^+ şeklinde gösterilir. H_3O^+ iyonu 10^{-3} saniyede su moleküllerini birinden diğerine taşıdığından, gerçekte ortamda H_3O_4^+ iyonunun bulunduğu son çalışmalarla gösterilmiştir. Bütün bunların bilinmesiyle beraber,

protonun gösterilişinde H^+ veya H_3O^+ kullanılır.

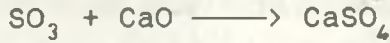
Asit ve bazların elektronla tanımı, 1923 yılında G.N. Lewis tarafından yapılmıştır. Lewis'e göre asit, elektron alabilen veya elektron çiftine katılabilen bir maddedir. Baz, elektron verebilen veya ortaklanmamış elektronu bulunan bir maddedir.



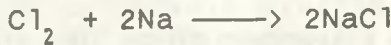
asit baz



asit baz



asit baz tuz



asit baz tuz

Lowry-Bronsted'e göre baz olan bir madde, Lewis'e göre de bazdır. Ancak asit farklıdır. Lewis'in asit-baz tanımı daha bilimsel ve modern olduğu halde analitik kimyada asit-baz reaksiyonları genelde, sulu ortamda olduğundan ve proton alışverişi gerektirdiğinden, asitlik ve bazlık işlemlerinde Lowry-Bronsted tanımı kullanılacaktır.

Asitler genellikle iki kısma ayrılır:

a) Oksi asitler: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, $HMnO_4$,
 HNO_3

Bunlarda proton doğrudan doğruya bir oksijene, oksijen de pozitif yüklü başka bir atoma bağlıdır.

b) İkili asitler: HCl , HBr , HF , HI

Asit ve bazlar sulu ortamda iyonlarına ayrılma (disosiyasyon) derecelerine göre üç gruba ayrılabilirler.

- a) Kuvvetli,
- b) Orta,
- c) Zayıf.

Asit ve bazları kıyaslamak amacıyla sudan da yararlanılır. Saf suda çözüldüklerinde sudan daha fazla H_3O^+ veren maddelere asit ve saf sudan daha fazla OH^- verenlere de baz denir. Analitik kimyada aksi söylenmedikçe çözücü denilince su anlaşılır.

2.2. SUYUN İYONLAŞMASI (DISSOSİYASYONU)

Saf su üzerinde yapılan iletkenlik ölçümleri suyun zayıf elektrolit özelliğinin olduğunu ve elektrik akımını iletmediğini göster-

miştir. Bu özellik suyun az da olsa iyonlarına ayrılmasından dolayı vardır.



Suyun bu ayrışması HCl, NaOH gibi kuvvetli bir elektrolitin normal bir çözeltisinin 10 milyonda biri kadardır. Kimyasal denge kuralı uygulanırsa su için denge sabiti,

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

olarak yazılır. Saf suyun molaritesi, $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5$ olup, sabittir ve K sabiti içine alınabilir.

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot K = (55,5)^2 \cdot K = K_{\text{su}}$$

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

K_{su} , suyun iyon çarpımıdır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M/l}$$

olduğundan,

$$K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

elde edilir.

Bu değer oda sıcaklığı içindir. Sıcaklık art-

tıkça bu değer de artar. Yani sıcaklık yükseldikçe suyun iyonlarına ayrılma derecesi artar (Tablo 2).

Tablo - 2

Sıcaklık °C	Ksu
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
50	$5,5 \cdot 10^{-14}$
100	$48 \cdot 10^{-14}$

Ortamın asidik veya bazik olması,

$$[H_3O^+][OH^-] = Ksu = 10^{-14}$$

bağıntısının sonucunu değiştirmez, yalnızca ortamın türüne göre $[H_3O^+]$ artarken, $[OH^-]$ azalır veya tersi olur.

Tamamen iyonlarına ayrıldığı varsayılan 0,01 M asit veya 0,01 M baz içeren bir çözeltinin H_3O^+ veya OH^- derişimi şöyledir.

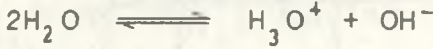
Asit için, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ iyon-gram/l

$$[OH^-] = 10^{-12} \text{ iyon-gram/l}$$

Baz için, $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ iyon-gram/l

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$ iyon-gram/l

Saf suya asit veya baz katıldığında denge bozulur. Her iki halde de suyun iyonlaşmasından ileri gelen iyonların miktarı azalır.



2.3. pH ve pOH TANIMLARI

İyon derişimleri daha önceden de görüldüğü gibi, genellikle üslü sayılarla gösterimi gerektirecek kadar küçüktür. Bu yazım şekli çoğu bakımlardan ve özellikle grafikli çalışmalarda zorluklara yol açtığından, derişimler (daha doğrusu aktiflikler) ilk kez Sörensen tarafından eksi logaritma kullanılarak ifade edilmiştir. Buna göre,

$$a = fxc$$

a: Aktiflik

f: Aktiflik katsayısı

c: Derişim

ile verilir.

Aktiflikler yerine çözeltilerin seyreltik olmaları nedeniyle günlük işlerde daha çok derişim kullanılır.

$$- \log [H_3O^+] = \text{colog}[H_3O^+] = \text{pH}$$

yazılır.

Aynı şekilde az kullanılmakla beraber OH i-
çinde,

$$- \log [OH^-] = \text{colog} [OH^-] = \text{pOH}$$

yazılabilir.

Asit ve baz derişimlerinin yüksek olmadığı ortamlarda H^+ derişiminin göstergesi olarak pH kullanılır. Buna göre $\text{pH} = 0$ ile $\text{pH} = 14$ arası çözeltilerin asitlik derecesini gösterir. Bu değerler K_{su} değerinin oda sıcaklığında 10^{-14} olmasından kaynaklanır.

Örneğin :

$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ M için, } \text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7$$

$$[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-12} \text{ M için, } \text{pH} = -\log(3 \cdot 10^{-12}) = 11,53$$

$$[OH^-] = 10^{-2} \text{ M için, } \text{pOH} = -\log 10^{-2} = 2$$

olarak hesaplanır.

Bazen pH veya pOH değeri bilinen bir çözeltinin derişimi istenebilir.

Örneğin :

pH = -1 durumunda H^+ derişiminin hesaplanmasından;

$$pH = -\log (H^+) = -1$$

$$\log (H^+) = 1$$

$$(H^+) = 10 \text{ M}$$

bulunur.

$(H^-) = 10^{-pH}$ ve $(OH^-) = 10^{-pOH}$ bağıntıları bu tür problemleri çözmek için verilmiştir.

Saf su gibi pH 'ı 7 olan bir çözeltiye "nötral çözelti" denir. Bu durumda,

$$[H_3O^+] = 10^7 = [OH^-]$$

olur.

Bir seyreltik çözeltide,

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ ve } pH + pOH = 14$$

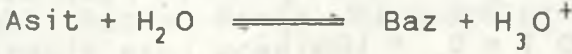
olarak bilindiğinden, pH 'ı bilinen bir çözeltinin pOH değeri de bilinir.

Ayrıca bu duruma göre, pOH ile belirtilecek bir özellik pH ile de ifade edilebilir.

2.4. KUVVETLİ ASİTLER

Seyreltik çözeltilerinde % 100 'e yakın

oranda disosiyeye olan asitlere kuvvetli asitler denilir. Bu asitler su ile olan reaksiyonlarında, protonlarını kantitatif olarak H_3O^+ vermek üzere suya verirler ve



dengesi tamamen sağa kayar.

Böyle bir çözeltideki hidrojen iyonu derişimi, asidin disosiasyonundan gelen H^+ ile suyun disosiasyonundan gelen H^+ derişimi toplamına eşittir. İki kaynaktan gelen bu protonların karışmasını önlemek için, sudan gelen H^+ yerine, onunla eşdeğer olan OH^- nin derişimi alınabilir.

$C = H$ asidinin derişimi olmak üzere,
A A

$$[H_3O^+] = C + [OH^-]$$

A

yazılabilir.

Asidin çözeltideki derişimi 10^{-6} M'den büyük olduğu hallerde C_A yanında $[OH^-]$ ihmal edilebilir.

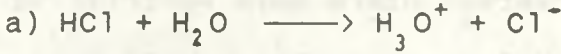
Bu durumda, $[H_3O^+] = C_A$ olur ki, bu da kuvvetli asitlerde hidrojen iyonu derişiminin alınan asidin derişimine eşit olduğunu gösterir.

Örnek (2-1) : 0,1 M HCl çözeltisinde,

a) Çözelti pH 'sı nedir ?

b) Bu çözeltide sudan gelen H^+ derişimi nedir?

Çözüm :



$$[H_3O^+] = C_A + [OH^-]$$

C_A , 10^{-6} M'den büyük olduğundan $[OH^-]$ ihmal edilirse,

$$[H_3O^+] = 10^{-1} \text{ ve } pH = 1 \text{ olur.}$$

$$b) [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$[10^{-1}][OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-13}$ dır. $[H_3O^+]$ nın değeri de ancak bu kadar olabilir.

$$[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ iyon-gram/litre}$$

Asit ister kuvvetli isterse zayıf olsun derişimi $10^{-5} - 10^{-8}$ M arasında iken, sudan gelen (H^+) asitten gelen (H^+) yanında ihmal edilemez.

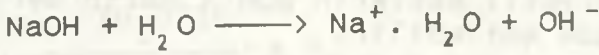
Kuvvetli asitlerin pH'ı asidin derişimi ile ifade edilebilir.

$$pH = \log \frac{1}{C_A} = -\log C_A$$

Asitlik sabiti K_a , bu asitlerde ∞ olur.

2.5. KUVVETLİ BAZLAR

Seyreltik çözeltilerinde tamamen disosiyeye olan veya iyonlarına ayrılan bazlara kuvvetli bazlar denir. Bu maddeler su üzerine kantitatif etki ederler.



Kuvvetli bazların çözeltilerindeki $[\text{OH}^-]$, bazdan gelen $[\text{OH}^-]$ ile sudan gelen $[\text{OH}^-]$ toplamına eşittir. Sudan gelen $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 'a eşittir. C_B = Bazın başlangıç derişimi olmak üzere,
$$[\text{OH}^-] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

yazılabilir. Baz derişimi 10^{-6} M'den büyük olunca:

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

alınabilir. Bazın derişimi 10^{-6} - 10^{-8} M arasında olunca, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ hesaba katılır. Bunların bazlık sabitleri çok büyük olup, $K = \infty$ dur.

Örnek (2-2) : Derişimi 0,01 M olan NaOH çözeltisinin pH 'ı nedir?

$$[\text{OH}^-] = C_B + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad C_B > 10^{-6} \text{ M olduğundan}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ ihmal edilir.

$$[\text{OH}^-] = C_B = 10^{-2}, \quad \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$10^{-2} \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-12} \text{ iyon-g/l}$$

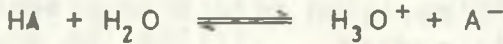
$$pH = 12$$

Kuvvetli bazların pOH'ı bazın derişimi ile ifade edilebilir.

$$pOH = -\log C_B$$

2.6. ZAYIF ASİTLER

Seyreltik çözeltilerinde tamamen iyonlarına ayrılamayan asitlere zayıf asitler denir. Bunlar %100 oranında iyonlaşmadıklarından, iyonlaşmaları denge sabitlerine bağılı olarak ifade edilir. Böyle asitlerin çözeltilerinde bir denge kurulur.



Bu olaya kütlelerin tesiri kanunu uygulanırsa,

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = K_a$$

C_A = Asidin başlangıç derişimi olmak üzere,

$$C_A = [HA] + [H_3O^+]$$

olur. Asit oldukça zayıf olmasına rağmen, derişimi 10^{-6} M'den daha büyük olunca, suyun disosiasyonundan gelen $[H_3O^+]$, asitten gelen $[H_3O^+]$ yanında ihmal edilebilir.

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

$[HA] = C_A - [H_3O^+]$ ifadelerini K_a 'da yerlerine koyarsak,

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C_A - [H_3O^+]} = K_a$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a (C_A - [H_3O^+])}$$

elde edilir.

$K_a = 10^{-5}$ veya daha küçük ve asit çok seyreltik değilse, $C_A - [H_3O^+] = C_A$ alınabilir. Bu durumda

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

olur ve

$$pH = -\frac{1}{2} (\log C_A + \log K_a)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_A$$

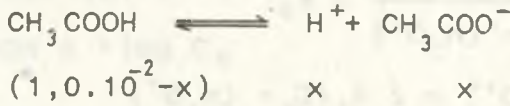
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_A) \text{ bulunur.}$$

pH bu çözeltilerde 4'den büyüktür. Denge sabitleri ise 10^{-8} 'den büyüktür.

Bu asitler iyonlaşabilen tek bir H^+ taşırlarsa

mono bazik asit veya tek iyonlaşmalı asit, iki ya da daha fazla iyonlaşabilen H^+ taşırlarsa, polibazik asit veya çok iyonlaşmalı asit adını alırlar.

Örnek (2-3) : 0,01 N Asetik asit CH_3COOH , çözeltilisinde CH_3COOH , H^+ , CH_3COO^- derişimlerini ve çözelti pH^3 sını hesaplayınız. Asetik asit için $K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$ dir.
 x , 1 litre çözeltide iyonlaşan mol sayısı ise,



$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{(CH_3COOH)} = \frac{(x)(x)}{(1,0 \cdot 10^{-2} - x)} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 + 1,85 \cdot 10^{-5}x - 1,8 \cdot 10^{-7} = 0$$

Buradan,

$$x = [H^+] = [CH_3COO^-] = 4,301 \cdot 10^{-4}$$

$$[CH_3COOH] = 1,0 \cdot 10^{-2} - 4,301 \cdot 10^{-4} = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\frac{1}{2} (\log C_A + \log K_a) \text{ formülünden}$$

$$pH = -\frac{1}{2} (\log 1 \cdot 10^{-2} + \log 1,85 \cdot 10^{-5})$$

$$pH = 3,4 \text{ bulunur.}$$

2.7. ÇOK ZAYIF ASİTLER

Seyreltik çözeltilerinde dahi suda eser halde iyonlarına ayrılan asitlere çok zayıf asitler denir. Hidrosiyanik asit HCN, borik asit H_3BO_3 , gibi asitlik sabitleri 10^9 'dan düşük olan maddeler bu asitlere örnektir.



$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a \quad \text{ve} \quad [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

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

$$[A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H_3O^+]} \quad \text{olduğundan}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a [HA]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} \quad \text{olur.}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a [HA] + K_{su}}$$

$$[HA] = C_A$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_A + K_{su}}$$

Örnek (2-4) : Konsantrasyonu 10^{-5} M olan bir asidin pH'sını hesaplayınız. $K_a = 1,0 \cdot 10^{-9}$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_A + K_{su}}$$

$$[H^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-5} + 10^{-14}}$$

$$[H^+] = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,85$$

2.8. ZAYIF BAZLAR

Zayıf bazların iyonlaşmaları da zayıf asitlerinkine benzer ve seyreltik çözeltilerinde bile tamamen iyonlarına ayrılmayan bazlar zayıf bazlar olarak tanımlanır. Baz B, başlangıç derişimi C_B ise,



dengesi oluşur. Bu dengeye kütlelerin tesiri kanunu uygulandığında,

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

elde edilir. OH^- su ve bazdan olmak üzere iki kaynaktan gelir. Baz derişimi 10^{-6} 'dan büyük, K_b 'de 10^{-5} 'den küçük olmak şartıyla sudan ge-

len $[\text{OH}^-]$, bazdan gelen $[\text{OH}^-]$ yanında ihmal edilebilir.

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] \quad \text{ve} \quad [\text{B}] = C_B - [\text{OH}^-]$$

alınarak,

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

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_B = 0$$

veya bazın derişimi çok düşük olmamak şartıyla,

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

alınabileceğinden,

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

$$pK_a + pK_b = pK_{su} = 14$$

$$pH + pOH = pK_{su} = 14$$

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

eşitlikleri kullanılarak

$$pH = \frac{1}{2} pK_{su} + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_B \quad \text{ve}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pC_B$$

bulunur.

Örnek (2-5) : 0,1 M NH_3 çözeltisinin pOH ve pH'ını hesaplayınız. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_B} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ iyon-g/l}$$

$$\text{pOH} = 2,89$$

$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_B = 0$ denklemine göre çözüm,

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}}{2}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ iyon-g/l}$$

$$\text{pH} = 11,13$$

2.9. ÇOK ZAYIF BAZLAR

Seyreltik çözeltilerinde bile sulu ortamda eser halde iyonlarına ayrılan bazlara çok zayıf bazlar denir. Bunların bazlık sabitleri genellikle 10^{-9} 'den düşüktür.



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

Öte yandan, $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ olduğundan

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{su}}{[\text{OH}^-]}, \quad [\text{BH}^+] = \frac{K_b \cdot [\text{B}]}{[\text{OH}^-]}$$

değerleri yazılarak,

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

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

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B + K_{su}} \text{ elde edilir.}$$

Anilin ve piridin çok zayıf bazlara örnektir.

HA / A^- asit-baz çiftinin bazı ile hazırlanmış bir çözeltideki prototropi (proton alışverişi) ile bunun sabiti,



$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_b$$

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

yazılarak,

$$\frac{K_{s_u} \cdot [HA]}{[H_3O^+][A^-]} = K_b \quad \text{ve buradan}$$

$$K_{s_u} = K_a \cdot K_b \quad \text{veya}$$

$$pK_a + pK_b = pK_{s_u} \quad , \quad pK_a + pK_b = 14$$

elde edilir. Bazı asitlerin pK_a ve pK_b sabitleri (Tablo-3)'de verilmiştir.

Tablo-3

Asit ve bazların kuvvetlerinin pK değerine göre sıralanışı.

KUVVET	pK _a	DENGE	pK _b
Çok Kuvvetli pK<0	~ -10	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$	~ 24
	~ -7	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	~ 21
	~ -3	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	~ 17
	-1,74	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	15,74
	-1,32	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	15,32
Kuvvetli pK=0-4,5	1,92	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	12,08
	1,96	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	12,04
	2,32	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	11,68
	3,14	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	10,86
Orta Kuvvetli pK=4,5-9	4,75	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	9,25
	6,52	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	7,48
	6,92	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	7,08
	7,12	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	6,88
Zayıf pK=9-14	9,25	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	4,75
	10,40	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	3,60
	12,32	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	1,68
Çok Zayıf pK>14	15,74	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-1,74
	~ 24	$\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$	~ -10

Bir çözeltinin asitliği veya bazlığı o çözeltideki H^+ molar derişimi ile ölçülür.

pH < 7 Asidik çözeltiler

pH = 7 Nötral çözeltiler

pH > 7 Bazik çözeltiler

Derişimlerin yüksek olmadığı ortamlarda gösterge olarak pH 'nın kullanılması elverişlidir (Tablo-4). pH = 0 ile pH = 14 arasında çözeltilerin asitlik derecesini gösterir.

Tablo-4

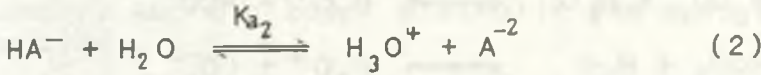
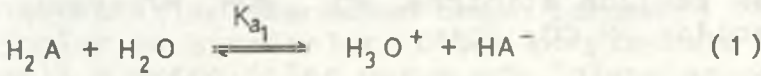
[H]	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	7	8	9	14
[OH]	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^0
pOH	14	13	12	11	7	6	5	0

pH = 0 ————— 7 ————— 14

Asitlik artar Baziklik artar
 <———— Nötür —————>

2.10. POLİASİT VE POLİBAZ ÇÖZELTİLERİ

Poliasit veya polibaz çözeltileri arka arkaya birkaç proton veya birkaç hidroksit iyonu verebilirler. H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2SO_4 gibi asitler bu şekildedirler, Poliprotik asitler de denilen bu asitlerin K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} gibi birden çok asitlik sabitleri vardır.



Zayıf poliasit veya polibazların sulu çözeltilerinin hesabında, genel olarak, yalnız birinci asitlik veya birinci bazlık sabitleri dikkate alınır. Çünkü, birçok poliasit veya polibazların çok seyreltik olmayan çözeltileri için birinci asitlik veya birinci bazlık sabiti yanında ötekiler etkisiz gibidir. Açıkça görülür ki, ilk proton ikinciden çok daha kolay verilmektedir. H_2CO_3 örneğindeki gibi $K_{a1} \geq 10^3 K_{a2}$ durumunda dibazik asit monobazik asitmiş gibi görülebilir.

H_2CO_3 'da asitlik sabitleri,

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ olup } \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 0,94 \cdot 10^4 \text{ dir.}$$

Asit sabitlerinden biri diğ erinin 10.000 katı oldu ğ u için H_2CO_3 bir monobazik asit gibi düşünülür ve hesaplarda yalnızca ilk iyonlaş ma denklemi gözönüne alınır.

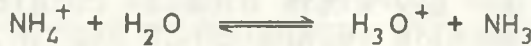
$K_{a1} < 1000 K_{a2}$ ise ikinci denklemde oluşan $[H_3O^+]$ derişimi de hesaba katılır.

Poliprotik asit çözeltilerinde bazik ortamdan asitli ortama doğru, M kasyonu gösterecek şekilde alınırsa, MO^- , MOH , M^+ sırası yazılabilir. H_2CO_3 için,



dengelerinde bu sıra CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 şeklindedir.

Aynı sıra NH_4^+ için yazılırsa,



dengelerinde, NH_2^- , NH_3 , NH_4^+ şeklindedir. HCO_3^- veya MOH gibi bileşikler bazen asit bazen baz rolünü oynarlar, bunlara Amfolitler denir.

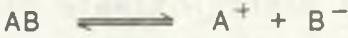
Bir amfolit çözeltilisinin pH'sı

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

olarak verilir. Bunlar pK_1 'lı bir asit ve pK_2 'lı bir baz sisteminden oluşmuşlardır ve derişim her iki sistemde de aynıdır.

2.11. ZAYIF ELEKTROLİTLERİN İYONLAŞMASI

Zayıf elektrolitler suda çözündüklerinde zayıflıkları oranında az veya çok iyonlarına ayrılırlar, yani disosiyasyon olurlar. Kuvvetli elektrolitler ise hemen hemen tamamen iyonlarına ayrılırlar, Diğer bir deyimle kuvvetli elektrolitler durumunda "disosiyasyon" tamdır. AB bir zayıf elektrolit ise sulu çözeltilerde ,



dengeyi vardır. Buna göre,

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

olur. K = elektrolitin disosiyasyon veya iyonlaşma sabiti. Zayıf elektrolit olarak, zayıf asitler veya zayıf bazlar alındığında K sabiti asit sabiti veya baz sabiti olur. Bazı asit ve bazların iyonlaşmaları (Tablo-5)'de verilmiştir.

Tablo-5

Bazı asit ve bazların iyonlaşmaları

MADDE	DENGE	K
Klorür asidi	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	$K_a \gg 1$
Asetik asit	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$
Karbonik asit	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_a = 4,5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_a = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Amonyak	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_b = 1,73 \cdot 10^{-5}$

2.11.1. Disosiasyon (iyonizasyon) derecesi

Saf suda çözülmüş bir maddenin 1 formül-gramından oluşabilecek, iyon-gram cinsinden anyon yada katyon sayısına disosiasyon (iyonizasyon) derecesi denir.

α = Disosiasyon derecesi

$100 \cdot \alpha$ = Disosiasyon yüzdesi

Aynı maddenin değişik iki derişimindeki disosiasyon dereceleri arasındaki oran, derişimlerinin karekökü ile ters orantılıdır.

$$\frac{a_1}{a_2} = \sqrt{\frac{C_2}{C_1}}$$

Burada, $a_1 = C_1$ derişimindeki disosiasyon derecesi, $a_2 = C_2$ derişimindeki disosiasyon derecesidir.

2.11.2. Ostwald'ın Seyreltiklik Kanunu

Zayıf bir elektrolitin iyonlaşması,



şeklinde gerçekleşir.

C = AB elektrolitinin başlangıç derişimi,

a = AB elektrolitinin disosiasyon derecesi ise

$$[A^+] = C \cdot a \text{ mol/l}$$

$$[B^-] = C \cdot a \text{ mol/l}$$

$$[AB] = C - C \cdot a = C(1-a) \text{ olur.}$$

Bu değerler denge ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{(a \cdot C)(a \cdot C)}{C(1-a)} = \frac{a^2 \cdot C}{1-a}$$

bulunur. Bu bağıntı "Ostwald'ın seyreltiklik

kanunu" olarak bilinir.

α , çok küçük ise $1-\alpha = 1$ alınır ve bağıntı,

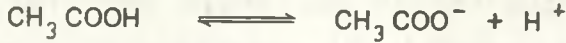
$$K = \alpha^2 \cdot C$$

veya,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

olur. Derişimin artmasıyla disosiasyon derecesi azalır.

Örnek (2-6) : 0,1 M asetik asit çözeltisi 25°C da % 1,3 oranında disosiyeye olduğuna göre K_a 'yı bulunuz.



Disosiyeye olan miktar: $0,1 \cdot 0,013 = 0,0013$ mol/l

Buna göre, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0013$ mol/l

Denge halinde $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 0,0013 = 0,0987$ mol/l ve

$$K = \frac{(1,3 \cdot 10^{-3})(1,3 \cdot 10^{-3})}{9,87 \cdot 10^{-2}} = 1,71 \cdot 10^{-5}$$

olur.

Örnek (2-7) : Molar derişimi 2 olan HF'ün di-

sosiasyon yüzdesini hesaplayınız ve molar derişimi 0,8 olan HF çözeltisinin disosiasyon yüzdesi ile karşılaştırınız. $K_a = 6,9 \cdot 10^{-4}$



$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = x$ denilirse,

$[\text{HF}] = 2-x$ olur.

$$\frac{(x)(x)}{2-x} = 6,9 \cdot 10^{-4}$$

$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = x = 3,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l ve disosiasyon yüzdesi $= \frac{3,7 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 100 = \% 1,85$
Molar derişimin 0,8 olduğu durumda,

$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = x$ ve $[\text{HF}] = 0,8-x$ alınır.

$$\frac{(x)(x)}{(0,8-x)} = 6,9 \cdot 10^{-4}$$

$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] = x = 2,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l ve disosiasyon yüzdesi :

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{0,8} \cdot 100 = \% 3$$

Buiki durumun karşılaştırılması derişimin artmasıyla disosiasyon derecesinin azaldığını

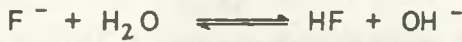
gösterir.

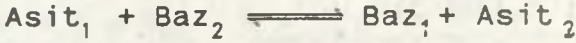
2.12. HİDROLİZ

Bir tuz suda çözüldüğünde elde edilen çözelti nötr, asidik veya bazik olabilir.

- a) Kuvvetli asit ile kuvvetli bir bazın iyonlarından oluşan NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 gibi tuzların sulu çözeltileri nötr olur.
- b) Zayıf asit ile kuvvetli bir bazın tuzunun, NaCN , CH_3COONa , K_2CO_3 gibi, sulu çözeltileri bazik olur.
- c) Kuvvetli asit ile zayıf bir bazın tuzunun sulu çözeltileri asidik olur. Örneğin FeCl_3 , NH_4Cl gibi.
- d) Zayıf asit ile zayıf bir bazın reaksiyonundan oluşan tuzlar ise oluştukları asit ve bazın kuvvetlerine ve kendi çözünürlüklerine bağlı olarak asidik, nötr veya bazik çözeltiler verebilirler. Örneğin $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2S_3 , NH_4F gibi.

Önceleri hidroliz terimi, suyun zayıf asit veya zayıf alkali tuzları üzerine olan etkisi için kullanılırken bugün suyun bütün asitler ve bazlar üzerine etkisi anlamında kullanılır.



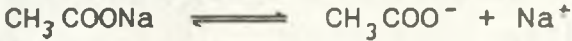


iyonun su ile reaksiyona girdiği bu olaya hidroliz adı verilir.

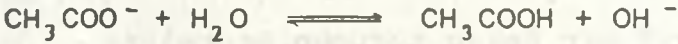
Bu tuzlar eşdeğer oranda asit ve bazın oluşturduğu bileşikler olarak tanımlanır. Baz ve asit kuvvetliyse meydana gelen tuz hidroliz olmaz ve bu tuzların çözeltileri nötrdür.

a) Zayıf bir asidin tuzunun hidrolizi
Böyle bir tuz suda kolayca iyonlaşır.

CH_3COONa , CH_3COOK , NaCN , NaNO_2 , NaF , K_2CO_3 bu tip tuzlardandır. Bunlar zayıf bazlardır. CH_3COONa 'un sulu çözeltisi örnek olarak alınırsa,



ve



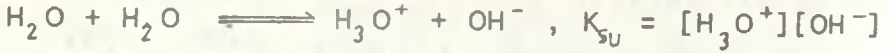
olur. Denge ifadesi ve hidroliz sabiti,

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_h$$

Asitlik sabiti K_a ile K_h arasındaki bağıntı ise,



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



K_h ifadesinin pay ve paydası $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile çarpılırsa,

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

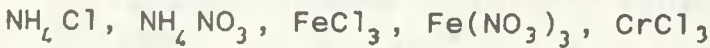
$$K_h = K_{su} / K_a$$

elde edilir. Tuz derişimi C_T olarak alınarak pH için,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p} K_{su} + \frac{1}{2} \text{p} K_a + \frac{1}{2} \log C_T$$

formülü verilir.

b) Zayıf bir bazın tuzunun hidrolizi



Bu tip tuzlar için de,

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

bulunur. pH içinse,

$$pH = \frac{1}{2} p K_{su} - \frac{1}{2} p K_b - \frac{1}{2} \log C_T$$

ve

$$pH = \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} \log C_T$$

formülleri verilir ve zayıf bir bazın tuzu zayıf bir asittir.

c) Zayıf bir asitle zayıf bir bazdan oluşan tuzun hidrolizi



Bu tuzların asit veya bazlığı, asit veya bazın disosiasyon sabitlerine bağlıdır. Asit sabiti büyükse tuz bazik, baz sabiti büyükse tuz asidik, iki sabit birbirine eşitse tuz nötrdür.

Bunlarda pH,

$$pH = \frac{1}{2} p K_{su} + \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} p K_b$$

$$pH = \frac{1}{2} p K_{a1} + \frac{1}{2} p K_{a2}$$

olarak verilir.

2.13. TAMPON ÇÖZELTİLER

Düşük derişimlerde bir asit veya baz katılmasıyla pH 'ı önemli ölçüde değiştirmeden H⁺ iyonu eklenebilen veya çıkarılabilen çözeltiler tampon çözeltilerdir. Zayıf bir asidin

kuvvetli bir bazla verdiği tuzu ve o zayıf asidi yanyana içerirler.

Bir çözeltinin bu özelliği gösterebilmesi için belirli bir iyon bileşiminde olması gerekir. Tampon çözeltilerin diğer bir özelliği de seyreltmeye karşı pH'larını değiştirmemeleridir. O halde tampon çözeltiler, hem seyreltmede ve hem de asit veya baz katılmasında pH'sını pratikçe değiştirmeyen veya pek az değiştiren çözeltilerdir.

Analiz işlemleri sırasında tampon çözeltileri bilinçli olarak kullanılır ve katılan maddelerin pH değerini istenmeyen bir yönde değiştirmesi önlenir.

En sık kullanılan tampon çözeltileri:

- Zayıf bir asit ile bu asidin anyonundan oluşan asit/baz çiftleri: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$
- Zayıf bir baz ile bu bazın katyonundan oluşan asit/baz çiftleri: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$

Tampon çözeltilerin pH'sının hesaplanması:

Henderson Denklemi:

Zayıf asit HA için, $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{veya}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

Örnek (2-8): Molar asetik asit ve sodyum asetat içeren bir tampon çözeltiye 0,1 mol HCl katıldığında pH'sı ne olur? HCl ilavesi ile hacim değişmesi olmadığını kabul edilecektir.



Başlangıç pH'sı :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a} \\ &= 4,76 + \log \frac{1}{1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4,76$$

yani $\text{pH} = \text{pK}_a$

Dışarıdan asit eklenirse,

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p} K_a + \log \frac{C_b - 0,1}{C_a + 0,1} \\
 &= 4,76 + \log \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} \\
 &= 4,76 - 0,09 \\
 \text{pH} &= 4,65
 \end{aligned}$$

En şiddetli şartlarda bile böyle bir çözeltinin pH'sının ancak 0,09 kadar değiştiği görülmektedir.

Ayrıca bir tamponun gücünden bahsedilir. Bir tampon çözeltinin bir litresine katılan eşdeğer gram cinsinden kuvvetli baz veya kuvvetli asit miktarının pH değişimine oranına tampon gücü denir. Bu güç asidin cinsine değil, derişim ve sıcaklığa bağlıdır.

ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

1. Aşağıdaki sulu çözeltilerin herbirisi için pH değerini hesaplayınız.
 - a) 0,01 M H_2SO_4
 - b) 0,02 M NaOH
 - c) 0,01 M HCl
 - d) $1,0 \cdot 10^{-2}$ M HNO_3
 - e) $1,50 \cdot 10^{-8}$ M NaOH
 - f) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M HCl
2. 100ml çözeltide 0,220g CH_3COOH bulunduğu na göre, çözelti pH'sı nedir ?
3. Derişimi 0,2 M olan NH_3 çözeltisine, $[NH_4^+] = 1$ M olana kadar katı NH_4Cl katılmaktadır. Denge derişimlerini her bir iyon için hesaplayınız. $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$
4. 0,01 M HCN içindeki taneciklerin derişimlerini hesaplayınız. $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$
5. 1,0 M CH_3COOH % 0,42 oranında iyonlaşır. Bu değeri kullanarak asetik asit için K_a '-yı hesaplayınız.
6. Suda % 0,21 oranında iyonlaşan H_2CO_3 derişim-

mini hesaplayınız. $K_{a_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$

7. 0,5 M HCl çözeltisi H_2S ile doyurulmuştur. Bu ortamdaki S^{2-} derişimini hesaplayınız. $K_{a_1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$, $K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-15}$
8. Derişimi 0,5 M olan H_2SO_4 çözeltisindeki taneciklerin derişimini hesaplayınız. $K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$
9. 0,5 M Sodyum asetat çözeltisinde hidroliz derecesini hesaplayınız. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
10. 0,2 M $NaHCO_3$ çözeltisi yüzde kaç hidrolize uğrar? $K_{a_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$
11. 0,3 M Na_2S çözeltisinin hidroliz derecesini ve ortamdaki hidrojen iyonu ile sülfür iyonu derişimlerini hesaplayınız. $K_{a_1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$, $K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-15}$
12. 0,5 M NH_4CN çözeltisinde pH değerini hesaplayınız. $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$
13. Normal bir CH_3COOH çözeltisinin bir litresinde 3 gram CH_3COONa varsa çözeltinin pH'sı ne olur?
14. 0,01 N CH_3COOH içerisine 0,01 M CH_3COONa konulduğunda pH ne olur ?
15. 500 ml'sinde 10 g. NaH_2PO_4 ve 15 g. Na_2HPO_4 içeren çözeltinin pH'sı ne olur ?

16. 0,5 M NH_3 çözeltisinin pH'sını 8'e indirmek için ne kadar NH_4Cl kullanılacağını hesaplayınız.
17. NH_4^+ ve NH_4Cl derişimleri 0,1 M olan bir çözeltiye NaCl eklendiğinde pH yükselmesinin sebebini açıklayınız.
18. 0,01 M NH_3 ve 0,01 M NH_4Cl içeren bir tampon çözeltisinde pH kaçtır? Bu çözeltinin 1 litresinin pH değerini bir pH birimi değiştirmek için 0,01 M HCl çözeltisinden ne kadar eklenmelidir?

BÖLÜM 3

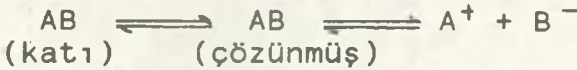
ÇÖKELME VE ÇÖZÜNME

3.1. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

Çözünürlüğü az olan maddeler sulu ortamda dengeler meydana getirirler. Bu dengeler daha önce incelenen ve kütlelerin tesiri kanununu esas alan dengelerden farklıdır. Bunlar homojen dengeler olduğu halde bu bölümde görülecek dengeler heterojen dengelerdir.

Faz sayısı birden çok olan heterojen dengelerin sayıları oldukça az olmasına rağmen, özellikle analitik kimyada önemleri büyüktür.

Bir AB tuzu göz önüne alındığında, bu tuz sulu çözeltide,



dengesi uyarınca iyonlaşacaktır. Bu çözeltide A^+ katyonları, B^- anyonları ve AB iyon çiftle-

ri vardır. Çözünmüş AB iyon çiftleri hem çözünmemiş AB tuzu ve hem de A^+ ve B^- iyonları ile dengededir. Çözünmüş AB iyon çiftlerinin çözünmemiş katı AB ile dengede bulunabilmesi için belirli bir derişimde olması gerekir. Tek bir katı içeren bu dengeye kütlelerin etkisi kanunu uygulanırsa,

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

elde edilir. Çözünmüş AB iyon çiftlerinin derişimi sabit olduğundan,

$$[A^+][B^-] = K [AB] = K_{cc} [AB]$$

yazılabilir. Burada, $K_{cc} =$ "Çözünürlük çarpımı" veya "Doygunluk çarpımı" olarak adlandırılır. K_{cc} bize bir çökeltinin oluşması için belirli bir ölçü verir. Buna göre, çözünürlük çarpımı, doymuş bir tuz çözeltisindeki iyonların derişimleri çarpımıdır. Buradaki derişimler, iyon-gram/litre cinsindedir.

Çözünürlük çarpımı sabiti deneysel olarak az çözünen tuzlar üzerinde yapılan ölçmelerden bulunmuştur ve analitik kimya uygulamasında da suda az çözünen tuzlar söz konusu olduğu zaman uygulanır.

Çözünürlük çarpımı çeşitli faktörlere bağlıdır. Örneğin, sıcaklığın yükselmesi bu değerin büyümesine neden olur. $AgCl$ 'ün $20^\circ C$ 'deki çözünürlük çarpımı $1,10 \cdot 10^{-10}$ iken $100^\circ C$ 'de

deki çözünürlük çarpımı $2,28 \cdot 10^{-8}$ olarak bulunmuştur. (Tablo - 6) çözünürlük çarpımının bazı bileşiklere uygulanışını göstermektedir.

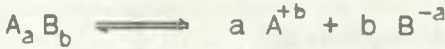
Tablo - 6

Çözünürlük Çarpımının Bazı Bileşiklere Uygulanışı

MADDE	DENGE	ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARP.
AgCl	$AgCl_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$K_{cc} = [Ag^+][Cl^-]$ (AgCl) $= 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / l^2$
AgSCN	$AgSCN_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^-$	$K_{cc} = [Ag^+][SCN^-]$ (AgSCN) $= 2,10 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2 / l^2$
PbCrO	$PbCrO_{4(k)} \rightleftharpoons Pb^{+2} + CrO_4^{-2}$	$K_{cc} = [Pb^{+2}][CrO_4^{-2}]$ (PbCrO ₄) $= 9,54 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 / l^2$
AgI	$AgI_{(k)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_{cc} = [Ag^+][I^-]$ (AgI) $= 9,60 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 / l^2$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$Ca_3(PO_4)_2(k) \rightleftharpoons 3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3}$	$K_{cc} = [Ca^{+2}][PO_4^{-3}]^2$ (Ca ₃ (PO ₄) ₂) $= 2,0 \cdot 10^{-29} \text{ mol}^5 / l^5$
Cr(OH) ₃	$Cr(OH)_3(k) \rightleftharpoons Cr^{+3} + 3OH^-$	$K_{cc} = [Cr^{+3}][OH^-]^3$ (Cr(OH) ₃) $= 7,0 \cdot 10^{-31} \text{ mol}^4 / l^4$

3.2. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMINDAN ÇÖZÜNÜRLÜĞE GEÇİŞ

Çözünürlük çarpımı K_{cc} olan A_aB_b bileşiğinin mol/l cinsinden çözünürlüğünü hesaplayalım.



Bu denkleme göre eğer S formül-gram A_aB_b çözünürse, $a.S$ iyon-gram A^{+b} ve $b.S$ iyon-gram da B^{-a} oluşur. Buna göre çözünürlük çarpımı

$$K_{cc} = [A^{+b}]^a \cdot [B^{-a}]^b = (a.S)^a \cdot (b.S)^b$$

olur. Buradan da aşağıdaki bağıntı yardımıyla çözünürlük hesaplanır.

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{cc}}{a^a \cdot b^b}}$$

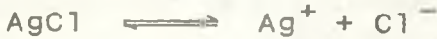
Böylece bulunan S 'nin söz konusu maddenin formül-gramıyla çarpımı da, maddenin gram olarak çözünürlüğünü verir. Madde miktarı : $S \times M$

Çökeltme ve çözünme olayı bazı bileşiklerin elde edilmeleri ve bazı iyonların belirlenme ve miktarlarının tayini bakımından önemlidir. Özellikle renkli çökeltiler belirtmeyi çok kolaylaştırır.

Örnek (3-1) : Gümüş klorürün oda sıcaklığındaki çözünürlük çarpımı $K_{cc} = 1,45 \cdot 10^{10}$ olduğuna

göre, çözünürlüğünü ve iyonlarının derişimini bulunuz.

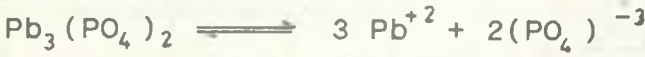
Çözünürlüğe S denildiğinde,



$$S = \sqrt{1,45 \cdot 10^{-10}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litre}$$

$$S = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ iyon-gram/lt.}$$

Örnek (3-2) : Kurşun fosfatın oda sıcaklığındaki çözünürlük çarpımı $K_{cc} = 1,5 \cdot 10^{-32}$ olduğuna göre çözünürlüğünü ve ayrı ayrı iyonlarının derişimini hesaplayınız.



$$S = \sqrt[3+2]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{3^2 \times 2^2}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ formül-gram/lt}$$

$$[\text{Pb}^{+2}] = 3.S = 5,1 \cdot 10^{-7} \text{ iyon-gram/litre}$$

$$[\text{PO}_4^{-3}] = 2.S = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ iyon-gram/litre}$$

Bazı güç çözünen maddelerin çözünürlüğü (Tablo - 7)'de verilmiştir.

Tablo - 1

Bazı bileşiklerin çözünürlükleri

Bileşik	Çözünürlük mol/lt	
	20°C	100°C
AgCl	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$
PbSO ₄	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$
TlCl	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$
CaCO ₃	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
BaCO ₃	$1,52 \cdot 10^{-4}$	--
Fe(OH) ₃	$4.67 \cdot 10^{-10}$	--

Bir çözeltideki iyonların derişimleri çarpımı, çözünürlük çarpımından küçük ise tuz doygunluğa kadar çözünmeye devam eder. İyonların derişimleri çarpımı, çözünürlük çarpımına eşit ise çözelti doymuştur. Daha büyük ise çözelti aşırı doymuştur ve dengesizdir. Karıştırma veya çalkalama ile kristallenmeye başlar.

Çözünürlük çarpımı işlemleri, iki çözelti birbiriyle karıştırıldığı zaman bir çökeltinin oluşup oluşmayacağını önceden kestirmek

amacıyla gerçekleştirilir.

Bu durumda oluşması beklenen, az çözünen tuzun (AaBb) iyonlarının derişimleri çarpımı (iyon-çarpımı) hesaplanır. Bu çarpım,

$$K_{cc} = [A^{+b}]^a \cdot [B^{-a}]^b$$

ifadesinin sağ tarafıdır. Burada üç durum olabilir.

a) İyon çarpımı $< K_{cc}$: Çözelti doymamıştır. Çökelti olmaz. Oluşmuş bir çökelti varsa çözünür.

b) İyon çarpımı $= K_{cc}$: Çözelti doymuştur. Bu denge karışımında bir çökelti oluşmaz ve önceden oluşmuş bir çökelti de çözünmez.

c) İyon çarpımı $> K_{cc}$: Çözelti aşırı doymuştur. Bir çökelti oluşur. Önceden varolan bir çökelti ise çözünmez.

3.3. ÇÖZÜNÜRLÜKTEN ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI HESABI

Gram olarak çözünürlüğü verilen bir maddenin, mol veya formül-gram olarak çözünürlüğü,

$$M.M = S.M$$

$$S = \frac{M.M}{M} , \quad M = \text{Maddenin mol tartısı}$$

olarak hesaplanır.

Bu değer de $K_{cc} = [A^{+b}]^a \cdot [B^a]^{-b} = (a.S)^a (b.S)^{-b}$ ifadesinde yerine konularak çözünürlük çarpımı bulunur.

Örnek (3-3) : Ag_3PO_4 'ün $20^\circ C$ 'deki çözünürlüğü $0,2 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ olduğuna göre Ag_3PO_4 'ün çözünürlük çarpımını hesaplayınız.

Ag_3PO_4 için $M = 418,62 \text{ g/mol}$



$$S = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}{418,62 \text{ g/mol}} = 4,77 \cdot 10^{-6} \text{ mol/litre}$$

$$[Ag] = 3 \cdot S = 3 \cdot 4,77 \cdot 10^{-6} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litre}$$

$$[PO] = S = 4,77 \cdot 10^{-6} \text{ mol/litre}$$

$$K_{cc} = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$$

$$K_{cc} = (1,43 \cdot 10^{-5})^3 (4,77 \cdot 10^{-6})$$

$$K_{cc} = 1,395 \cdot 10^{-20}$$

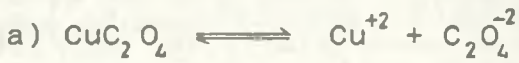
3.4. ORTAK İYON ETKİSİ

Sulu ortamlarda çözeltilere eklenen bazı iyonlar dengeyi etkiler. Bu iyonların bazıları denge bağıntısında yer almazlar, sadece orta-

mın iyon kuvvetini artırarak denge sabitinin değerini yükseltirler. AgCl çözeltisine eklenen NaNO₃ gibi elektrolitler böyledir. Diğer iyonlar ise denge bağıntısında yer alırlar ve ortak iyon adını alırlar. AgCl çözeltisine eklenen AgNO₃ gibi elektrolitler böyledir ve ortak iyon etkisi olarak adlandırılan olaya yol açarlar.

Örnek (3-4) : Bakır oksalatın çözünürlük çarpımı $3 \cdot 10^{-8}$ olduğuna göre bakır oksalatın (CuC₂O₄) 'ın

a) Saf sudaki b) 0,01 M Na₂C₂O₄ çözeltisindeki çözünürlüğünü bulunuz.



$$K = [\text{Cu}^{+2}] [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = 3 \cdot 10^{-8} S^2$$

Çözünürlük S olarak alınarak,

$$S = \sqrt{3 \cdot 10^{-8}}$$

$$S = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/litre bulunur.}$$



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = 0,01 \text{ mol/litre}$$

$$\text{Toplam } [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = 0,01 + S$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = S$$

S : $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın molar çözünürlüğü

$$K = 3 \cdot 10^{-8} = [\text{Cu}^{+2}][\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$$

$$3 \cdot 10^{-8} = (S)(0,01+S)$$

$$S^2 + 10^{-2} \cdot S - 3 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$S = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/litre}$$

Sudaki çözünürlüğü ile kıyaslanırsa, çözünürlüğün,

$$\frac{1,74 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-6}} = 58 \text{ kat}$$

azaldığı görülür.

Ortak iyonun madde çözünürlüğünü azalttığı ve bu nedenle uygulamada, çökeltme işlemlerinde reaktifin biraz aşırısı kullanılarak, çözünürlükten doğan kayıpların en azda tutulabileceği görülmüştür.

3.5. SEÇMELİ ÇÖKTÜRME

Sistemantik analiz işlemlerinde belirli reaktiflerle benzer reaksiyonlar veren iyonlar aynı grupta toplanırlar. Bu gruptaki çökeltmelerin farklı çözünürlüklerinden yararlanarak grup içinde ayrılmalar gerçekleştirilir. Bu işleme seçmeli (fraksiyonlu) çöktürme denir.

Çözünürlük çarpımı en küçük olan iyon

önce çöker. Örneğin, Ba, Sr, Ca iyonlarının sülfatları halinde çöktürülmelerinde çökme sırası $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ şeklindedir. En önce $BaSO_4$ çöker.

Örnek (3-5) : Bir $CaSO_4$ çökeltisi litresinde 15 gram soda bulunan bir çözeltiyle kaynatıldığında çözeltiye geçen sülfat iyonları derişimş nedir ? ($Na_2CO_3 = 106$)

$$K_{cc} (CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/l^2,$$

$$K_{cc} (CaSO_4) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/l^2$$

$$\frac{[Ca^{+2}][SO_4^{-2}]}{[Ca^{+2}][CO_3^{-2}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}}$$

Bu oran kurulur ve buradan,

$$\frac{[SO_4^{-2}]}{[CO_3^{-2}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}}$$

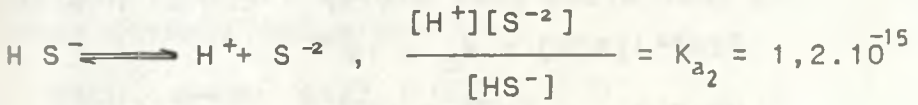
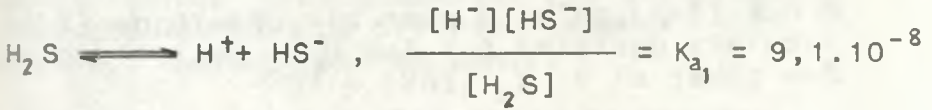
bulunur.

$$[CO_3^{-2}] = \frac{15}{106} = 0,14 \text{ Mol olduğundan,}$$

$$[SO_4^{-2}] = 0,14 \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-9}} = 2,9 \cdot 10^2 \text{ mol olur.}$$

3.6. SÜLFÜRLERİN ÇÖKTÜRÜLMESİ

Metal iyonlarının sülfürleri halinde çöktürülmelerinde kullanılan H_2S 'in iyonlaşması şöyledir.



H_2S 'in sulu çözeltilerinde ikinci denklem ile gösterilen iyonlaşma son derece azdır ve çözeltilerde $[H^+] \cong [HS^-]$ olacağından $[S^{-2}] \cong K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-15}$ alınabilir.

Atmosfer basıncında ve $25^\circ C$ 'de doymun bir H_2S çözeltisi yaklaşık $0,1 M$ alınır. Bu durumda,

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[H^+]^2 [S^{-2}]}{[H_2S]} = 1,1 \cdot 10^{-22}$$

ve $[H_2S] = 0,1 M$ olduğundan

$$[H^+]^2 [S^{-2}] = 1,1 \cdot 10^{-23}$$

bulunur.

Bu eşitlik ile çözeltinin pH'sını ayarlamakla S^{-2} iyonlarının derişiminin önemli ölçüde değiştirilebildiği gözlenir.

Örnek (3-6):pH'sı 3 olan bir çözeltide $[Zn^{+2}]$ iyonları derişimi 0,1 ise H_2S geçirildiğinde ZnS çöker mi ? $K_{cc} (ZnS) = 10^{-24}$



$$[Zn^{+2}][S^{-2}] = K_{cc} = 10^{-24}$$

$$pH = 3 \quad , \quad [H^+] = 10^{-3}$$

$$H_2S = 0,1 \text{ M}$$

$$[H^+]^2 [S^{-2}] = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ olduğundan}$$

$$[S^{-2}] = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ mol/litre olur.}$$

$$[Zn^{+2}][S^{-2}] = (0,1)(1,1 \cdot 10^{-17}) = 1,1 \cdot 10^{-18}$$

$1,1 \cdot 10^{-18} > K_{cc} (ZnS)$, ortamdaki iyonların derişimleri çarpımı çözünürlük çarpımından büyük olduğundan ZnS çöker

3.7. ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

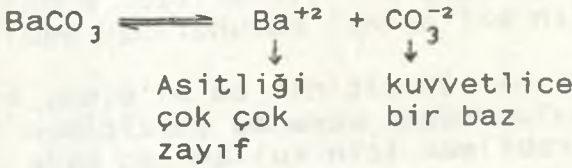
a) Sıcaklık: Sıcaklığın yükselmesi ile çözünürlük genel olarak artar.

b) Ortak iyon etkisi: Ortak iyon, şayet kompleksleştirci değilse veya derişimi kompleks-

leştirmeye yeterli olmazsa, çözünürlüğü azalır.

c) Yabancı iyonların etkisi: Ortamda bulunan yabancı iyonlar iyon şiddetini (I) arttıracığından çözünürlüğü de artırır. Yabancı iyon etkisine, "tuz etkisi" de denir.

d) Prototropi (proton değişimi): Az çözünen bileşiğin iyonları asidik veya bazik ise, prototropi çözünürlüğü artırır.



$[\text{CO}_3^{-2}]$ azaldıkça, $[\text{Ba}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = P$ sabit kalabilmesi için biraz daha bileşik çözünmelidir.

e) pH'nın tesiri: Bazik iyon içeren ve çözünürlükleri az olan bileşiklerin çözünürlükleri çözelti pH'ı düştükçe artar. Çünkü bazik iyonun asitli bir çözeltideki iyonlaşması sudakinden daha çok olup pH düştükçe artar ve böylece çözünme dengesindeki bazik iyonun derişimi azalacağı için denge çözünme yönüne kayar. Asidik veya bazik iyon içermeyen bileşiklerin çözünürlüklerine pH'nın etkisi yoktur.

ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

1. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, MgNH_4PO_4 , ZnC_2O_4 tuzlarının sulu ortam için çözünürlük çarpımı ifadelerini yazınız.
2. Ag_2SO_4 'ün sudaki çözünürlüğü $5,7 \cdot 10^{-3}$ g/ml dir. Tuzun çözünürlük çarpımını bulunuz.
3. Çözünürlüğü $1,4 \cdot 10^{-4}$ M olan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in çözünürlük çarpımı nedir ?
4. Çözünürlük çarpımı $1,1 \cdot 10^{-10}$ (25°C 'da) olan BaSO_4 'ın saf sudaki çözünürlüğü nedir ?
5. Herhangi bir çözeltinin 50 ml'sinde 2 g CaCl_2 bulunduğuna göre bu çözeltiden CaCO_3 'ü çöktürebilmek için kullanılan soda çözeltisinin yüzde derişimi ne olmalıdır ? CaCO_3 için, $K_{cc} = 10^{-10}$
6. 0,1 M Ba^{+2} ve 0,1 M Sr^{+2} iyonu içeren çözeltiliye Na_2SO_4 çözeltisi eklenerek çöktürme yaptırıldığında önce hangi iyon çöker? BaSO_4 için, $K_{cc} = 10^{-10}$
 SrSO_4 için, $K_{cc} = 2,8 \cdot 10^{-7}$
7. BaF_2 çökeltisi 2 M Na_2CO_3 ile kaynatıldığında $\text{BaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{F}^-$ reaksiyonu gerçekleşir. BaF_2 'nin çözünürlüğü 1,65 g/l, BaCO_3 'ın çözünürlüğü 0,0206 g/l dir. Çözeltide florür derişimi nedir?

8. pH'sı 8 olan bir çözeltide Zn iyonları derişimi 0,2 ise H_2S geçirildiğinde ZnS çöker mi ? ZnS için $K_{cc} = 10^{-24}$
9. Doymuş bir AgCl çözeltisinin 50 ml'sine 200 ml 10^{-6} M KI çözeltisi katılırsa bir çökelti oluşur mu ? AgCl için $K_{cc} = 10^{10}$, AgI için $K_{cc} = 10^{16}$

KOMPLEKSLER

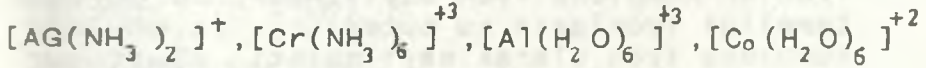
4.1. KOMPLEKS İYON DENGELERİ

Bazı molekül veya iyonlar bağ yapmayan elektron çiftleri taşırlar. Örneğin H_2O , NH_3 , Cl^- , SCN^- gibi. Sulu çözeltide bu türler katyonlarla kolaylıkla birleşirler. Kimyasal bağın oluşmasında, belirtilen elektron çiftleri temel etkendirler. Yapısal olarak, merkezde bir katyon bulunur. Bu katyona sıkıca yapışmış, elektron çifti kaynağı, yüklü veya yüksüz gruplar ligand adını alırlar. Oluşan ürün genellikle artı veya eksi bir değerlik taşır ve "kompleks iyon" olarak adlandırılır. Yüksüz kompleks bileşikler de, $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$ bulunur.

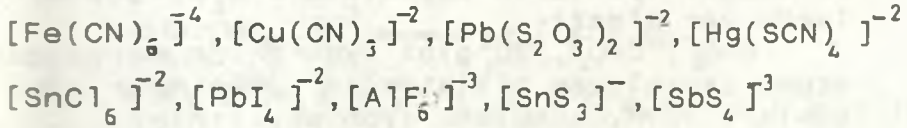
Analitik kimyada kompleks bileşikler, bazı iyonların tanınmasında, diğer iyonlardan ayrılmasında ve özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılırlar.

Kompleks iyonlar aşağıdaki gibi sınıflarda toplanabilirler.

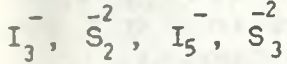
a) Katyon ile H_2O, NH_3 gibi nötr ligandların oluşturduğu kompleks iyonlar:



b) Katyon ile $I^-, OH^-, CN^-, Cl^-, SCN^-, S^{2-}$ gibi iyon ligandların oluşturduğu kompleks iyonlar:



c) Katyon yerine bir atom veya molekülün kendi anyonu ile oluşturduğu kompleks iyonlar:



d) Katyon ile bazı organik molekül veya ligandların oluşturduğu kompleks iyonlar:

Dimetilglioksim, 8-hidroksikinolin, o-Fenantrolin, Etilendiamin tetra asetik asit, EDTA

Organik ligandlara organik belirteçler de denir. Böyle maddeler katyonlarla kompleksler verirler. Komplekslerin oluşması ya çökelti veya şiddetli renk halinde gözlenir.

Kompleks iyondaki katyonun tutabileceği en çok ligand sayısı o katyonun "koordinasyon sayısı" olarak bilinir. Bu sayı 2-12 arasında

değişir. Ama bunlardan en çok rastlanılanları 4 ve 6 'dır. Her kationun bir koordinasyon sayısı vardır ve bu sayı $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ örneklerinde olduğu gibi değişmez. Ama bunun istisnalarına da rastlanır.

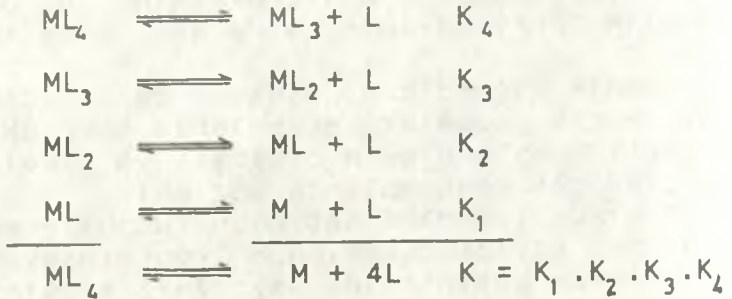
Bir görüşe göre sulu çözeltilerdeki bütün iyonlar kompleks iyon sayılırlar. Bu görüşün temelini iyonların su tutmaları ve böylece kompleks iyon olarak sayılmaları oluşturur. Gerçekte de bütün kationlar koordinasyon sayıları kadar H_2O molekülü tutarlar, fakat sulu ortamdaki iyonların taşıdıkları H_2O , gösterimlerde yer almaz.

MnO_4^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} gibi iyonlar da merkezdeki atomu çevreleyen bir atomlar kümesinden oluştukları için, kompleks iyon sayılırlar.

4.2. KOMPLEKS İYONLARIN AYRIŞMA SABİTLERİ

Komplekslerin oluşumu sırasında bir denge sabiti ve ayrışma sabitleri vardır.

M = kation, L = ligand olarak ML_4 gibi bir kompleks iyon için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.



Hesaplamlarda verilen değerler aksi belirtilmedikçe son denklemin sabitidir. Denge sabiti ise,

$$\frac{[M] [L]^n}{[MLn]} = K_k$$

şeklinde verilir.

Örnek (4-1):

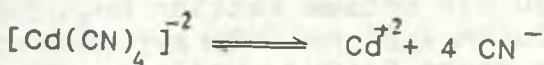


$$K_1 = 9,8 \cdot 10^{-3}, K_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}, K_3 = 5,4 \cdot 10^{-2}, K_4 = 9,3 \cdot 10^{-1}$$

olarak verilen ayrışma sabitlerinden

$$K_k = 1,08 \cdot 10^{-6}$$

bulunur.



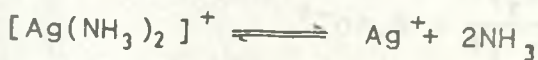
$$K_1 = 5 \cdot 10^{-5}, K_2 = 1,3 \cdot 10^{-5}, K_3 = 4,3 \cdot 10^{-4}, K_4 = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

olarak verilen ayrışma sabitlerinden

$$K_k = 9,78 \cdot 10^6$$

bulunur.

Örnek (4-2) : 0,04 M $[Ag(NH_3)_2]^+$ çözeltisindeki Ag^+ derişimini hesaplayınız. $K_k = 5,0 \cdot 10^{-8}$



$$0,04 - x$$

$$x$$

$$2x$$

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_k = 5,0 \cdot 10^{-8}$$

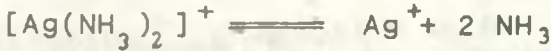
$$\frac{(x)(2x)^2}{(0,04-x)} = 5,0 \cdot 10^{-8}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 0,794 \cdot 10^{-3}$$

4.3. KOMPLEKSLEŞME YARDIMIYLA AYRILMA

Analitik kimyada bir çok reaksiyon kompleksleşme yardımıyla gerçekleştirilir. Kompleks iyon oluşturmak için katılan reaktif, bazı katyonların çökelti yerine kompleks iyon oluşturmalarını ve böylece diğerlerinden ayrılmasını sağlar. Örneğin, Cu ve Bi iyonlarının bulunduğu bir ortama katılan NH_3 , bakırın koyu mavi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ halinde ayrılmasını, bizmutun ise beyaz $\text{Bi}(\text{OH})_3$ halinde çökmesini sağlar.

Örnek (4-3) : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksinin ayrışma sabiti $5 \cdot 10^{-8}$ ve AgCl ün çözünürlük çarpımı: $10 \cdot 10^{-10}$ olduğuna göre 100 ml 0,1 M NH_4OH çözeltisinde kaç gram AgCl çözünür ?



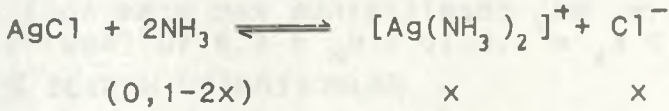
$$\frac{[\text{Ag}][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{fc}} = 10^{-10}$$

2 sabit arasında bir oran kurulursa

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-8}} = 0,2 \cdot 10^{-2}$$

AgCl'ün NH_3 ile kompleks oluşturma denklemini yazarsak,



Yukarıdaki orandan,

$$\frac{[\text{Cl}^-][\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(0,1-2x)^2} = 0,2 \cdot 10^{-2}$$

$$x = 4,128 \cdot 10^{-3} \text{ mol/litre}$$

$$x = 4,128 \cdot 10^{-4} \text{ mol/100 ml}$$

$$x = 4,128 \cdot 10^{-4} \cdot 143$$

$$x = 0,059 \text{ g/100 ml}$$

olarak bulunur.

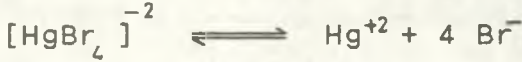
ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

1. 0,2 M $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$ çözeltisine $[\text{S}^{-2}] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ M olacak şekilde Na_2S katılmaktadır. CdS çökelir mi? CdS için $K_{cc} = 8,0 \cdot 10^{-27}$, $K_k = 1,4 \cdot 10^{-17}$

2. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksin disosiasyon sabiti $5 \cdot 10^{-8}$ ve AgCl 'ün çözünürlük çarpımı 10^{-10} olduğuna göre 100 ml 0,1 M NH_4OH çözeltisinde kaç gram AgCl çözünür?

3. 2 M NH_3 çözeltisinde kaç gram AgCl çözünür? $K_k = 6,8 \cdot 10^{-8}$, $K_{cc} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ (AgCl için)

4. 0,1 M $[\text{HgBr}_4]^{-2}$ çözeltisinde Hg^{+2} derişimi $1,5 \cdot 10^{-4}$ M ise aşağıdaki denklemin K_k değerini hesaplayınız.



REDOKS İÇEREN REAKSİYONLAR

Elementlerin değerlik değıştirmesi ile sonuçlanan ve bir elektron alışverişı ile birlikte yürüyen reaksiyonlara redoks reaksiyonları veya yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları denir.

Bu reaksiyonların daha iyi açıklanabilmesi için değerlik kavramının iyi bilinmesi gereklidir.

5.1. DEĞERLİK KAVRAMI

Bir bileşiği oluşturan elementlerin elektronegatiflik değeri birbirinden oldukça farklı ise elektron yoğunluğu elektronegatiflik değeri yüksek olan atom üzerinde daha fazla olacağından bu element negatif, diğeri pozitif değerlikler taşır. Böyle bileşikler iyonik karakterdedir. Örneğın, CaCl bileşiğinde Ca(+2),Cl elementi ise (-1) değeri taşır.

Elektronegatiflik değerleri birbirinden az farklar gösteren bileşikler ise kovalent karakter taşırlar. Bu tip bileşiklerde elektron yoğunluğu elementlere bir değerlik vermeye yetecek şekilde dağılmamıştır.

Kovalent karakter taşıyan bileşiklerinde bir değerlik taşıdığı varsayılır. Örneğin CO_2 kovalent yapıda olduğu halde karbon (+4), oksijen ise (-2) değerlikli olarak işlem görür.

Element iyonları yalın halde bulduklarındayükseltgenme basamakları kolaylıkla görüldüğü halde, bazı bileşiklerin yükseltgenme basamakları ilk bakışta söylenemez. Örneğin $KClO_4$, $K_2Cr_2O_7$ gibi bileşiklerde klor ve kromun yükseltgenme basamağı böyledir. Bu gibi hallerde bazı kurallardan yol gösterici olarak yararlanılır.

1. Herhangi bir serbest elementin, O_2 ve S gibi, değerliği sıfırdır.

2. Elementel bir iyon için, Sn^{+4} ve As^{+3} gibi, değerlik iyonun yüküne eşittir. Buna göre Sn^{+4} ve As^{+3} 'ün değerlikleri, sırasıyla +4 ve +3 dür.

3. Hidrojenin bileşiklerindeki değerliği, +1 dir. Yalnızca metal hidrürlerde, CaH_2 , As_2H_5 gibi, değerliği -1 olur.

4. Oksijenin bileşiklerindeki değerliği, genellikle -2 dir. Yalnız Na_2O_2 , H_2O_2 gibi peroksitlerde -1 değerlik taşırlar.

5. Alkali metaller bütün bileşiklerinde +1, toprak alkali metaller +2 değerlik alırlar.

6. Flor bütün bileşiklerinde -1 değerlik taşır.

7. Klor, brom ve iyot oksijenle ve kendi aralarında yaptıkları bileşikler hariç, bütün bileşiklerinde -1 değerlik alırlar. Oksijenli bileşikleri olan Cl_2O_7 ve $KClO_3$ de değişik pozitif değerlikler gösterirler.

8. İyonların yükleri, o iyonu oluşturan elementlerin değerliklerinin toplamına eşittir.

9. Bir bileşiği oluşturan elementlerin değerlikleri toplamı sifıra eşittir.

Örnek (5-1) : $KClO_4$, NH_3 , HNO_3 , H_3AsO_4 , $Cr_2O_7^{-2}$ bileşiklerinde elementlerin değerliklerini bulunuz.



$$Yük = 0$$

$$K = +1$$

$$Cl = +7$$

$$4O = -8$$



$$Yük = 0$$

$$N = -3$$

$$3H = +3$$



$$Yük = 0$$

$$H = +1$$

$$N = +5$$

$$3O = -6$$

H_3AsO_4	$Cr_2O_7^{-2}$
Yük = 0	Yük = -2
3H = +3	2Cr = +6
As = +5	7O = -14
4O = -8	

Verilen bu örneklerden H_3AsO_4 ve $Cr_2O_7^{-2}$ de değerliklerin bulunmasını inceleyelim:

H_3AsO_4 bileşiğinde molekül yüksüzdür, yani pozitif ve negatif değerliklerin toplamı sıfırdır. Moleküldeki 3H atomunun toplam değerliği +3, 4O atomunun toplam değerliği -8'dir. Buradan arseniğin değerliği, molekülün toplam yükü 0 olacağından +5 olarak bulunur.

$Cr_2O_7^{-2}$ iyonunda, 7O atomunun toplam değerliği -14'dür. İyonun yükü -2 olduğundan toplam pozitif değerlik +12 bulunur. Kromun değerliği, iyonunda krom, Cr_2 şeklinde bulunduğundan $+12 : 2 = +6$ olarak belirlenir.

5.2. REDOKS REAKSİYONLARININ YAZILMASI

Kimyasal denklemler ancak birbirlerine etki eden maddelerden hangi maddelerin oluşacağı bilindiği takdirde yazılabilir. Çünkü bazı kere birbirini etkileyen maddeler aynı olduğu halde, oluşan maddeler şartlara bağımlı olarak değişebilir. Örneğin nitrik asidin me-

tallere etkimesinde asit derişik ise, nitrat azotu, NO_2 , seyreltik ise NO basamağına kadar indirgenir. Bazik çözeltilerde nitrat azotunu bazı metaller NH_3 basamağına kadar da indirgeyebilir. Bunlar gibi permanganat MnO_4^- , kuvvetli asitli çözeltilerde Mn^{2+} , nötral çözeltilerde ise MnO_2 basamağına kadar indirgenir.

Bir kimyasal reaksiyonun denklemi en uygun olarak aşağıdaki sıraya göre düzenlenir.

1. Birbirine etki eden ve oluşan maddelerin formül veya sembolleri, atom, iyon veya molekül halinde, sırasıyla denklemin sol ve sağına yazılır. Arasına reaksiyon pratikçe tam ise bir ok, tam değilse karşıt işaretli iki ok çizilir.

2. Bu maddelerden redoksa girenlerin katsayıları, alınan -verilen elektron sayılarının eşitliği, redoksa girmeyenlerin katsayıları ise elektronötrallik şartı dikkate alınarak hesaplanır.

İndirgenin (elektron veren atom veya iyon) verdiği, yükseltgenin (elektron alan atom veya iyon) ise aldığı elektron sayısına karşılıklı olarak indirgen ve yükseltgenin etkime değeri denir. Alınan - verilen elektronların eşitliği, indirgenin etkime değerini yükseltgene ve yükseltgenin etkime değerini indirgene katsayı vermek suretiyle sağlanır.

Böylece çoğu kez reaksiyon denklemlerinin yazılması tamamlanmış olur.

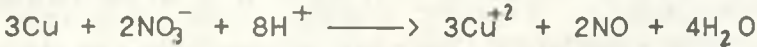
3. Aksi halde denklem, diğer stokiyometrik bağıntılar dikate alınarak tamamlanır.

Örnek (5-2) : Metalik bakır seyreltik nitrik asit çözeltisinde ve oda sıcaklığında Cu^{+2} kationuna yükseltgenerek ve NO çıkararak çözünür. Şu halde bu reaksiyondaki redoks, metalik bakır ile nitrat azotu arasındadır.

Nitrik asit kuvvetli bir asit olduğundan denkleme iyonları yazılmalıdır. NO_3^- anyonundaki N^{+5} indirgenirken, iki oksijen anyonu çözeltideki protonlarla su oluşturur.



redoks denklemlerinden,

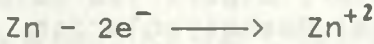


denklemindeki bakırın katsayısının 3, nitratınkinin 2 olması gerektiği görülmektedir. Çünkü ancak bu sayede indirgenin (Cu) verdiği elektronların sayısı, yükseltgenin (N^{+5}) aldığı elektronların sayısına eşit olur. Gerçekten bu redoksta bakırın etkime değeri 2, nitrat azotununki ise 3 'tür. Redoksa giren iki hidrat anyonundan 4 oksijen anyonu ayrılacağından protonun katsayısı 8 ve oluşan suyunki 4 'tür veya elektronötrallik şartından, yani denklemin sol ve sağ tarafındaki iyonların yükleri-

nin cebirsel toplamlarının eşitliğinden protonun katsayısı (x) ise, $-2 + x = 6$ dan $x = 8$ bulunur.

Bu hesapların kısa zamanda zihnen yapılabilmesi için gerekli alışkanlığı kazanmak gerekir. Yukarıdaki denklemde 3Cu^{2+} ile çözeltideki elektronötralliği sağlayan 6NO_3^- anyonu, reaksiyonda bir rolü olmadığından gösterilmemiştir.

Örnek (5-3) : Bakırdan daha enerjik bir indirgen olan çinko ve alüminyum gibi metaller nitrat azotunu bazik çözeltide amonyak basamağına kadar indirgerler. Bu reaksiyonda çinkonun etkiye değeri 2,



ve nitrat azotununki,

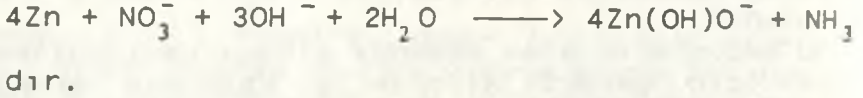


olduğundan denklemdeki çinko ve nitratın katsayıları 8 ile 2 veya her ikisi 2 ile bölünebildiğinden 4 ile 1 alınabilir. Öte yandan çözeltide Zn^{+2} katyonu OH^- anyonu ile çinkat kompleksini oluşturduğundan denklemin ilk şekli, elektronötrallik de dikkate alınarak



olmalıdır. Ancak denklemin sağ tarafındaki proton sayısı sol tarafına göre 4 ve oksijen

sayısı 2 kadar fazla olduğundan, sol tarafına 2 mol su eklenmelidir. Şu halde denklemin doğru şekli,



5.3. REDOKS REAKSİYONLARININ DENKLEŞTİRİLMESİ

Birçok redoks reaksiyonlarında dengeleme, basit bir inceleme ile kolayca yapılamayacak kadar karışıktır. Bu yüzden redoks reaksiyonlarının denkleştirilmesi analitik kimyada ayrı bir önem taşır.

Redoks içeren iki tür reaksiyon vardır. Bunlardan biri genellikle kuru ortamda oluşan Molekül sel reaksiyonlar, diğeri ise sulu çözeltilerde oluşan İyonsal Reaksiyonlardır. Bu reaksiyonları gösteren denklemler,

1. Yarı reaksiyonlar yöntemi (iyon-elektron yöntemi)

2. Değerlik değişmesi yöntemi (elektron kaybı ve kazancı yöntemi veya oksidasyon sayısı değişikliği yöntemi)

ile denkleştirilebilirler.

Birinci yöntem özellikle iyonsal, ikinci yöntem ise molekül sel redoks reaksiyonlarına uygulanır.

5.3.1. YARI REAKSİYONLAR YÖNTEMİ

Redoks reaksiyonlarında değerlikler tek tek incelenecek olursa bazı elementlerin değerlik değiştiği görülür. Bu değişimin daha iyi görülebilmesi için redoks denklemi iki ayrı kısmi denkleme bölünebilir. Bu denklemlerden biri elektron kaybeden tarafı gösteren denklemdir ve dolayısıyla yükseltgenmeyi ifade eder. Diğer denklem ise elektron alan taraftır ve dolayısıyla indirgenmeyi gösterir. Yarı reaksiyonlar yöntemi ile denkleştirme aşağıda belirtilen işlemlere göre yapılır.

a) Reaksiyonun verilen bilgilere göre denkleştirilmemiş hali yazılır.

b) Denklem iki yarı reaksiyona ayrılır, bunlardan birisi yükseltgenmeyi diğeri ise indirgenmeyi gösterir.

c) H ve O dışındaki atomların sayıları denkleştirilir, O atomu eksik olan tarafa oksijen sayısı kadar su eklenir.

d) Çözelti asidik ise H atomu eksik olan tarafa H^+ , çözelti bazik ise H atomu eksik olan tarafa H_2O diğer tarafa ise eklenen H_2O ile eşit sayıda olmak üzere OH^- iyonu eklenir.

e) Yarı reaksiyonlar alt alta yazılarak, elektron sayıları eşit olacak şekilde uygun katsayılarla çarpılır.

f) Elektronca dengelenmiş olan yarı reaksiyonlar toplanır. Son denklemde sağda veya solda tekrarlar varsa bunlar çıkarılır.

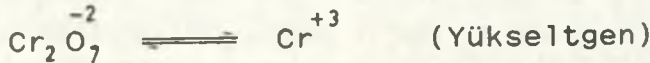
Yarı reaksiyonlar yönteminde elementlerin değerliklerinin tek tek bulunmasına gerek yoktur. Elektronlar negatif yükü az olan tarafa eklenirler, bu işlemin doğru yapılması için de iyonların değerlikleri bilinmelidir. Bu yöntem kimyasal gerçekleri daha iyi bir yöntemle sunar ve yanlışlar yapılmasından kaçınılmasını sağlar.

Örnek (5-4) : I^- , seyreltik asitli ortamda $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile yükseltgenir. Reaksiyon sonunda I_2 ve Cr^{+3} ürünleri oluşmaktadır. Bu reaksiyon için denklemi yazarak denkleştiriniz.

a) Eldeki bilgilerden denkleştirilmemiş denklem yazılır.



b) Yükseltgen ve indirgen yarı reaksiyonlar yazılır.



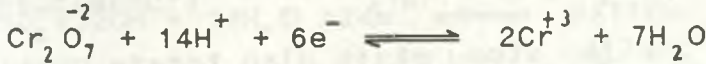
c) Oksijen atomu eksik olan tarafa yeterince H_2O eklenir. Bu arada yarı reaksiyonlar tamamlanır.



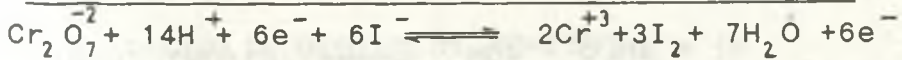
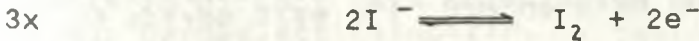
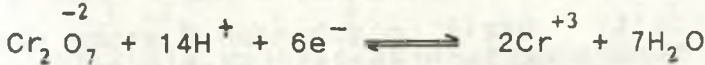
d) Çözelti asidik olduğundan, H atomu eksik olan tarafa yeteri kadar H^+ eklenir.



e) Böylece bir yarı reaksiyon atomlar tarafından dengelenmiş, ama yük yönünden dengelenmemiştir. Negatif yükü eksik olan tarafa yeteri kadar elektron eklenir.



f) Alt alta yazılan yarı reaksiyonlar elektron sayıları eşit olacak şekilde uygun katsayılarla çarpılır.



Son olarak sağda ve soldaki elektron tekrarları çıkartılır. Denkleştirilmiş denklem elde edilir.

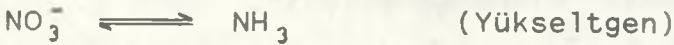
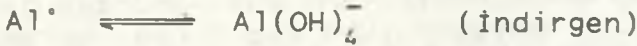


Örnek (5-5) : Bazik çözeltide gerçekleştirilen metalik Alüminyum ile nitrat çözeltisinin reaksiyonunu yazarak denkleştiriniz.

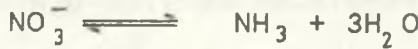
a) Verilen bilgilerle denkleştirilmemiş denklem yazılır.



b) Yükseltgen ve indirgen yarı reaksiyonlar yazılır.



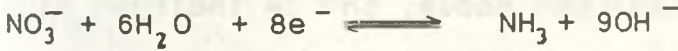
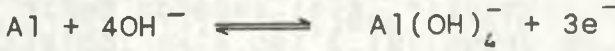
c) Oksijen atomu eksik olan tarafa oksijen sayısı kadar su eklenir.



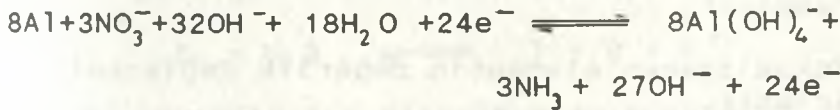
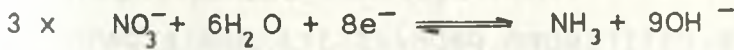
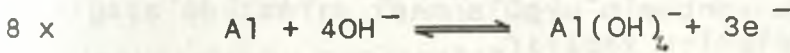
d) Çözelti bazik olduğundan H atomu eksik olan tarafa eksik H sayısı kadar H_2O , diğer tarafa da eklenen H_2O ile eşit sayıda OH^- ilave edilir.



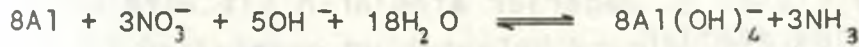
e) Yük yönünden dengelemek için negatif yükü eksik olan tarafa yeterince elektron eklenir. Denklemlerdeki fazlalıklarda bu arada çıkarılır.



f) Yarı reaksiyonlar elektron sayıları eşit olacak şekilde uygun katsayılarla çarpılır.



g) Sağda ve soldaki denklem tekrarları çıkarılır ve denkleştirilmiş denklem elde edilir.

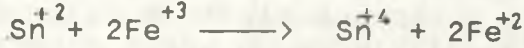


Deneyimle ve alışkanlık kazanılarak bu kuralların birkaçı veya bazen hepsi birden tek aşamada gerçekleştirilebilir.

5.3.2. DEĞERLİK DEĞİŞMESİ YÖNTEMİ

Herhangi bir redoks reaksiyonunda en az bir elementin oksidasyon sayısı artar ve en az

bir elementinki de azalır. Örneğin,



reaksiyonunda kalay yükseltgenmiş, değeriği 2 den 4'e çıkmıştır. Aynı zamanda demir indirgenmiş ve değeriği 3'ten 2'ye inmiştir. Burada Fe^{+3} yükseltgen madde, Sn^{+2} de indirgen madde dir.

Elementlerin değeriği değışmelerinin saptanarak bir redoks reaksiyonunun tamamlanması en çok başvurulan metottur.

Bu yöntemin uygulanması sırasında aşağıdaki işlemler yapılır.

a) Deneyle belirlenen denkleştirilmemiş denklem yazılır.

b) Yükseltgenen elementin değeriği değışmesi belirlenir.

c) İndirgenen elementin değeriği değışmesi belirlenir.

Belirlenen bu değeriği atomların alt veya üstlerine yazılır.

d) Formül gram başına yükseltgen tarafından alınan ve indirgen tarafından verilen elektronlar hesaplanır.

e) Elektron alışverişinin dengelenmesi için yükseltgen tarafından alınan elektronlar indirgene, indirgen tarafından verilen

elektronlar yükseltgene katsayı olarak yazılır.

f) Redoksa girmeyen bileşikler, kontrol yolu ile denkleştirilir. Böylece denklemin iki tarafındaki net yüklerin eşitliği de sağlanmış olur.

Örnek (5-6) : Asidik çözelti için



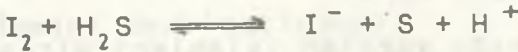
reaksiyonunu denkleştiriniz.

a) Denklemin denkleştirilmemiş hali verilmiştir.



b) Yükseltgenen element olan kükürt -2 değerlikten 0 değerliğe çıkmış, indirgenen element olan iyot ise 0 değerlikten -1 değerliğe inmiştir.

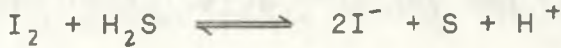
c) Belirlenen bu değerler atomların altlarına veya üstlerine yazılabilir.



d) Yükseltgen tarafından alınan, indirgen tarafından verilen elektronlar hesaplanır. S, -2 değerlikten 0 değerliğe yükseltgenmiş ve 2

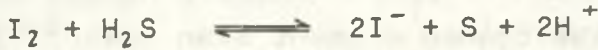
elektron vermiştir. İyot, 0 değerlikten -1 değerliğe indirgenmiş ve 1 elektron almıştır.

e) Yükseltgen iyot tarafından alınan elektronlar kükürde, indirgen kükürt tarafından verilen elektronlar iyoda katsayı olarak yazılır.



Yalnız bu denklemde kükürt tarafından verilen 2 elektron iyoda katsayı olarak verilmez. Çünkü iyot reaksiyona molekül halinde (I_2) girmiştir ve reaksiyona girenler tarafında 2 tane iyot vardır. 2 katsayısı bu durumda yalnızca ürünler tarafındaki iyodüre verilir.

f) Redoksa girmeyen Hidrojen de, sayısı kontrol edilerek denkleştirilir.



Böylece net yüklerin eşitliği de sağlanmış olur.

Örnek (5-7) : $KMnO_4$ ile $FeSO_4$ çözeltisinin asitli ortamdaki reaksiyonunun denklemini yazarak denkleştiriniz.

Yukarıda yazılan işlemleri sırasıyla uygulayalım.

a) Denkleştirilmemiş denklem yazılır.



b) Arsenik, +5 değerlikten +3 değerliğe inmiş iyot -1 değerlikten 0 değerliğe çıkmıştır.



(+5) (-1) (+3) (0)

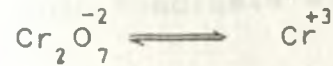
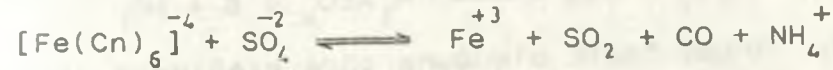
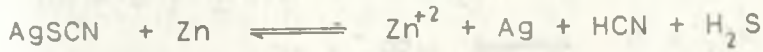
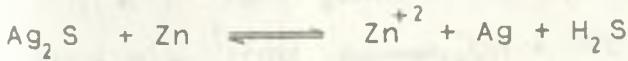
d) Arsenik +5 'den +3 'e indirgenirken 2 elektron almış, iyod -1 değerlikten 0 değerliğe yükseltgenirken 1 elektron vermiştir.

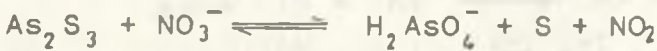
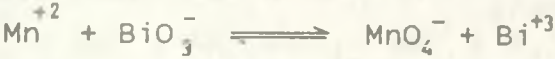
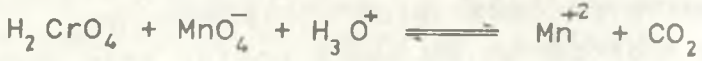
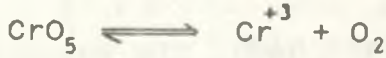
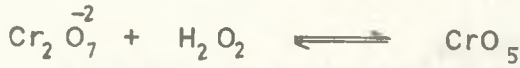


olarak denklem denkleştirilmiş olur.

ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

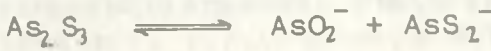
1. Zn ve Al tanecikleri NaOH ile kuvvetli bazik yapılmış çözeltilerde NO_3^- iyonunu NH_3 'a indirgerler. Bu reaksiyonlar için denklemleri yazıp yarı reaksiyonlar yöntemi ile denkleştiriniz.
2. NO_2^- ve I^- iyonlarını içeren bir çözelti H_2SO_4 ile asitlendirilirse NO ve I_2 oluşur. Denklemi yazıp yarı reaksiyonlar yöntemi ile denkleştiriniz.
3. Asidik ortam olduğuna göre aşağıdaki denklemleri denkleştiriniz.





4. Ortam bazik olduğuna göre aşağıdaki denk-

İlemleri denkleştiriniz.



KAYNAKLAR

1. Ataman, O.Y., Yarar, B., Temel Kalitatif Analitik Kimya, ODTÜ-Kimya Bölümü, Ankara, 1978.
2. Ayça, E., Analitik Kimya, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul, 1970.
3. Baykut, F., Tarlan, A., Kimya Hesap Cetvel-leri, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi, İstanbul, 1970.
4. Butler, J.N., Ionic Equilibrium A Mathematical Approach, Addison Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1964.
5. Erdem, B., Baykut, F., Analitik Kimya, İ.Ü. Kimya Fakültesi, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1973.
6. Gündüz, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, A. Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1986.
7. Hisar, R., Anorganik Kalitatif Analize Giriş, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, Arı Kitabevi Matbaası, İstanbul, 1969.
8. Keskin, H., Analitik Kimya ve Kimya Problemleri, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
9. Lurie, J.U., Handbook of Analytical Chemistry

Mir Publishers, Moscow, 1975.

10. Meites, L., Handbook of Analytical Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Mc Graw-Hill, Inc, USA, 1963.
11. Musakin, A., Khrapkovsky, A., Shaikind, S., Efros, S., Problems in Quantitative Analysis Mir Publishers, Moscow, 1975.
12. Sevinç, V., Analitik Kimya Laboratuvar Çalışmaları, İ.T.Ü.Sakarya Müh.Fak.Matbaası, Adapazarı, 1983.
13. Sevinç, V., Analitik Kimya, İ.T.Ü.Sakarya Müh.Fak. Matbaası, Adapazarı, 1984.
14. Sorum, C.H., Genel Kimya Problemleri Nasıl Çözülür, Wisconsin University, Çevirisi, Kadioğlu, E., İ.T.Ü., Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1971.

