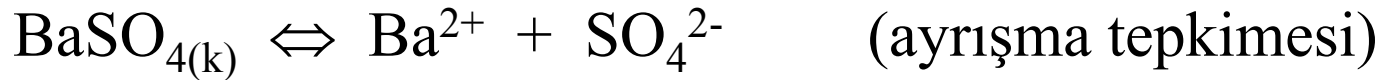


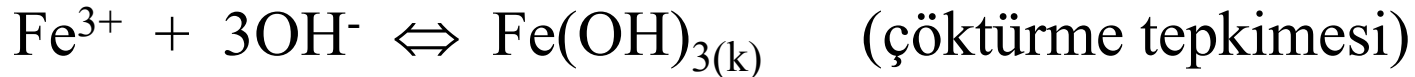
Sulu Çözelti Dengeleri II

Sulu ortamda cereyan eden denge tepkimeleri sadece asit, baz ve hidroliz tepkimeleri değildir.

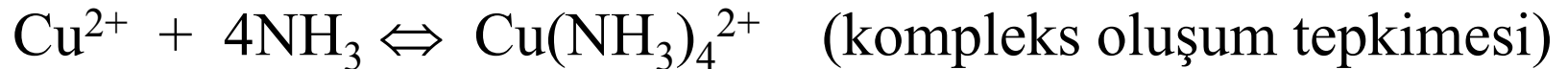
Çözeltide kendi iyonları ile dengede bulunan az çözünen katıların oluşturduğu heterojen dengeler de sulu ortamda cereyan ederler.



Ayrıca, az çözünen katıların çözünürlükleri incelenirken kullanılan denge ilkeleri, bu katıların, iyonlarından çöktürülmesi sırasında da aynen geçerlidir.



Ayrıca, sulu ortamda cereyan eden bir diğer homojen denge sistemi ise kompleks iyonların oluşum tepkimeleridir.



Bu bölümde, ayrıca kimyanın bir diğer dalı olan ve çözelti hacimlerinin ölçümüne dayanan volumetrik analizin bir kısmını teşkil eden asit-baz titrasyonları da incelenecektir.

Çözünürlük, bir maddenin belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir miktar çözücü içerisinde çözünebileceği **maksimum** miktarına verilen isimdir.

Bir çok madde suda bol miktarda çözünürken (NaCl , Şeker, BaCl_2 vs.), bazı maddeler suda hiç çözünmezler veya çok az çözünürler (CaCO_3 , BaSO_4 , Fe(OH)_3 vs.).

Eğer az çözünen bir madde su içerisine ilave edilirse, çözeltide çözünen türler ile çözünmeden kalan katı arasında bir denge meydana gelir. Bu denge dinamiktir ve katıdan çözeltiliye geçen iyonların sayısıyla çözeltiliden gelerek katı yüzeyine çöken iyonların sayısı birbirine eşittir.



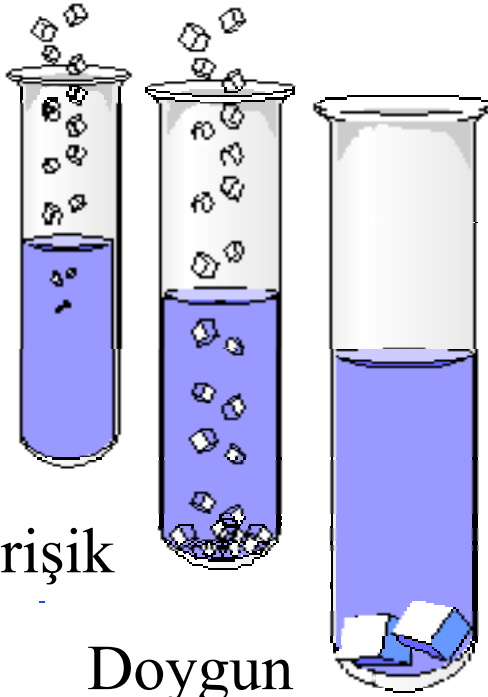
Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler

- 1-Sıcaklık,
- 2-Çözücünün ve çözünenin türü,
- 3-Ortak iyon etkisi,
- 4-Yabancı iyon etkisi,
- 5-pH,
- 6-Kompleks oluşumu,
- 7-Basınç.

Seyreltik

Derişik

Doygun



Çözünme Hızına Etki Eden Faktörler

- 1-Parçacık büyüklüğü,
- 2-Karıştırma,
- 3-Halen çözünmüş olan madde miktarı,
- 4-Sıcaklık.

Örneğin, katı gümüş klorür ile gümüş klorürün doymuş çözeltisi arasında böyle bir denge mevcuttur.



Saf katıların derişiminin sabit olduğu heterojen dengeler kısmında belirtilmişti. Bu sabit, K' içerisine dahil edilirse,

$$K'[\text{AgCl}] = K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

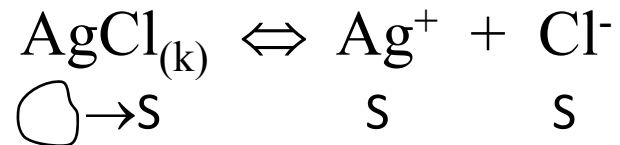
$K_{\text{ç}}$ değerine **çözünürlük çarpımı** denir ve 25°C sıcaklıkta, katısıyla dengede olan doymuş bir çözelti için geçerlidir. Çeşitli az çözünen tuzlar için çözünürlük çarpımları kaynak tablolarında verilmiştir.

Bir tuzun çözünürlük çarpımının ($K_{\text{ç}}$) sayısal değeri, tuzun 25°C sıcaklıkta deneysel olarak bulunan molar çözünürlüğünden (mol/L) hesaplanabilir.

Tüm termodinamik denge sabitleri sıcaklıkla değiştiiğinden, bulunan değerler, sadece buldukları sıcaklıklar için geçerlidir.

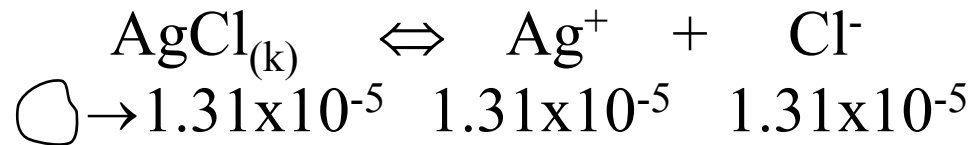
Örnek: 25°C sıcaklıkta 1 Litre su içerisinde 0.00188 g AgCl çözüldüğü bulunmuştur. Bu bilgilerden faydalanarak AgCl için çözünürlük çarpımı olan $K_{\text{ç}}$ değerini hesaplayınız. AgCl: 143.5 g/mol

Çözünen AgCl mol sayısı = $0.00188 \text{ g} / 143.5 \text{ g mol}^{-1} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol}$



Yukarıda verilen eşitlikten de görüleceği gibi katı AgCl den S kadar çözünüp, S kadar Ag^+ ve S kadar Cl^- iyonu oluşturur.

Yani,



O halde,

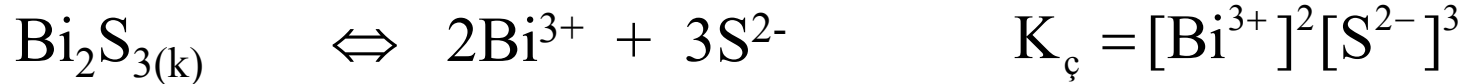
$$K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow K_{\text{ç}} = [1.31 \times 10^{-5}][1.31 \times 10^{-5}] \Rightarrow K_{\text{ç}} = 1.71 \times 10^{-10}$$

Az çözünen bir tuzun doygun çözeltisinde bulunan iyonlarının derişimlerinin çarpımı sabittir ve $K_{\text{ç}}$ değerine eşittir.

Bu nedenle, az çözünen bir tuzun doygun çözeltisindeki iyonların derişimlerinin çarpımı, $K_{\text{ç}}$ değerini geçemez. Eğer ortamda iyonlardan birinin derişimi artarsa, diğeri bu sabiti sağlamak için azalmak zorundadır.

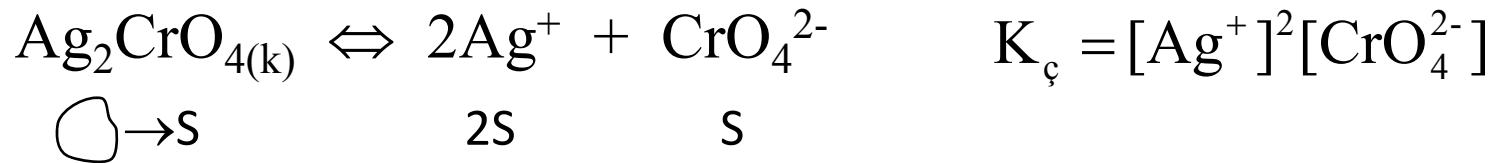
Bir maddenin $K_{\text{ç}}$ değeri, iletkenlik ölçümlerinden, potansiyometrik ölçümlerden veya standart elektrot potansiyellerinden (elektrokimyada gösterilecektir) yararlanarak hesaplanabilir.

Formül biriminde ikiden fazla iyon bulunan tuzların çözünlük çarpımı eşitliklerinde iyonların katsayıları üs olarak kullanılır.



Deneysel olarak bulunan molar çözünürlüklerden bu türden tuzların çözünürlük çarpımının ($K_{\text{ç}}$) hesaplanması mutlaka stokiometrik ilişkiler dikkate alınarak yapılmalıdır. Aksi takdirde bulunan değer doğru olmaz.

Örnek: 25°C sıcaklıkta 1 Litre su içerisinde 7.8×10^{-5} mol gümüş kromat (Ag_2CrO_4) çözündüğü bulunmuştur. Bu bilgilerden faydalanarak Ag_2CrO_4 için çözünürlük çarpımını ($K_{\text{ç}}$) hesaplayınız.

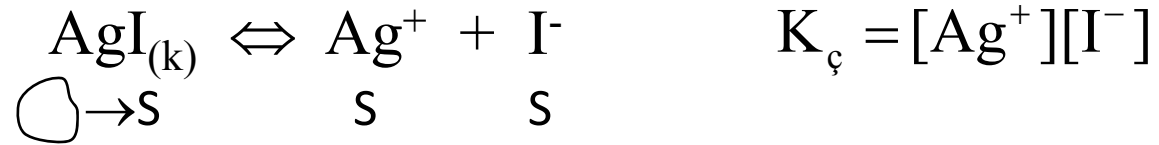


Yukarıda verilen eşitlikten de görüleceği gibi katı Ag_2CrO_4 dan S kadar çözünüp, 2S kadar Ag^+ ve S kadar CrO_4^{2-} iyonu oluşturur. Buna göre,

$$K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow K_{\text{ç}} = [2\text{S}]^2[\text{S}]$$

$$K_{\text{ç}} = [2 \times 7.8 \times 10^{-5}]^2 [7.8 \times 10^{-5}] \Rightarrow K_{\text{ç}} = 1.9 \times 10^{-12} \text{ bulunur.}$$

Örnek: 25°C sıcaklıkta AgI için çözünürlük çarpımı $K_{\text{ç}}=8.5 \times 10^{-17}$ olarak verilmiştir. Doymuş bir AgI çözeltisindeki Ag^+ ve I^- iyonlarının derişimlerini hesaplayınız.



$$K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \Rightarrow K_{\text{ç}} = [\text{S}][\text{S}] \Rightarrow K_{\text{ç}} = [\text{S}]^2$$

$$S = \sqrt{K_{\text{ç}}} \Rightarrow S = \sqrt{8.5 \times 10^{-17}} = 9.2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 9.2 \times 10^{-9} \text{ M} \text{ olacaktır.}$$

Örnek: 25°C sıcaklıkta CaF_2 için çözünürlük çarpımı $K_{\text{ç}}=3.9 \times 10^{-11}$ olarak verilmiştir. Doymuş bir CaF_2 çözeltisindeki Ca^{2+} ve F^- iyonlarının derişimlerini hesaplayınız.



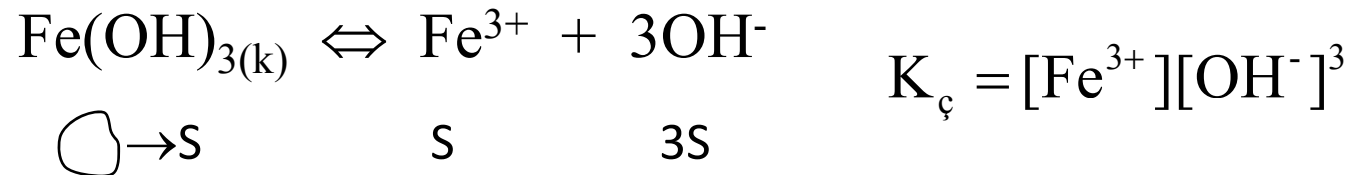
$$K_{\text{ç}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ç}} = [\text{S}][2\text{S}]^2 \Rightarrow K_{\text{ç}} = \text{S} \cdot 4\text{S}^2 = 4\text{S}^3$$

$$\text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ç}}}{4}} \Rightarrow \text{S} = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$[\text{Ca}^{2+}] = \text{S} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ olacaktır.

$[\text{F}^-] = 2\text{S} = 2 \cdot 2.1 \times 10^{-4} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ olacaktır.

Örnek: 25°C sıcaklıkta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ için çözünürlük çarpımı $K_{\text{ç}} = 6 \times 10^{-38}$ olarak verilmiştir. Doymuş bir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çözeltisindeki Fe^{3+} ve OH^- iyonlarının derişimlerini hesaplayınız.



$$K_{\text{ç}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow K_{\text{ç}} = [\text{S}][3\text{S}]^3 \Rightarrow K_{\text{ç}} = \text{S} \cdot 27\text{S}^3 = 27\text{S}^4$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{ç}}}{27}} \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{6 \times 10^{-38}}{27}} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$[\text{Fe}^{3+}] = S = 2.2 \times 10^{-10} \text{ M}$ olacaktır.

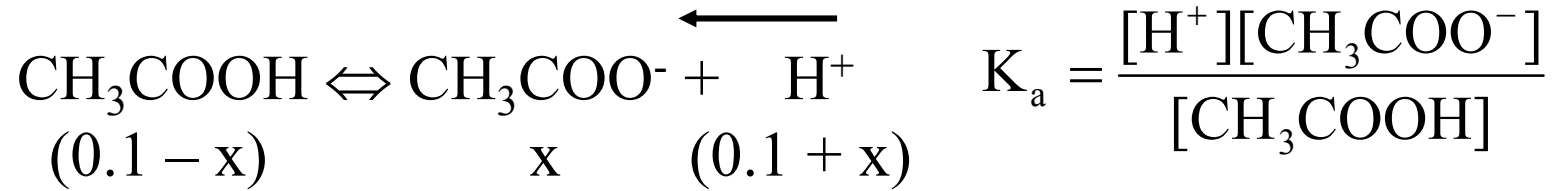
$[\text{OH}^-] = 3S = 3 \cdot 2.2 \times 10^{-10} = 6.6 \times 10^{-10} \text{ M}$ olacaktır.

Bazen hesaplanan değer ile deneysel olarak bulunan değer arasında farklılıklar gözlenir. Bunun nedenlerinden birisi, çözeltide oluşan bir takım yan reaksiyonların (örneğin, hidrolizin) hesaba katılmamasıdır. Çünkü $K_{\text{ç}}$ hesaplanırken genelde yan reaksiyonlar değil, ana reaksiyonlar temel alınır.

Örneğin, PbCl_2 suda çözünürken, Pb^{2+} iyonlarının yanısıra PbCl^+ iyonları da oluşur. Ayrıca, Pb^{2+} su ile tepkimeye girerek hidroliz olur ve PbOH^+ iyonları oluşturur. Bu nedenle, çözünürlük hesaplanırken sadece Pb^{2+} iyonları kullanıldığında ve bu türler hesaplama dahil edilmediğinde hesaplanan ile gözlenen değer birbirinden farklı olur.

Çözünürlüğe etki eden faktörlerin en önemlilerinden birisi ortak iyon etkisidir. Ortak iyon kavramı sadece az çözünen tuzlarla ilgili bir kavram değildir. Kimyasal dengenin bulunduğu her yerde vardır ve aynı anlama sahiptir. Öncelikle aşağıdaki örneğe bakalım.

Örnek: 0.1 M 1 Litre Asetik asit çözeltisine 0.1 mol D. HCl ilave edilirse ortamda oluşan CH_3COO^- iyonlarının derişimi ne olur? $K_a=1.76 \times 10^{-5}$.



Burada bir ortak iyon etkisi söz konusudur. Ortamda bulunan fazla H^+ dengenin üreteceği H^+ derişimini etkileyecektir.

$$K_a = \frac{x \cdot (0.1 - x)}{0.1 - x} = 1.76 \times 10^{-5}$$

Asetat derişimi yaklaşık 100 kat azalmıştır.

Buradan $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.76 \times 10^{-5}$ bulunur. Ortak iyon etkisi hesaba katılmasaydı, $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.32 \times 10^{-3}$ bulunacaktı ki, bu yanlıştır.

Az çözünen AgCl tuzu üzerinde bu olayı irdelemeye çalışalım.

Örnek: 0.01 M NaCl içinde AgCl tuzunun çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çAgCl}}=1.82 \times 10^{-10}$.



Klorür için iki kaynak vardır. 1- 0.01M NaCl den gelen, 2- AgCl nin çözünürlüğünden gelen.

$$K_{\text{ç}} = (\text{S})(0.01 + \cancel{\text{S}}) = 1.82 \times 10^{-10}$$

Çözünürlükten gelen miktar ihmal edilebilecek düzeydedir. Buna göre çözünürlük,

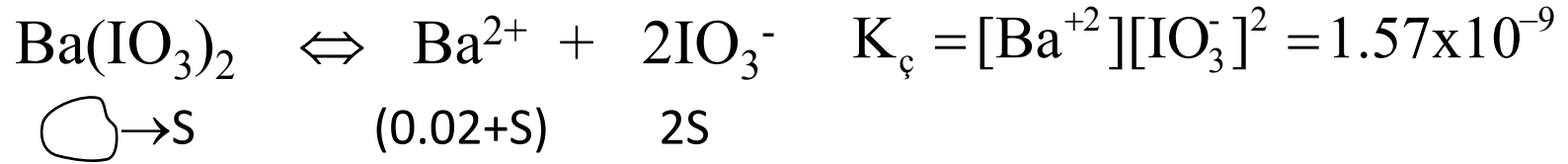
$$\text{S} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.01} = [\text{Ag}^+] = 1.82 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \text{olacaktır.}$$

Saf su içerisindeki çözünürlük ise daha önceden hesaplandığı gibi,

$$\text{S} = \sqrt{K_{\text{ç}}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Çözünürlük yaklaşık
1000 kat azalmıştır.

Örnek: Ba(IO₃)₂ tuzunun 0.02 M Ba(NO₃)₂ içerisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çBa(IO}_3)_2} = 1.57 \times 10^{-9}$.



Baryum için iki kaynak vardır. 1- 0.02M Ba(NO₃)₂ dan gelen, 2- Ba(IO₃)₂ in çözünürlüğünden gelen.

$$K_{\text{ç}} = (0.02 + \cancel{\text{S}})(2\text{S})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

Çözünürlükten gelen miktar ihmal edilebilecek düzeydedir. Buna göre çözünürlük,

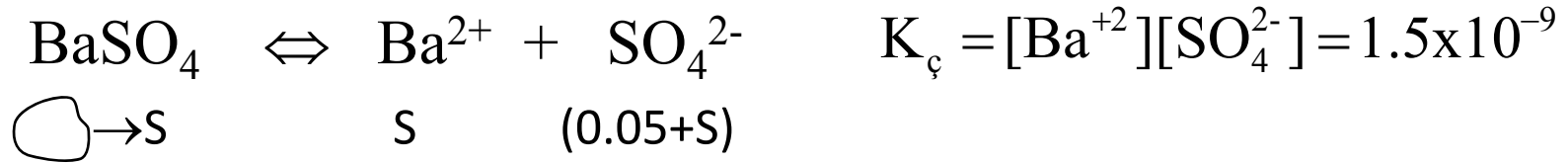
$$S = \sqrt{\frac{K_{\text{ç}}}{0.02 \times 4}} = \sqrt{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.02 \times 4}} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Bu S, 0.02 M [Ba²⁺] bulunan bir ortamda dengeden gelen [Ba²⁺]derişimidir.

Çözünürlük yaklaşık 10 kat azalmıştır.

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ç}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{saf sudaki çözünürlüktür.}$$

Örnek: 25°C sıcaklıkta 0.05 M Na₂SO₄ içerisinde BaSO₄ ın çözünürlüğünü hesaplayınız. $K_{\text{çBaSO}_4} = 1.5 \times 10^{-9}$.



Sülfat için yine iki kaynak vardır. 1- 0.05M Na₂SO₄ dan gelen, 2- BaSO₄ ın çözünmesinden gelen.

$$K_{\text{ç}} = (0.05 + \text{S})(\text{S}) = 1.5 \times 10^{-9}$$

Çözünürlükten gelen miktar ihmal edilebilecek düzeydedir. Buna göre çözünürlük,

$$\text{S} = \frac{K_{\text{ç}}}{0.05} = \frac{1.5 \times 10^{-9}}{0.05} = 3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Bu S, 0.05 M [Ba²⁺] bulunan bir ortamda dengeden gelen [Ba²⁺]derişimidir.

Çözünürlük yaklaşık
1000 kat azalmıştır.

$$\text{S} = \sqrt{K_{\text{ç}}} = \sqrt{1.5 \times 10^{-9}} = 3.9 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{saf sudaki çözünürlüktür.}$$

Çözünürlüğe etki eden diğer bir faktör, **yabancı iyon etkisi** veya **tuz etkisidir**. Bir tuzun çözünürlüğü çözeltiliye başka bir elektrolitin katılmasıyla artar.

Örneğin, AgCl tuzunun saf sudaki teorik çözünürlüğü,



$$K_{\text{ç}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2 \quad \text{buradan çözünürlük,}$$

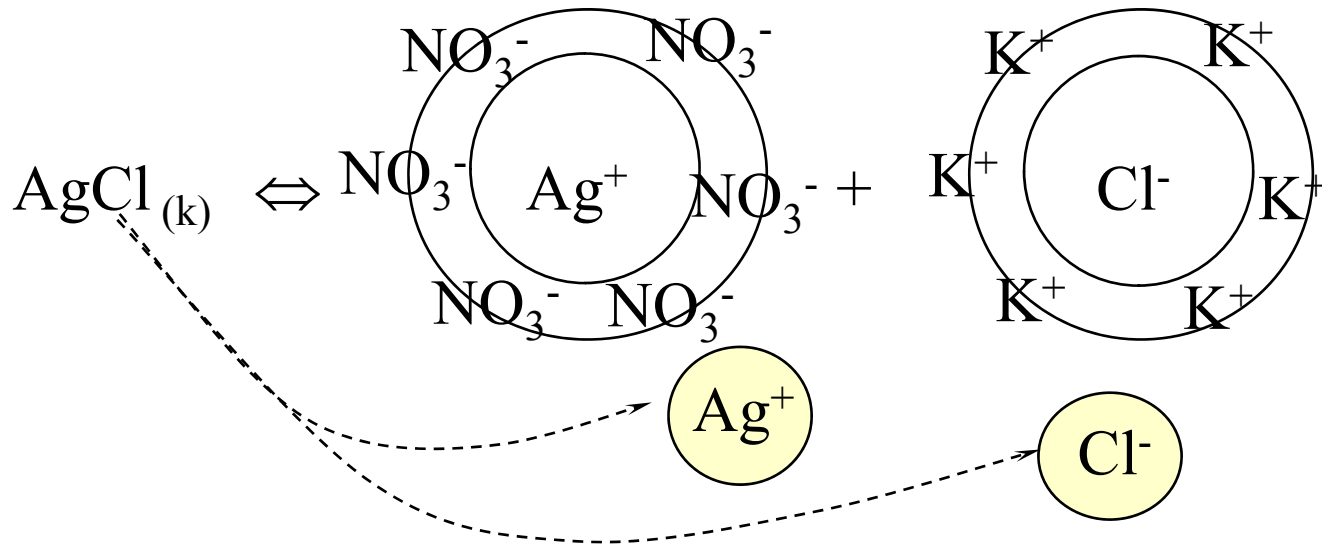
$$S = \sqrt{K_{\text{ç}}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

olarak bulunur. Bu çözelti içerisine iyonlarla hiçbir reaksiyon vermeyen 0.02 M KNO₃ ilave edildiğinde AgCl ün çözünürlüğünün %20 artarak 1.62x10⁻⁵ M olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir.

Bu deneysel gözlem bir tanım yapılmasını gerektirir. **Az çözünen bir tuzun çözeltisine inert bir tuz eklenirse, az çözünen tuzun çözünürlüğü artar. Buna çözünürlüğe yabancı iyon etkisi denir.**

Yabancı iyonların varlığına dayalı olarak çözünürlükte meydana gelen bu artış nasıl açıklanabilir?

Sulu çözeltisinde dengede bulunan az çözünen tuzun iyonları, suda bulunan ve yüklerinin zıt yüküne sahip yabancı iyonlar tarafından sarılırlar. Denge içerisinde bir reaksiyonda bulunan bu sarılmış iyonlar artık dengeye ait olmazlar ve denge, tekrar bozulan eşitliği sağlamak için yeni iyonlar üretir. Böylece devam eden bu işlem sonucunda yabancı iyonların etkisiyle az çözünen tuzun çözünürlüğü artar.



Bir tuzun $K_{\text{ç}}$ sabitinin sayısal değeri, o tuzun doygun çözeltisinde çözünmüş olarak bulunabilecek olan iyonların maksimum nicel sınırını gösterir.

Yani, çözeltide ancak derişimlerinin çarpımları $K_{\text{ç}}$ değerine eşit olacak miktarda iyon bulunabilir, bu miktarlardan fazlası çözeltide barınamaz ve çökelek halinde çöker. Bu nedenle, bir çözeltide karşı karşıya gelen iyonların derişimlerinden o andaki iyonlar çarpımı (Q) hesaplanarak denge sabitiyle ($K_{\text{ç}}$) karşılaştırılır ve çözeltide bir çökeleğin oluşup oluşmayacağına karar verilebilir. Üç farklı sonuç elde edilebilir,

1- Q iyonlar çarpımı $K_{\text{ç}}$ değerinden küçükse, **çözelti doymamıştır ve çökme oluşmaz,**

2- Q iyonlar çarpımı $K_{\text{ç}}$ değerine eşitse, **çözelti doymuştur, fakat çökme oluşmaz,**

3- Q iyonlar çarpımı $K_{\text{ç}}$ değerinden büyükse, **çözelti doymuştur ve çökme oluşur.**

Örnek: 10 mL 0.010M AgNO_3 ile 10 mL 0.00010M NaCl karıştırıldığında bir çökelek oluşur mu? $K_{\text{ç}}=1.82 \times 10^{-10}$.

Öncelikle çözeltiler karıştırılınca çökelek oluşturması beklenen her bir iyonun derişimi ne olur ona bakalım,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.010 \text{ L} \times 0.010 \text{ mol/L}}{(0.010 + 0.010)} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.010 \text{ L} \times 0.00010 \text{ mol/L}}{(0.010 + 0.010)} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

O andaki iyonlar çarpımı Q hesaplanırsa, $Q = 5 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-5}$

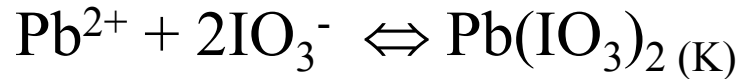
$$Q = 2.5 \times 10^{-7}$$

$$K_{\text{ç}} = 1.82 \times 10^{-10}$$

Q değeri > $K_{\text{ç}}$ değeri olduğundan bir çökme gözlenir, yani ortamdaki gümüş ve klorür derişimi azalmalı, azalmalı ve sonunda 1.82×10^{-10} olmalıdır. Buna göre, derişimlerin çarpımının azalması için AgCl çökeleği oluşmalıdır.

Örnek: $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ az çözünen bir tuzdur ($K_{\text{ç}}=2.61 \times 10^{-13}$). Eğer 35 mL 0.15 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine, 35 mL 0.30 M KIO_3 çözeltisi ilave edilirse a) çözeltide nasıl bir değişim gözlenir? b) Çözeltide Pb^{2+} ve IO_3^- derişimi ne olur?

Çözeltide meydana gelen sadeleştirilmiş reaksiyon,



Çözeltide acaba bir çökme olur mu? Bunu belirlemek için derişimler çarpımı Q belirlenmelidir ve $K_{\text{ç}}$ değeriyle kıyaslanmalıdır.

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \Rightarrow Q = \left[\frac{(0.035 \times 0.15)}{0.035 + 0.035} \right] \times \left[\frac{0.035 \times 0.30}{0.035 + 0.035} \right]^2$$

$$Q = 0.0016875$$

a) $Q > K_{\text{ç}}$ veya $0.0016875 > 2.6 \times 10^{-13}$ olduğundan, yani, çözeltide şu anda bulunan iyonların çarpımı çözünürlük çarpımından büyük olduğundan çözeltide bir çökme olur.

b) Çözeltide 0.00525 mol Pb^{2+} ve 0.0105 mol IO_3^- bulunduğundan (1:2) stokiyometrik olarak her iki iyon da çökeltme sırasında tamamen harcanır. Ortamda sadece çözünürlükten gelen Pb^{2+} ve IO_3^- iyonu bulunur. Bu iyonların derişimi ise,

$$K_{\text{ç}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 2.61 \times 10^{-13} \quad \text{buradan} \quad 2.61 \times 10^{-13} = 4S^3$$

$$S = [\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{2.61 \times 10^{-13}}{4}} = 4.03 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 4.03 \times 10^{-5} = 8.05 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ bulunur.}$$



Örnek: 0.0010M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin pH değeri 9 a ayarlanırsa, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökeleği oluşur mu? $K_{\text{ç}} = 8.9 \times 10^{-12}$.

$$\text{pH} = 9 \rightarrow \text{pOH} = 14 - 9 = 5 \text{ demektir, } [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [0.001] \times [1 \times 10^{-5}]^2 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ bulunur.}$$

$Q < K_{\text{ç}}$ olduğundan, çözelti doymamıştır, yani bir çökelek oluşmaz.

Eğer ortamda aynı iyonla çökelek oluşturacak birden fazla tür mevcut ise, çözünürlüğü en az olan tür en önce çöker.

Örneğin, Cl^- ve CrO_4^{2-} iyonlarının bulunduğu bir çözeltiliye yavaş yavaş Ag^+ iyonları katılırsa, çözünürlüğü küçük olan tuz önce çökecektir. Eğer ilaveye devam edilirse belirli bir derişime ulaşıldığında ikinci tür de çökmeye başlayacaktır.

Fakat bu arzu edilmez. Amaç ikinci türü çözeltilde tutup, birinciyi tamamen ortamdaki uzaklaştırmaktır. Bu işlem, örneğin, nicel analizler sırasında ayırma basamağında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Örnek: Bir çözeltilde 0.1M Cl^- ve 0.1M CrO_4^{2-} iyonları birlikte bulunmaktadır. Bu çözeltiliye yavaş yavaş AgNO_3 ilave edilirse, AgCl veya Ag_2CrO_4 dan hangisi önce çöker.

Katılma ile hacim değişikliği olmadığını varsayınız. AgCl için $K_{\text{ç}}=1.82 \times 10^{-10}$, Ag_2CrO_4 için $K_{\text{ç}}=1.9 \times 10^{-12}$.

$$[Ag^+][0.1] = 1.8 \times 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1}$$

$$S = [Ag^+] = 1.8 \times 10^{-9} \quad \text{AgCl çözünürlüğü}$$

$$[Ag^+]^2[0.1] = 1.9 \times 10^{-12} \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-12}}{0.1}}$$

$$S = [Ag^+] = 4.4 \times 10^{-6} \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ çözünürlüğü}$$



0.1M Cl⁻ ve 0.1M CrO₄²⁻ iyonlarının bulunduğu bir ortamda AgCl çözünürlüğü (**1.8x10⁻⁹**), Ag₂CrO₄ çözünürlüğünden (**4.4x10⁻⁶**) küçük olduğundan **AgCl önce çöker**, CrO₄²⁻ iyonları ise çözeltide kalır.

Oluşan, AgCl çökeleği bir süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp çözeltiden ayrılırsa, ilk çözeltide karışık halde bulunduğu CrO₄²⁻ iyonlarından seçimli çöktürme yöntemiyle ayrılmış olur.



Örnek: 0.1 M Fe³⁺ ve 0.1 M Mg²⁺ bulunan bir çözeltiliye hidroksit ilave edilirse, hangi iyon önce çöker?

Hangi iyonun önce çöktüğünü bulmak için, çözünürlük çarpımlarından çözünürlüklerin bulunması gerekmektedir. Çözünürlüğü en küçük olan iyon önce çöker (**dikkat çözünürlük çarpımı en küçük olan değil**).

Çözünürlükler hesaplandığında,

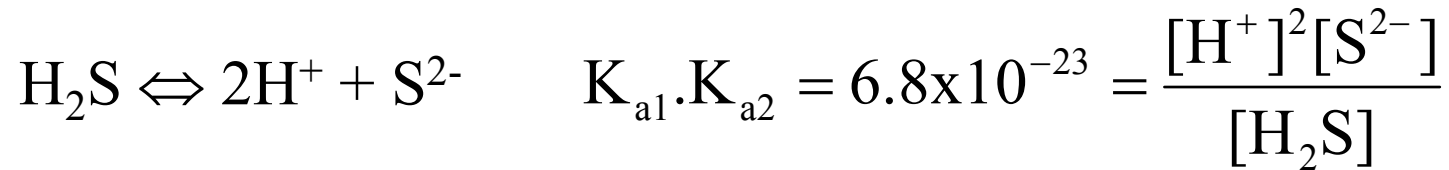
$$K_{\text{ç}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4.0 \times 10^{-38} \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{4.0 \times 10^{-38}}{27}} = 1.96 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$K_{\text{ç}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11} \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{4}} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Çözünürlüğü en düşük olan Fe(OH)₃ olduğundan Fe(OH)₃ önce çöker. Oluşan, çökelek süzgeç kağıdı yardımıyla süzülüp çözeltiliden ayrılırsa, Fe(OH)₃ seçimli çöktürme yöntemiyle ayrılmış olur.

Metal iyonlarının ayrılmasını içeren bir dizi yöntemde, çözeltinin H⁺ iyonu derişimi değiştirerek çöktürücü ayracın derişimi ayarlanır ve ortam çöktürmeye uygun hale getirilir. En çok uygulanan yöntem bir tampon kullanarak pH değerini istenilen seviyeye ayarlamak ve çöktürücü derişimini belli bir değerde tutmaktır.

Bu tür yöntemler arasında en iyi bilinen ve en çok uygulanan yöntem sülfür çöktürmeleridir.



H₂S bir gazdır ve su içerisinden geçirildiğinde sudaki doygun çözeltisi 0.1 M olur. Bu değer yukarıdaki eşitlikte yerine yazılırsa,

$$6.8 \times 10^{-23} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[0.1]} \Rightarrow 6.8 \times 10^{-24} = [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \quad \text{veya}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{Yani } \text{S}^{2-} \text{ derişimi ortamın } \text{H}^+ \text{ derişimine bağlıdır.}$$

Bu eşitlikten görüleceği gibi oluşan sülfür miktarı gerçekten çok azdır, fakat metal sülfürlerin çözünürlükleri çok küçük olduğundan hemen çökerler. Dengede S^{2-} harcandıkça, H_2S bozunup yeniden dengeyi sağlamak için S^{2-} üretir. Çökelek oluşumları yine $K_{\text{ç}}$ değerleri kullanılarak hesaplanır.

Örnek: 0.30 M H^+ iyonu, 0.050 M Pb^{2+} ve 0.050 M Fe^{2+} iyonlarını içeren bir çözeltiden H_2S gazı geçirilerek çözelti doyurulduğunda bir çökme (FeS veya PbS) gözlenir mi? PbS için $K_{\text{ç}}=7.0 \times 10^{-29}$, FeS için $K_{\text{ç}}=4.0 \times 10^{-19}$.

Doymuş bir H_2S çözeltisinde, $[H^+]^2[S^{2-}]=6.8 \times 10^{-24}$ olduğundan, 0.30 M H^+ derişiminin olduğu bir ortamda $[S^{2-}]$ derişimi hesaplanabilir.

$$[0.30]^2[S^{2-}]=6.8 \times 10^{-24} \Rightarrow [S^{2-}]=7.6 \times 10^{-23} \text{ bulunur.}$$

$$[Pb^{2+}][S^{2-}]=K_{\text{ç}}=7.0 \times 10^{-29} \Rightarrow [0.05][7.6 \times 10^{-23}]=3.8 \times 10^{-24} > K_{\text{ç}} \text{ çöker.}$$

$$[Fe^{2+}][S^{2-}]=K_{\text{ç}}=4.0 \times 10^{-19} \Rightarrow [0.05][7.6 \times 10^{-23}]=3.8 \times 10^{-24} < K_{\text{ç}} \text{ çökmez.}$$

Örnek: CuS ün pH=1 ve pH=4 olan ortamlardaki molar çözünürlüklerini hesaplayınız. CuS için $K_{\text{ç}} = 6.0 \times 10^{-30}$.

pH=1 demek $[H^+] = 1.0 \times 10^{-1}$ ve pH=4 demek $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ demektir. Çözünürlük çarpımı eşitliği yazılırsa,

$$K_{\text{ç}} = [Cu^{+2}][S^{2-}] = 6.0 \times 10^{-30} \text{ ayrıca, } [S^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H^+]^2}$$

değeri yerine yazılırsa,

$$6.0 \times 10^{-30} = [Cu^{+2}] \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H^+]^2}$$

pH = 1 için,

$$6.0 \times 10^{-30} = [Cu^{+2}] \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(1.0 \times 10^{-1})^2} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 8.82 \times 10^{-9} \text{ M}$$

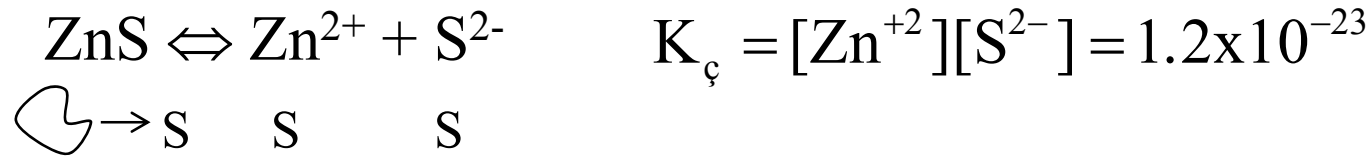
pH = 4 için,

$$6.0 \times 10^{-30} = [Cu^{+2}] \frac{6.8 \times 10^{-24}}{(1.0 \times 10^{-4})^2} \Rightarrow [Cu^{2+}] = 8.82 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Çözünürlük
azalmıştır

Örnek: 0.1 M ZnSO₄ ve 1 M HCl içeren bir çözeltiden doyuncaya kadar H₂S gazı geçirilmektedir. ZnS'ün çöküp çökmeyeceğini inceleyiniz. $K_{çZnS} = 1.2 \times 10^{-23}$.

Öncelikle Çözünürlüğe bakalım.



Ayrıca, $[\text{S}^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}^+]^2}$ değeri yerine yazılırsa,

$$1.2 \times 10^{-23} = [\text{Zn}^{+2}] \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[\text{H}^+]^2} \Rightarrow S = [\text{Zn}^{+2}] = \frac{1.2 \times 10^{-23} \times (1)^2}{6.8 \times 10^{-24}} = 1.76 \text{ M}$$

Bu ortamda ZnS çözünürlüğü 1.76 M olduğundan H₂S gazı geçirildiğinde ZnS çökmez (zaten Zn²⁺ III. Gurup bir katyondur asitli ortamda sülfürü halinde çökmez).

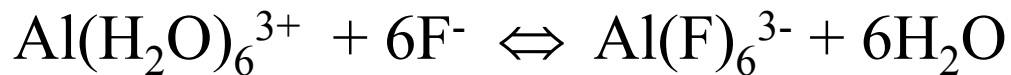
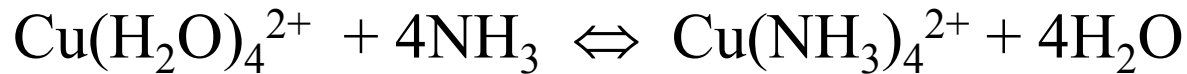
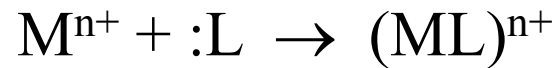
Sulu çözültide oluşan kompleks iyonlar, belirli sayıda ligand ve bu ligandlarla sarılmış olan bir merkezi metal katyonundan meydana gelirler. Bu yapıda metal atomları anyon veya moleküllerde bulunan ortaklaşmamış elektronları kabul ederek koordine kovalent bağ oluştururlar.

Verici atom veya moleküllere **ligant** veya **koordine olan madde** denir. Alıcı atom ise bir **metal veya metal iyonudur**. Oluşan bileşiğe ise **koordinasyon bileşiği** veya **kompleks iyon** adı verilir.

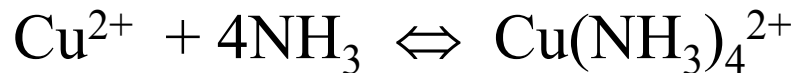
Ligantlar NH_3 , H_2O , etilendiamin vs. gibi nötral olabileceği gibi, Cl^- , SCN^- , S^{2-} vs. gibi yüklü de olabilir. Bir kompleks iyonun yükü, kendisini oluşturan tüm taneciklerin yüklerinin toplanmasıyla bulunur. Bir kompleks iyon nötral $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$, pozitif $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ veya negatif $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ yüklü olabilir.

Örneğin, $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ reaksiyonunda NH_3 **ligand**, Ag^+ **metal iyonu** ve $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ise **koordinasyon bileşiğidir**.

Sulu ortamda koordine olmamış bir metal iyonunun bulunması mümkün değildir, çünkü suyun kendisi oldukça iyi bir liganttır. Bu nedenle sulu ortamda cereyan eden kompleks oluşum reaksiyonları aslında bir **yer değiştirme reaksiyonudur**.

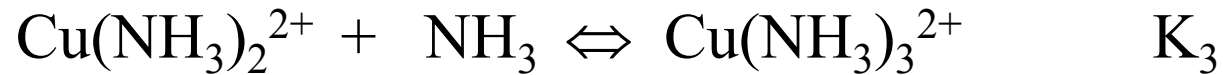
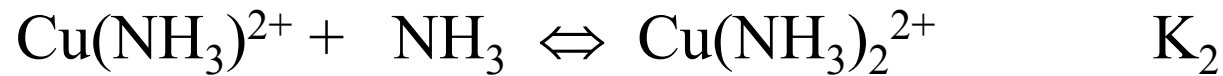
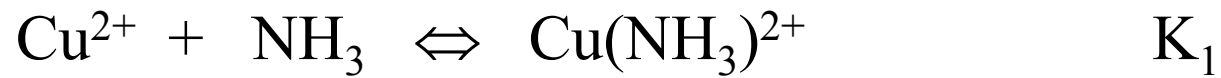


Fakat işlemler esnasında reaksiyon yazılırken sadelik açısından su reaksiyona dahil edilmez.

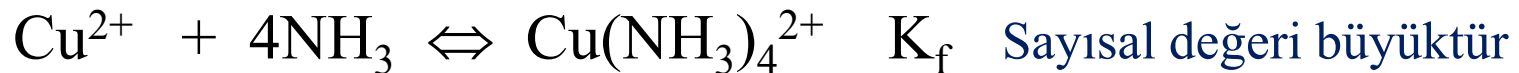


Bu şekilde yazılmakla birlikte suda tek başına bir metal iyonunun bulunamayacağı bilinmelidir.

Bir kompleksin oluşumu da, ayrışması da basamaklı dengeler halinde cereyan eder. Örneğin yukarıdaki kompleks dört basamakta oluşur.



Bir kompleksin oluşumunu temsil eden tepkimenin denge sabitine **Kompleks oluşum sabiti**,



Bir kompleksin ayrışmasını temsil eden tepkimenin denge sabitine **Kompleks kararsızlık sabiti**,



Adı verilir. Bu dengelerin denge sabitleri yek diğeri kullanılarak hesaplanabilir. $K_k = 1/K_f$ olduğu daha önceki bilgilerden çıkartılabilir.

Kompleks iyon	Denge tepkimesi	K_f
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	$\text{Co}^{+3} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	$4,5 \times 10^{33}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	$\text{Cu}^{+2} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	$1,1 \times 10^{13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$\text{Fe}^{+2} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	1×10^{37}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	$\text{Fe}^{+3} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	1×10^{42}
$[\text{PbCl}_3]^-$	$\text{Pb}^{+2} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_3]^-$	$2,4 \times 10^1$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$	$1,7 \times 10^{13}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	$\text{Zn}^{+2} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$	$4,1 \times 10^8$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$	$\text{Zn}^{+2} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$	1×10^{18}

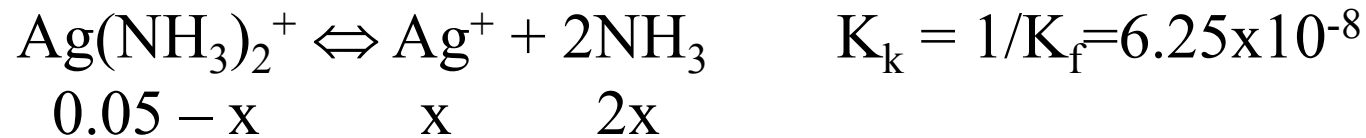


Örnek: 0.05M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ çözeltisindeki Ag^+ iyonlarının derişimini hesaplayınız. $K_f=1.6 \times 10^7$.

Öncelikle $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleksin oluşum dengesini yazalım.



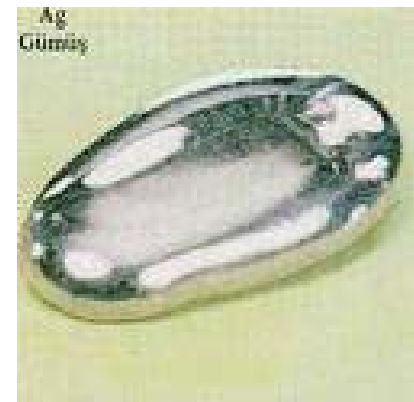
Veya



$$K_k = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow 6.25 \times 10^{-8} = \frac{[x][2x]^2}{[0.05 - x]}$$

$$4x^3 = 6.25 \times 10^{-8} * 0.05 \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{6.25 \times 10^{-8} * 0.05}{4}}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 9.18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

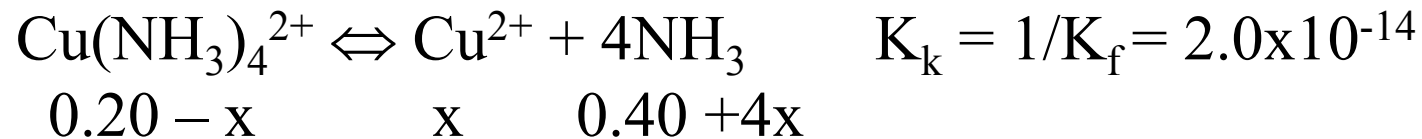


Örnek: 1 L 1.20 M NH_3 çözeltisine 0.20 mol CuSO_4 eklendiğinde dengede bulunan Cu^{2+} derişimini hesaplayınız. $K_f = 5.0 \times 10^{13}$.

Kompleksin oluşum sabiti çok büyük olduğundan stokiometrik oranlarda derhal tepkime olur. Daha sonra bu kompleksten ayrışarak ortamda iyonları Cu^{2+} oluşur. Yani, 0.20 M Cu^{2+} , $0.20 \times 4 = 0.80$ M NH_3 ile tepkimeye girer ve 0.20 M $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ oluşur ve $1.20 - 0.80 = 0.40$ M NH_3 artar.



Veya



$$K_k = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \Rightarrow 2.0 \times 10^{-14} = \frac{[x][0.40 + 4x]^4}{[0.20 - x]}$$

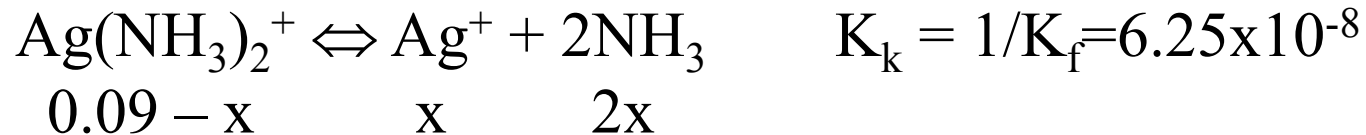
$$x = \frac{2.0 \times 10^{-14} * 0.20}{(0.40)^4} = [\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Örnek: 20 mL 0.10 M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ çözeltisine 2 mL 0.2 M NaCl çözeltisi eklenmektedir. Bu çözeltide $\text{AgCl}_{(k)}$ çöker mi? $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ için $K_f = 1.6 \times 10^7$, AgCl için $K_c = 1.8 \times 10^{-10}$.

Öncelikle iki çözeltinin karıştırılmasından oluşan son çözeltideki $[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ derişimleri hesaplanmalıdır.

$$[\text{Cl}^-] = (0.2 \text{ mol/L} \times 0.002 \text{ L}) / (0.020 + 0.002) \text{ L} = 0.018 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = (0.1 \text{ mol/L} \times 0.020 \text{ L}) / (0.020 + 0.002) \text{ L} = 0.09 \text{ M}$$



$$K_k = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow 6.25 \times 10^{-8} = \frac{[x][2x]^2}{[0.09 - x]}$$

$$4x^3 = 6.25 \times 10^{-8} * 0.09 \Rightarrow x = \sqrt[3]{\frac{6.25 \times 10^{-8} * 0.09}{4}}$$

Buradan,

$$x = [\text{Ag}^+] = 1.12 \times 10^{-3} \text{ M}$$

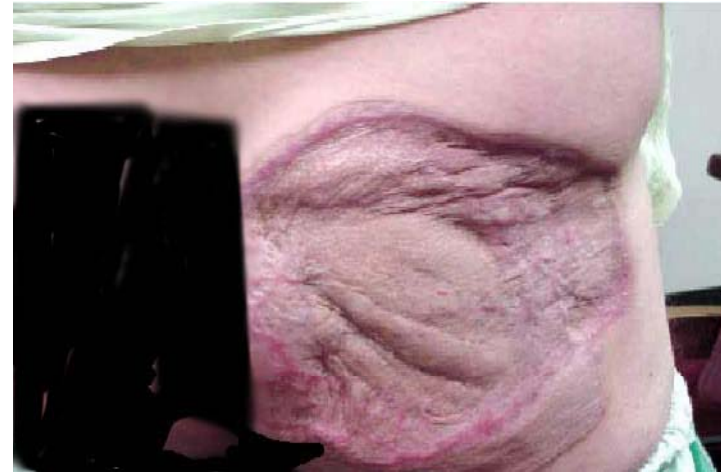
$[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Ag}^+]$ derişimi bulunduğuna göre artık Q derişimler çarpımı hesaplanabilir.

$$Q = [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+] = 0.018 \times 1.12 \times 10^{-3}$$

$$Q = 2.02 \times 10^{-5} \text{ bulunur.}$$

$$Q > K_{\text{}} \text{ veya } 2.02 \times 10^{-5} > 1.8 \times 10^{-10}$$

Olduğundan, ilaveden sonra AgCl öker.



Örnek: 0.5 M NH_3 içinde 0.010 M AgNO_3 çözeltisi hazırlanarak $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleksi oluşturuluyor. Çözeltide serbest olarak bulunan Ag^+ derişimi nedir?

a) Kompleksin oluşum sabiti büyüktür bu nedenle kompleks oluşumu çok istemlidir. Verilen miktarlardan stokiyometrik ölçülerde derhal kompleks oluşur, daha sonra bu oluşan kompleksten bir miktar ayrışarak girdiler oluşur.



$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 0.01 \text{ M}$$

$$\text{NH}_3 = 0.5 - 0.02 = 0.48 \text{ M}$$

$$\text{Ag}^+ = 0$$

Dengede

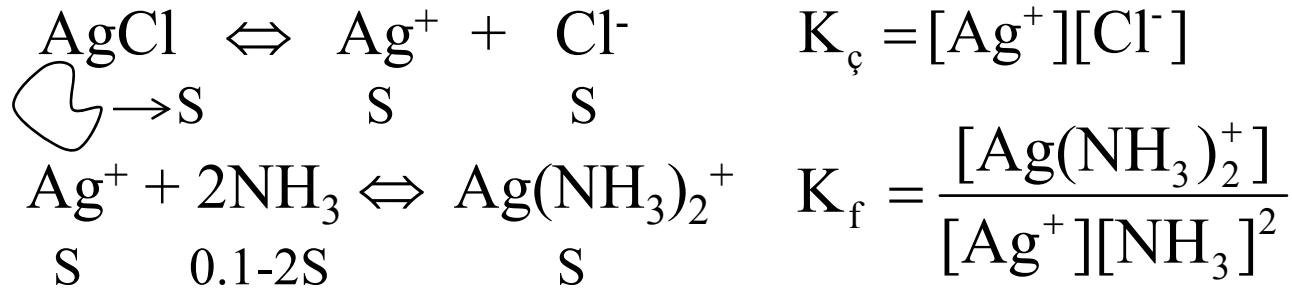
$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 0.01 - x$$

$$\text{NH}_3 = (0.48 + 2x)$$

$$\text{Ag}^+ = x$$

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \Rightarrow 1.6 \times 10^7 = \frac{[0.01 - x]}{[x][0.48 - 2x]^2} \Rightarrow x = 2.7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Örnek: AgCl tuzunun 0.1 M NH₃ içindeki çözünürlüğünü bulunuz. Ag(NH₃)₂⁺ için K_f = 1.6 x 10⁷, AgCl için K_ç = 1.8 x 10⁻¹⁰.



Ortamda bulunan gümüş kompleks dengesinden çekilip çözünürlük çarpımında yerine yazılırsa,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_f [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow K_{\text{ç}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_f [\text{NH}_3]^2} [\text{Cl}^-] \quad \text{S}$$

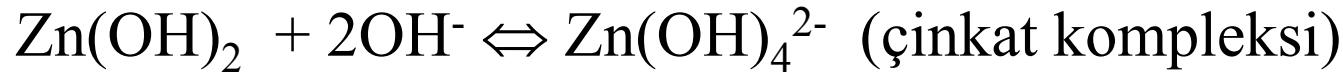
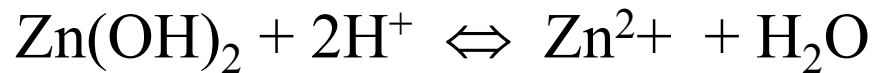
Düzenlenirse,

$$K_{\text{ç}} K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} [\text{Cl}^-] \Rightarrow 1.8 \times 10^{-10} \cdot 1.6 \times 10^7 = \frac{[\text{S}]}{[0.1 - 2\text{S}]^2} [\text{S}]$$

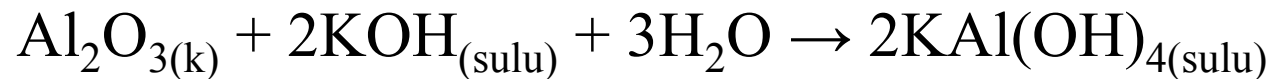
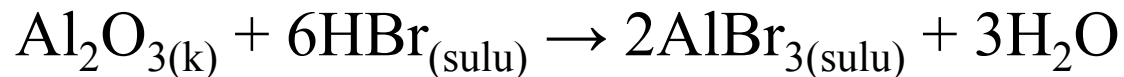
Her iki tarafın karekökü alınır, S = 4.8 x 10⁻³ M bulunur. **Kıyaslayınız**

Asitlere karşı baz, bazlara karşı asit olarak davranan maddelere amfoter maddeler denir. Bazı metallerin hidroksitleri veya oksitleri amfoter özellik gösterirler. Al, Sn, Cr, Be vs. hidroksitler ve Sb, As, Ag vs. oksitler sulu çözeltilerinde amfoter özellik gösterirler.

Örneğin, çinko hidroksit hem asitlerle, hem de bazlarla tepkimeye girer.



Veya alüminyum oksit amfoter özellik göstererek hem asitlerle, hem de bazlarla tepkimeye girer.

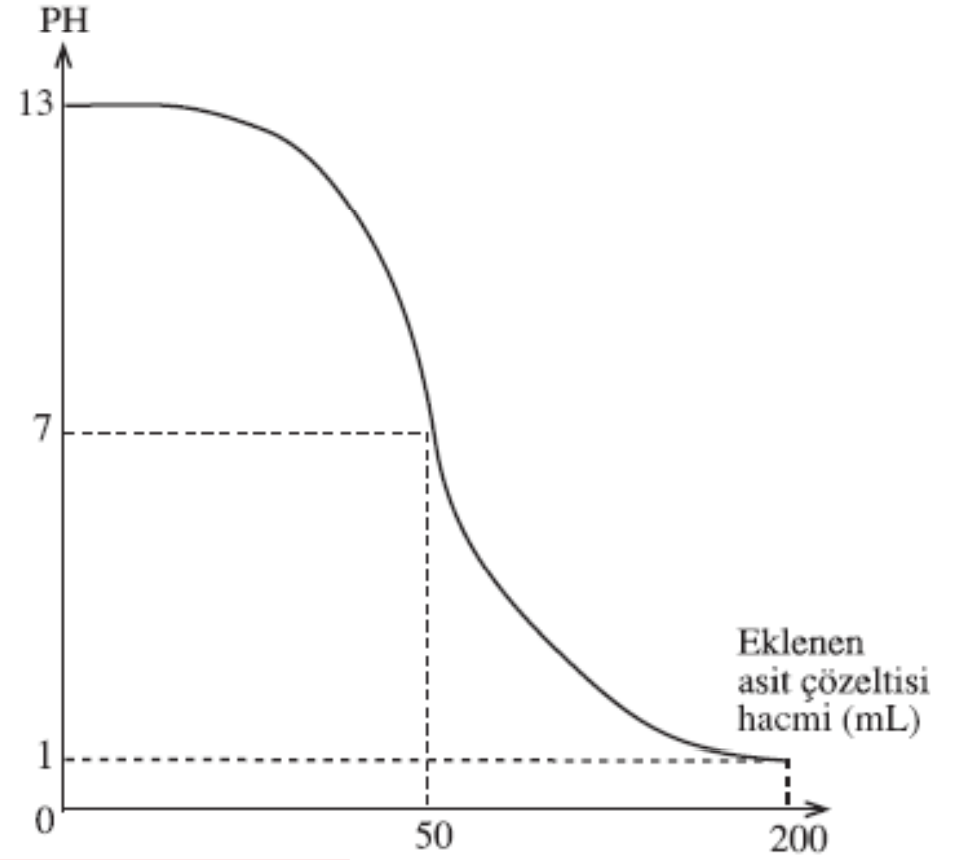
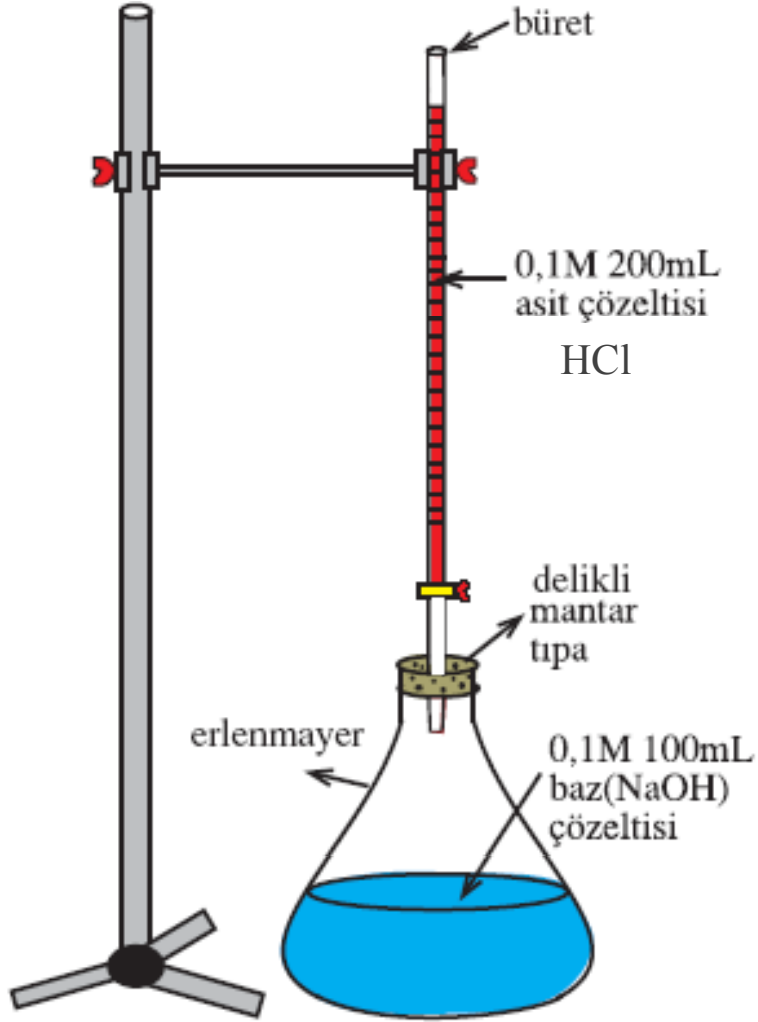


Bu özellik genellikle ayırmalarda kullanılır. Örneğin, Mg ile Zn aynı çözeltide bulunduğunda, Mg(OH)_2 çökerken Zn(OH)_4^{2-} çözünür.

Derişimi bilinmeyen bir asit ya da bazın derişimini, derişimi tam olarak bilinen standart bir asit ya da baz çözeltisi yardımı ile bulma yöntemine titrasyon denir.

Asit baz titrasyonu, genellikle bir nötralleşme reaksiyonudur. Asit-baz titrasyonunda, derişimi bilinmeyen baz çözeltisinin hacmi tam olarak ölçülerek, bir erlen içerisinde konulur. Çözeltiye uygun bir indikatör örneğin fenolftalein eklenir. Bir ucu muslukla kapatılmış ve ölçülendirilmiş bir cam boru olan büret içerisinde derişimi bilinen asit çözeltisi yani titrant doldurulur ve başlangıç hacmi not edilir.

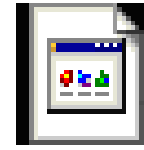
Büretin musluğu hafifçe açılarak, baz çözeltisi bulunan kaba damla damla asit eklenir. Eklenen asitin, erlen içerisinde bulunan bazı tam olarak nötralleştireceği mol sayısına ulaşıldığında indikatör renk değiştirir. Bu noktaya dönüm noktası denir. Örneğin baz çözeltisinin rengi fenolftaleinden dolayı başlangıçta pembe iken dönüm noktasında renksizleşir. **Dönüm noktasındaki harcanan asit hacmi tespit edilerek baz derişimi bulunur.**



Film dosyaları



titrasyon1.flv



titrasyon2.flv

Asit baz titrasyonları, asit-baz örneklerinin analizi için en duyarlı, en kolay, en çabuk ve en ucuz uygulanan analiz yöntemidir. Anorganik ve organik asit ve bazlara uygulanabilirler.

Asit-baz titrasyonları genel olarak beş ana başlık altında incelenirler.

Kuvvetli bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu (veya kuvvetli bir bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu),

Zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu (veya zayıf bir bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu),

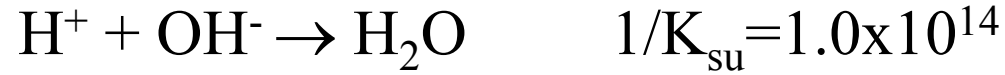
Zayıf asit veya bazların tuzlarının titrasyonları,

Asit veya baz karışımlarının titrasyonları.

Çok protonlu asitlerin kuvvetli bir bazla titrasyonu (veya çok hidroksitli bazların kuvvetli bir asitle titrasyonu),

Bunların yanı sıra susuz ortamda yapılan titrasyonlar da mevcuttur.

Kuvvetli asit ile baz titrasyonları sırasında meydana gelen net olay,



Bu nötralleşme reaksiyonudur. Bu tür bir titrasyonda birinci adım olarak, önce titrant ile madde arasındaki stokiometrik reaksiyon yazılır. Daha sonra, eklenen her titrant miktarı için ortamda reaksiyona girmeden kalan madde derişimi hesaplanarak pH değerleri bulunur.

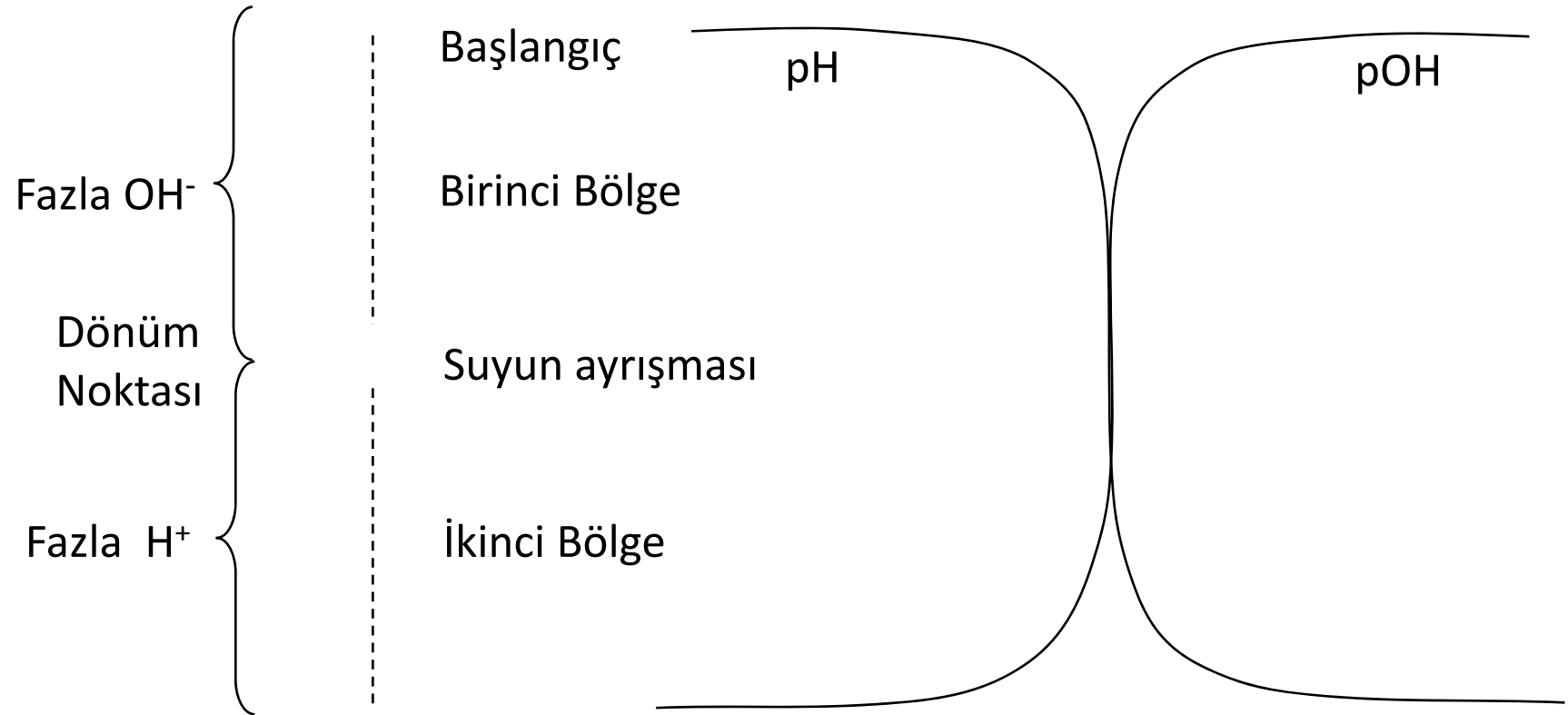
Örneğin, 50 mL 0.020 M NaOH çözeltisinin 0.1 M HCl ile titre edildiğini düşünelim. Her ikisi de kuvvetli olduğundan, yani nötralleşme denge sabiti $K \gg$ olduğundan eklenen H^+ ortamda hemen harcanacak, oluşan tuz ise hidroliz olmayacaktır.

- Başlangıç pH değerini erlen içerisindeki bazın derişimi belirleyecektir,
- Dönüm noktasına ulaşıncaya kadar ortamda OH^- fazlalığı bulunacaktır,

c) Dönüm noktasında bazın tamamı tükenecek ve $[H^+] = [OH^-] =$ sudan gelen olacaktır,

d) Dönüm noktasından sonra ise ortamda H^+ fazlalığı bulunacaktır.

Dönüm noktasına, $M_1V_1=M_2V_2$ yani $50 \text{ mL} \times 0.02 \text{ M} = 0.1 \text{ M} \times V_A$
 $V_A = 10 \text{ mL}$ asit eklendiğinde ulaşılabacaktır.



- **Titrasyonun başlangıcında**, NaOH derişimi 0.02 M

$$\text{pOH} = -\log(0.02) = 1.70 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1.70 = 12.3 \text{ bulunur.}$$

-**3 mL HCl eklendiğinde**, çözeltide

$$\frac{(0.050 \times 0.02) - (0.003 \times 0.1)}{(0.050 + 0.003)} = 0.0132 \text{ M NaOH kalır.}$$

$$\text{pOH} = -\log(0.0132) = 1.88 \rightarrow \text{pH} = 14 - 1.88 = 12.12 \text{ bulunur.}$$

-**6 mL HCl eklendiğinde**, çözeltide

$$\frac{(0.050 \times 0.02) - (0.006 \times 0.1)}{(0.050 + 0.006)} = 7.14 \times 10^{-3} \text{ M NaOH kalır.}$$

$$\text{pOH} = -\log(7.14 \times 10^{-3}) = 2.14 \rightarrow \text{pH} = 14 - 2.14 = 11.85 \text{ bulunur.}$$

-**9 mL HCl eklendiğinde**, çözeltide

$$\frac{(0.050 \times 0.02) - (0.009 \times 0.1)}{(0.050 + 0.009)} = 1.695 \times 10^{-3} \text{ M NaOH kalır.}$$

$$\text{pOH} = -\log(1.695 \times 10^{-3}) = 2.77 \rightarrow \text{pH} = 14 - 2.77 = 11.22 \text{ bulunur.}$$

- **10 mL ilave edildiğinde** dönüm noktasıdır. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-7}) \rightarrow \text{pH} = 7.0 \text{ bulunur.}$$

- **11 mL eklendiğinde**, çözeltide

$$\frac{(0.050 \times 0.02) - (0.011 \times 0.1)}{(0.050 + 0.011)} = / -0.00164 \text{ M H}^+ \text{ bulunur.}$$

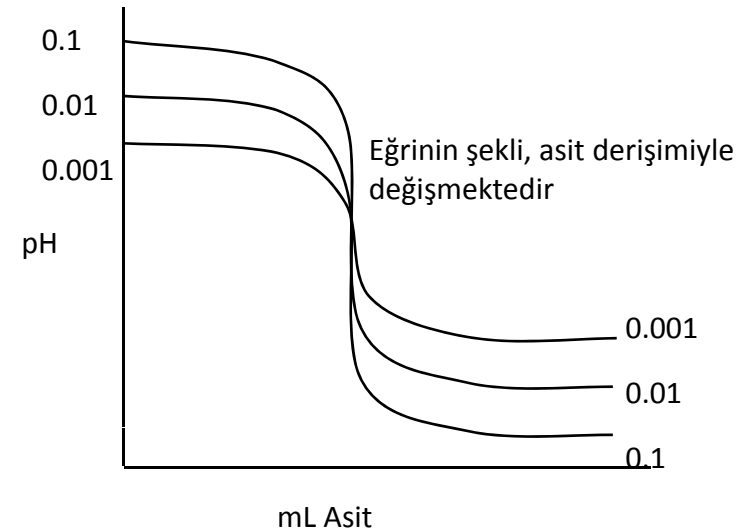
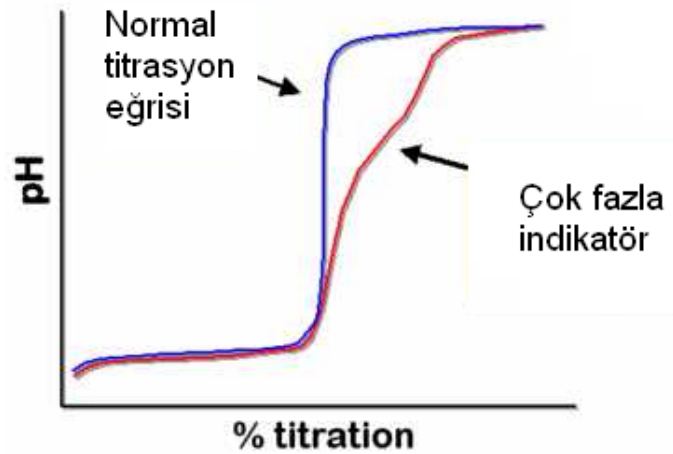
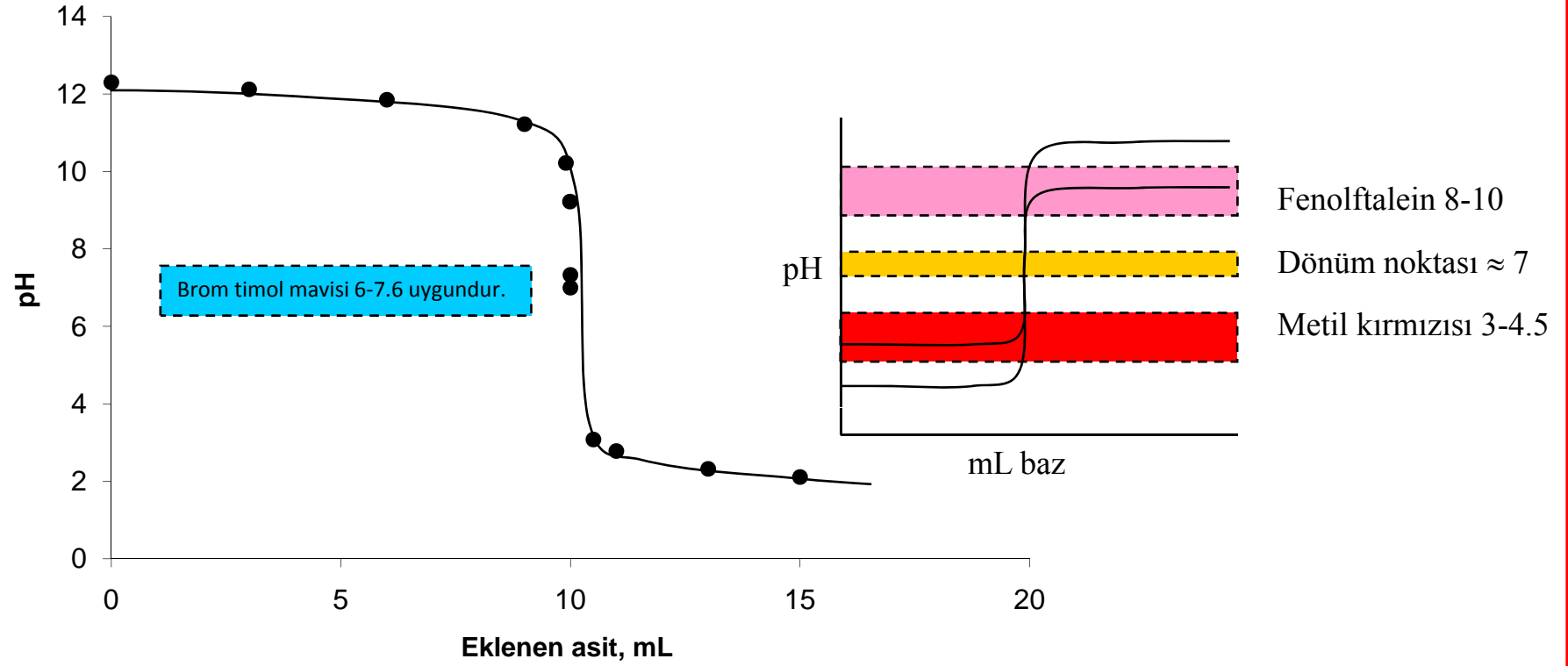
$$\text{pH} = -\log(0.00164) \rightarrow \text{pH} = 2.78 \text{ bulunur.}$$

- **13 mL eklendiğinde**, çözeltide

$$\frac{(0.050 \times 0.02) - (0.013 \times 0.1)}{(0.050 + 0.013)} = / -0.00476 \text{ M H}^+ \text{ bulunur.}$$

$$\text{pH} = -\log(0.00476) \rightarrow \text{pH} = 2.32 \text{ bulunur.}$$

- **15 mL eklendiğinde**, $\text{pH} = -\log(0.00769) \rightarrow \text{pH} = 2.11 \text{ bulunur.}$

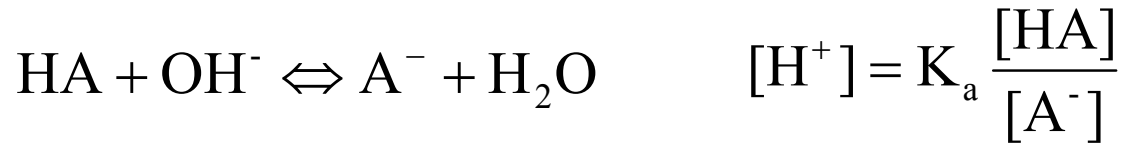


Zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu neredeyse bütün asit baz kimyasıyla ilgili bilgileri kullanmayı gerektirir. Bu nedenle bilgilerin yerine oturmuş olması gerekir. Böyle bir titrasyon genel olarak dört ana basamaktan oluşur.

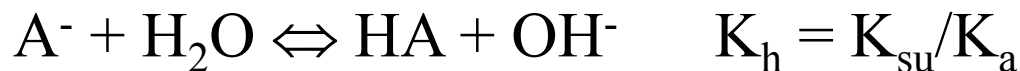
1- Ortama baz eklenmeden önce, ortamda HA vardır ve pH değerini bu asitin ayrışma dengesi belirler.



2- İlk baz damlasının eklenmesi ile dönüm noktası arasında, ortamda kalan HA ve oluşan A^- arasında bir tampon çözelti oluşur ve pH bu tampon kullanılarak hesaplanır.



3- Dönüm noktasında ortamdaki tüm HA asiti bitmiş ve A^- türüne dönüşmüştür. Ortamın pH değerini ise bu türün hidrolizi belirler.

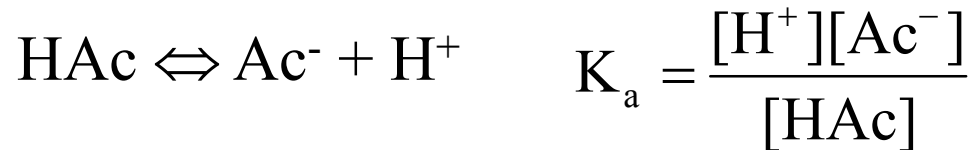


4- Dönüm noktasından sonra eklenen OH⁻ fazlası, hidrolizden gelen OH⁻ ile toplanarak ortamın pH değeri hesaplanır. Fakat, hidrolizden gelen OH⁻ küçük olacağından ihmal edilerek, sanki saf suya OH⁻ ekleniyormuş gibi hesaplama yapılabilir.

Örneğin, 50 mL 0.1 M HAc asitin 0.1 M NaOH ile titrasyonuna bakalım. $K_a=1.76 \times 10^{-5}$, $pK_a=4.75$.

Bu dört noktanın bulunması için birer örnek verelim.

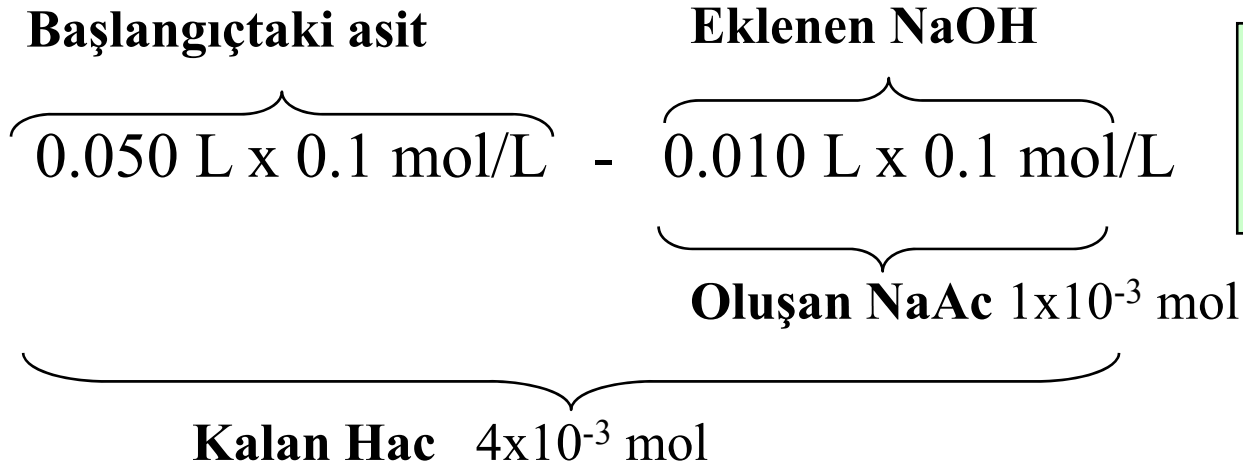
a) Öncelikle çözeltinin başlangıç pH'ı nedir? Bunu bulmak için zayıf asitin ayrışma reaksiyonu yazılırsa,



$$1.76 \times 10^{-5} = \frac{[x][x]}{[0.1 - x]} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = \mathbf{2.88}$$

b) **10 ml NaOH eklendiğinde**, HAc asitinin bir kısmı NaOH ile reaksiyona girip NaAc oluşturur, geri kalan HAc ortamda kalır.

Ortamda hem HAc, hem de NaAc aynı anda bulunduğundan bu bir tampon çözelti olur ve pH tampon eşitliği kullanılarak hesaplanır.



Bu işlem dönüm noktasına ulaşana kadar hep aynıdır.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Asit}]}{[\text{Tuz}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-5} \left[\frac{4.0 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-3}} \right] = 7.0 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 4.15$$

d) **50 mL NaOH eklendiğinde**, dönüm noktasına ulaşılır. Bu noktada çözeltideki tüm HAc asiti, NaAc tuzuna dönüşecektir. Ortamda artık sadece NaAc tuzu vardır ve ortamın pH değerini bu tuzun hidrolizi belirleyecektir. Başlangıçtaki mol HAc = dönüm noktasındaki mol NaAc = $0.050 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Bu değer dönüm noktasındaki hacme bölünürse,

$$[\text{NaAc}] = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(0.050 + 0.050) \text{ L}} = 0.05 \text{ M}$$



$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10} = \frac{[x][x]}{[0.05 - x]}$$

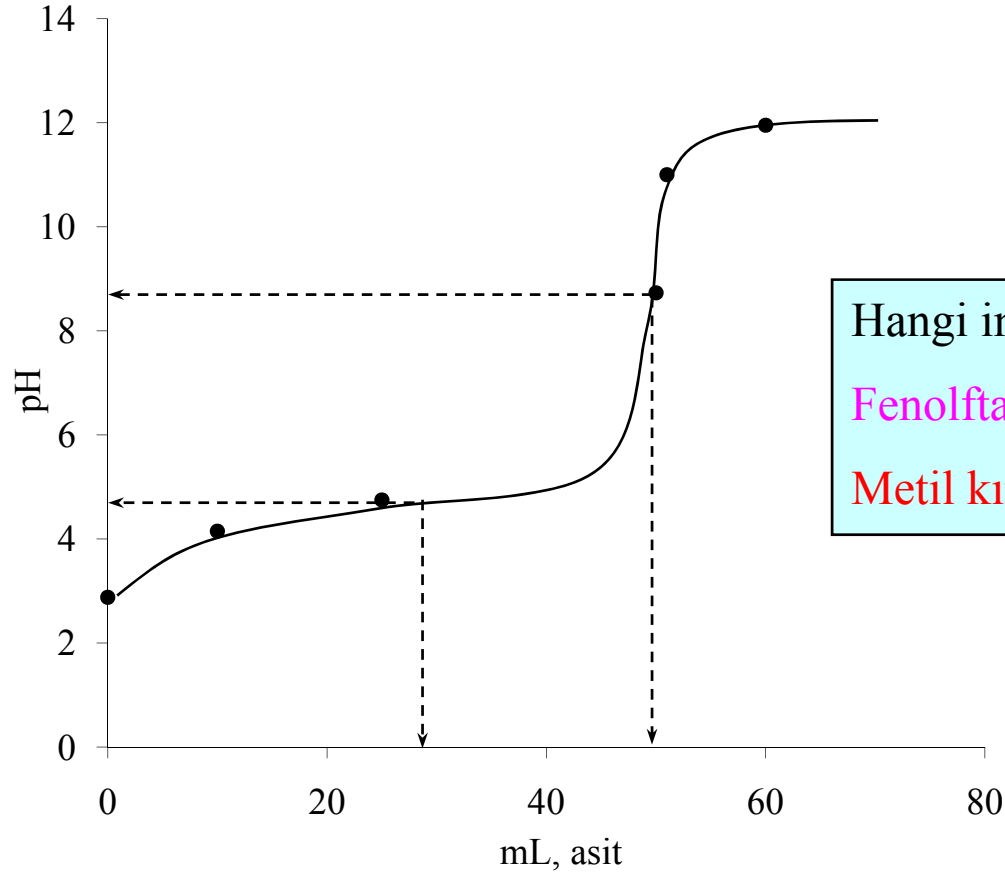
$$x = [\text{OH}^-] = [\text{HAc}] = 5.33 \times 10^{-6} \text{ M} \quad \text{pOH} = 5.27 \rightarrow \text{pH} = 8.73$$

e) **55 mL NaOH eklendiğinde**, bu nokta dönüm noktasından sonraki bir noktadır. Ortamda tüm asit tükenerek NaAc tuzuna dönüştüğünden eklenen fazla NaOH artacaktır. Ortamın pH değeri bu fazla NaOH+hidrolizden gelen OH⁻ iyonu toplamı tarafından belirlenecektir.

$$\text{Artan } [\text{NaOH}] = \frac{0.050 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} - 0.055 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L}}{(0.050 + 0.055) \text{ L}} = |-4.76 \times 10^{-3}| \text{ M}$$

– **işareti, artan NaOH miktarını göstermektedir, işlemlerde mutlak değeri kullanılır.** pOH = 2.32 → pH = 11.68

Bu titrasyon verileri Excel kullanılarak çizilirse.



Hangi indikatör kullanılmalıdır?

Fenolftalein (8-10)

Metil kırmızısı (3-4.5)

$x = [\text{OH}^-]_{\text{hidrolizden}} = [\text{HAc}]$ ihmal edilecek kadar küçüktür.

Örnek: 40 mL tek protonlu zayıf bir asitin 0.1 M NaOH ile yapılan titrasyonunda dönüm noktasına 35 mL baz ilavesinde ulaşıyor. Çözeltiye 20 mL NaOH ilave edildiğinde çözeltinin pH değeri 5.75 olduğuna göre zayıf asitin K_a değerini hesaplayınız.

Zayıf asitin derişimi verilerin $M_1V_1=M_2V_2$ eşitliğinde yerine koyulmasıyla kolayca hesaplanır. $M_1 \times 40 = 0.1 \times 35 \Rightarrow M_1=0.0875$ M bulunur.

20 mL baz ilave edildiğinde, eklenen baz zayıf asitle reaksiyona girecek ve eklenen baz kadar tuz oluşacaktır. Ortamda ise tepkimeye girmeden kalan bir miktar zayıf asit kalacaktır. Hem asit, hem de tuzu aynı ortamda bulunacağından tampon çözelti oluşacaktır.

Kalan HA mol sayısı= $0.0875 \text{ mol/L} \times 0.040 \text{ L} - 0.020 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.0015 \text{ mol}$

Oluşan tuz= eklenen baz = $0.020 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol/L} = 0.002 \text{ mol}$

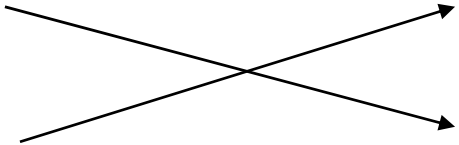
$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow 10^{-5.75} = K_a \frac{[0.0015/V]}{[0.002/V]} \Rightarrow K_a = 2.37 \times 10^{-6} \text{ dır.}$$

Örnek: 5 mL sirke örneği seyreltilerek 0.1104 M NaOH ile titre edilmiş ve fenolftalein dönüm noktasına ulaşmak için 32.88 mL NaOH harcanmıştır. a) Sirke örneğinin Molaritesi nedir? b) Eğer sirkenin yoğunluğu 1.055 g/mL ise % asetik asit (w/w) miktarı nedir.

Çözüm: Harcanan NaOH mol sayısını bulalım.

a) $0.03288 \text{ L} \times 0.1104 \text{ mol/L} = 3.63 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ harcanmıştır.

O halde $3.63 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH} \rightarrow 3.63 \times 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$

5 mL sirkede		$3.63 \times 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$
1000 mL		? mol

Buradan $1000 \times 3.63 \times 10^{-3} / 5$

Sirkenin molaritesi = 0.73 M CH_3COOH .



b) 5 mL sirke kaç g gelir? $d = \frac{m}{V} \Rightarrow 1.055 \text{ g/mL} = \frac{m}{5 \text{ mL}}$

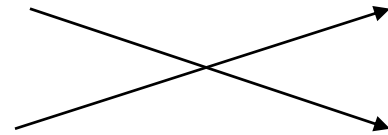
$m = 5.275 \text{ g}$ sirkenin ağırlığı

$3.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 0.2178 \text{ g} \rightarrow 5 \text{ mL}$ veya 5.275 g sirke içerisindeki CH_3COOH

5.275 g sirkede

0.2178 g CH_3COOH

100 g



?

Buradan $100 \times 0.2178 / 5.275$

Sirke içerisindeki % asetik asit = %4.19 (w/w) CH_3COOH bulunur.



Örnek: 0.1 M HA asitinin 50 mL kısmı 0.1 M NaOH ile titre ediliyor. pK_a-1 ve pK_a+1 noktalarına kaç mL NaOH ilavesiyle ulaşılır? $K_a=1.0 \times 10^{-5}$

Bu değerler çözeltinin etkin bir tampon olarak davrandığı aralığı tanımlamaktadır.

$$pH = pK_a - 1 \rightarrow 5 - 1 = 4 \rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow 1 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-5} \frac{(0.050 * 0.1 - 0.1 x)}{0.1 x}$$

$$\rightarrow x = \text{mL NaOH} = 4.54 \text{ mL}$$

$$pH = pK_a + 1 \rightarrow 5 + 1 = 6 \rightarrow [H^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow 1 \times 10^{-6} = 1 \times 10^{-5} \frac{(0.050 * 0.1 - 0.1 x)}{0.1 x}$$

$$\rightarrow x = \text{mL NaOH} = 45.45 \text{ mL}$$