

# Titrimetrik Yöntemler

Titrimetri: Aranan madde (analit) ile derişimi veya elektrik akımı bilinen bir reaktifin tepkimeye giren kısmının ölçülmesidir. Yani derişimi bilinen bir çözeltinin aranan madde ile tepkimeye giren miktarının ölçülmesine dayanan kantitatif bir yöntemdir.

Kantitatif amaçlı kullanılan bu yöntemde ölçülen nicelik genellikle hacimdir.

Titrimetrik yöntemler üçe ayrılır:

- 1) Volumetrik titrimetri,
- 2) Gravimetrik titrimetri,
- 3) Kulometrik titrimetri

## Volumetrik Titrimetri

- Standart bir çözelti, analit ile tamamen tepkimeye girer ve derişimi bilinen standart çözeltinin hacmi ölçülür.

## Gravimetrik Titrimetri:

Aranan madde ile tamamen tepkimeye giren derişimi belli reaktifin kütlesinin ölçülmesidir. Burada büret yerine terazi kullanılır.

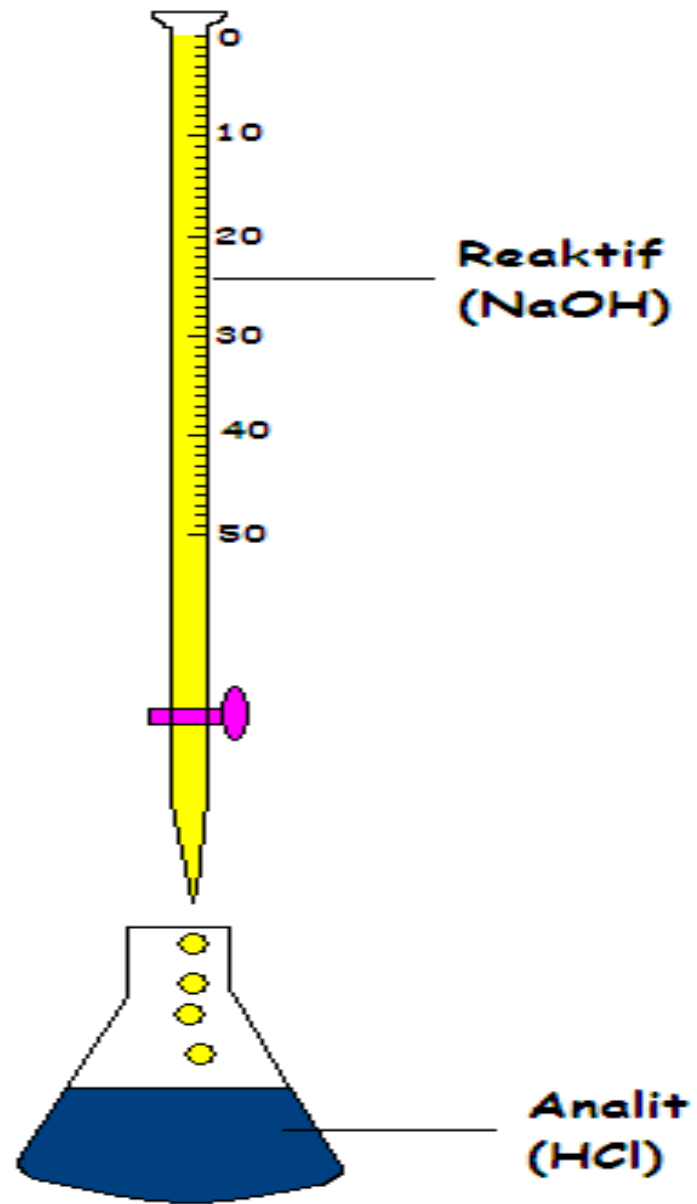
# Kulometrik titrimetri

- Coulomb cinsinden yük miktarı ölçülür. Yani aranan madde ile bir tepkimenin tamamlanması için gerekli olan yük miktarı ölçülür. Reaktif elektrik akımıdır.
- Sırayla incelendiğinde öncelikle volumetrik titrimetriden söz edelim. Bu titrimetrik yöntemde bilinmesi gereken bazı terimler aşağıda verilmektedir.

# Volumetrik titrimetride kullanılan terimler:

1)Standart (referans) çözelti: Derişimi kesinlikle bilinen reaktiftir.

2)Titrasyon: Tayini yapılacak maddeyle reaktif arasındaki tepkime tamamlanıncaya kadar yapılan işlemdir. Bir büretten reaktif yavaş yavaş damlatılır ve işlem sonucu bir indikatör vasıtasıyla tamamlandığı görülünceye kadar devam eder. Büretten ilk ve son hacim arasındaki fark okunarak matematiksel işlemler yapılır.



3)İndikatör: Eşdeğerlik noktasında veya yakınında bir fiziksel değişim gösteren zayıf organik asit yada bazlardır.



4) **Eşdeğerlik noktası:** Bir titrasyon işleminde eklenen standart çözeltinin miktarının aranan madde miktarına kimyasal olarak eşit olduğu noktadır.

Örneğin, NaBr'ün  $\text{AgNO}_3$  ile titrasyonunda bir mol bromür iyonu için bir mol gümüş iyonu gereklidir. Bu sağlandığında eşdeğerlik noktasına gelinmiş, yani titrasyon tamamlanmış demektir.

Eşdeğerlik noktası teoriktir ve deneysel olarak belirlenemez. Bu sebeple bir fiziksel dönüşümden faydalanılır.

5)**Dönüm noktası:** Kimyasal eşdeğerlik noktasında fiziksel bir değişimin gözlemlendiği noktadır.

Dönüm noktasında indikatör renk değiştirir yada rengi kaybolur. Bazen de bulanıklık olur veya kaybolur. Bazen de cihazlar ile dönüm noktası belirlenir. Kolorimetreler, iletkenlik ölçerler (konduktometre) cihazlara örnek olarak verilebilir.

6) Titrasyon hatası:  
Eşdeğerlik noktası ile  
dönüm noktası arasında  
hacim veya kütle farkı  
vardır. Buna **titrasyon hatası**  
denir.

$$E_t = V_{eş} - V_{dön}$$

$V_{eş}$ : Eşdeğerlik noktasına kadar harcanması gereken reaktifin teorik hacmi

$V_{dön}$  : Dönüm noktasına ulaşıldığında deneysel olarak harcanan reaktif hacmi

7) Geri titrasyon: Standart çözelti kararsız veya standart ile analit arasındaki tepkime yavaş ise geri titrasyon işlemine başvurulur.

Tayini yapılacak maddenin bulunduğu çözeltiye standardın fazlası eklenir. Analitin standart ile tamamen tepkimeye girmesi sağlanır. Fazla olan reaktif başka bir standart madde ile titre edilir ve analit için gerekli olan standart hacmi böylece belirlenir.



Standart çözelti hazırlamak için primer standart madde kullanılır.

## Primer Standartlar (Birincil Standartlar)

- Saflığı çok yüksek olan ve titrimetride referans madde olarak kullanılan maddelerdir. Çözeltilerin ayarlanmasında kullanılır.

Primer saflıkta bileşikleri bulmak oldukça zordur. Bu sebeple saflığı daha az olan bileşikler kullanılır bunlara Sekonder (ikincil) standart denir.

Çözeltinin derişiminin tam olarak bilinmesi için primer standart madde derişimi belirlenecek madde (titrant) ile titre edilir ve bu yapılan işlem ile **çözeltinin ayarlanması** sağlanmış olur. Bu çözeltiliye ayarlı çözelti denir.

# Bir primer standartta aranan özellikler:

- Yüksek saflıkta olmalı.
- Havada kararlı olmalı.
- Hidrat suyu içermemeli.
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalı.
- Titrasyon ortamında yeteri kadar çözünmeli.
- Molekül kütlesi yüksek olmalı.

# Standart Çözeltilerin Derişimlerinin Belirlenmesi:

- Titrimetride kullanılan standart çözeltiler için derişim birimleri olarak molarite ya da normalite kullanılır. Standart çözeltilerin özellikleri aşağıdaki gibidir,

Standart çözeltilerin derişimleri belirlendikten sonra uzun süre kararlı olmalıdır. Standart çözelti analit ile hızlı ve hemen hemen tamamen tepkimeye girmeli ve analit için seçici olmalıdır.

Tepkime basit denkleştirilmiş bir eşitlikle ifade edilebilmelidir. Bu özellikleri taşıyan çözeltiler çok azdır. Titrasyonun doğruluğu standart çözeltinin derişiminin doğruluğuyla ilişkilidir. Bu sebeple standart çözeltinin derişimi doğru olarak belirlenmelidir.



İki yönü vardır:

- 1) Doğrudan
- 2) Ayarlama

# 1) Doğrudan yöntem

- Çözeltisi hazırlanacak maddenin primer standart olabilecek özellikte bir bileşiği bulunabiliyorsa, istenen normaliteye göre belli bir miktar doğru bir şekilde tartılır ve belli bir hacme tamamlanır.

## 2) Ayarlama yöntemi

- Üç şekilde yapılabilir:
- a) Belli kütlede tartılmış primer standart saf suda çözülür ve derişimi belirlenecek çözelti (titrant) ile titre edilir.

Örneğin; Demir analizinde kullanılacak 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi, etüvde kurutulmuş saf  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'den bir miktar tartılıp bir erlenin içinde çözülerek yaklaşık 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  ile titre edilir.

0,1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ( $158,040/5 = 31,608$  eş-g)  
3,1608 g bir litrelik balon jojeye konularak önce az  
saf su ile çözülüp sonra çizgiye kadar saf su  
eklenmesiyle hazırlanır.

b) Belli kütlede tartılmış ikincil standart saf suda çözülür ve derişimi belirlenecek çözelti (titrant) ile titre edilir.

c) Derişimi belirlenecek çözelti ile hacmi belli olan başka bir standart çözelti titre edilerek belirlenebilir.

# Standart Çözeltilerde Molarite Hesaplamaları

- Örnek: Primer standart katı gümüş nitrat kullanarak 2,000 L 0,0500 M çözelti nasıl hazırlanır?

Önce 2,000 L çözeltideki gümüş nitratın  
kütlesini bulalım:



$\text{Mol AgNO}_3 = 2,000 \text{ L} \times 0,0500 \text{ mol/L} = 0,1000 \text{ mol}$   
 $\text{kütle AgNO}_3 = 0,1000 \text{ mol AgNO}_3 \times 169,87 \text{ g AgNO}_3 /$   
 $1 \text{ mol AgNO}_3 = 16,98 \text{ g}$   
16,98 g gümüş nitrat tartılır, 2 L'lik balon jojeye konur,  
önce bir miktar saf su ile çözülür ve 2 L' ye  
tamamlanır.

- Örnek : 0,0100 M  $\text{Na}^+$ 'nin standart çözeltisi, sodyumun alev fotometrik yöntemle tayininde kalibrasyon çözeltisi için gerekiyor. Bu çözeltinin 500 mL'si primer standart olan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ten (105,99 g/mol) nasıl hazırlanır?

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  iyonlaşarak iki mol  $\text{Na}^+$  iyonu  
verdiğinden,

gerekli olan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kütlesi =  $500 \text{ mL} \times (0,0100 \text{ mmol Na}^+/\text{mL}) \times (1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 / 2 \text{ mmol Na}^+) \times (0,10599 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{mmol Na}_2\text{CO}_3) = 0,265 \text{ g}$

0,265 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bir miktar saf suda çözülür  
ve 500 mL'ye tamamlanır (balon jojede).

$$V_{\text{der}} \times C_{\text{der}} = V_{\text{sey}} \times C_{\text{sey}} \text{ (seyreltme eşitliği)}$$

- Örnek : Önceki örnekteki çözeltiden, herbiri 50,0 mL olan 0,00500 M; 0,00200 M ve 0,00100 M  $\text{Na}^+$  çözeltilerini nasıl hazırlarsınız?

Derişik çözeltiden alınan  $\text{Na}^+$  iyonlarının milimol sayısı ile seyreltik çözeltideki  $\text{Na}^+$  iyonlarının milimol sayıları eşit olmalıdır.

Derişik çözeltideki  $\text{Na}^+$  miktarı = Seyretilik çözeltideki  $\text{Na}^+$  miktarı

Yani;  $V_{\text{der}} \times C_{\text{der}} = V_{\text{sey}} \times C_{\text{sey}}$  eşitliği kullanılır. Hacimler mL, derişimler ise mol /L veya mmol / mL alınabilir.

$$V_{\text{der}} = V_{\text{sey}} \times C_{\text{sey}} / C_{\text{der}}$$

$V_{\text{der}} = (50,0 \text{ mL} \times 0,00500 \text{ mmol Na}^+ / \text{mL}) / 0,0100$   
 $\text{mmol Na}^+ / \text{mL} = 25,0 \text{ mL}$ , 25,0 mL alınır, 50,0  
mL'lik balon jojeye konur ve 50,0 mL'ye saf su ile  
tamamlanır.



# Titrasyon Verilerinin İşlenmesi:

- İki tür volumetrik hesaplama yapılır.
- 1) Bir primer standarda veya başka bir standart çözeltiye karşı ayarlanan bir çözeltinin molaritesinin hesaplanması,
- 2) Bir numunede bulunan analitin titrasyonu ile elde edilen verilerden analit miktarının hesaplanması.

2) Bir numunede bulunan analitin titrasyonu ile elde edilen verilerden analit miktarının hesaplanması.

- **Örnek :** 50,0 mL' lik bir HCl çözeltisini, bromkresol yeşili indikatörü dönüm noktasına kadar tepkimeye sokmak için 29,71 mL 0,01963 M Ba(OH)<sub>2</sub> çözeltisi gerekmektedir. HCl çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.
- $\text{Ba(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Stokiyometrik oran = 2 mmol HCl / 1 mmol Ba(OH)<sub>2</sub>
- Ba(OH)<sub>2</sub> miktarı = ~~29,71 mL Ba(OH)<sub>2</sub>~~ x 0,01963 mmol Ba(OH)<sub>2</sub> / ~~mL Ba(OH)<sub>2</sub>~~ = 0,583 mmol Ba(OH)<sub>2</sub>
- HCl' nin mmol sayısını bulmak için, bu sonuç yukarıdaki stokiyometrik oran ile çarpılır.
- HCl miktarı = 0,583 mmol Ba(OH)<sub>2</sub> x 2 mmol HCl / 1 mmol Ba(OH)<sub>2</sub> = 1,1664 mmol HCl
- $C_{\text{HCl}} = 1,1664 \text{ mmol HCl} / 50,0 \text{ mL HCl} = 0,02333 \text{ M}$

- **Örnek :** 0,2121 g primer standart  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (134 g/mol) numunesi, sey.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de çözülüp 43,31 mL  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile titre ediliyor.  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin molaritesini bulunuz.
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- Bu eşitlikten, stokiyometrik oran yazılır,
- stokiyometrik oran = 2 mmol  $\text{KMnO}_4$  / 5 mmol  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- Primer standart olan mmol  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times (1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 0,13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$

- $\text{mmol KMnO}_4 = (1,5828 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times (2 \text{ mmol KMnO}_4 / 5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,6331 \text{ mmol}$
- $C_{\text{KMnO}_4} = 0,6331 \text{ mmol KMnO}_4 / 43,31 \text{ mL KMnO}_4 = 0,01462 \text{ M}$