

(21) Anal. Kimya

Aktivite Katsayılarının Özellikleri

1) Bir türün aktivite katsayısı, bu türün yer aldığı düzeyi etkileme derecesinin bir ölçüsüdür. İyonik ziddetle ilişkili olduğu iyonik türün aktivite katsayısı 1'e eşit olur. ve

$$P \rightarrow 0 \quad \gamma_x \rightarrow 1 \quad a_x \rightarrow [x] \quad \text{ve} \quad K_c' \rightarrow K_c \text{ olur.}$$

İyonik ziddetle 1'den büyük olduğu durumlar yarı çok düşük iyonik türlerde incelenme yapmak çok zordur.

2) Bir türün aktivite katsayısı elektrolitün cinsine bağlı değildir, sadece iyonik ziddetle ilişkili beğlidir.

3) İyonik ziddetle belirli olan bir çözeltide, iyonların yükü arttırarak aktivite katsayıları 1'den uzaklaşır.

4) Süksat bir nötraleşim aktivite katsayısı, iyonik ziddetle ne olursa olsun yaklaşıkt olarak 1'dir.

5) Belirli bir iyonik ziddetle çözeltide, aynı yükü sahip iyonların aktivite katsayıları yaklaşıkt olarak birbirine eşittir.

6) Bir iyonun aktivite katsayısı, o iyonun yer aldığı dengedeki etkinliği bir göstergeydir.

Debye-Hückel Eşitliği

$$\log \gamma_x = \frac{0.51 \cdot z_x^2 \sqrt{I}}{1 + 3.1 a_x \sqrt{I}}$$

γ_x = x türünün aktivite katsayısı

z_x = " " yükü

I = iyonik ziddet

a_x = hidrotermis x iyonunun iletkenlik katsayısı

0.51 ve 3.1 \rightarrow 25 °C'deki katsayılarıdır.

$I < 0.01$ den büyük olduğu zaman $1 + \sqrt{I} \approx 1$ $\log \gamma_x = 0.51 z_x^2 \sqrt{I}$

ÖRNEK a) iyonik ziftteki 0,085 da bir iletkenlikte H_2^{2+} iyonlarının aktivite katsayısını hesaplayınız. iyonun etkin kopyası 0,5 m olarak alınır.

3) Bulduğunuz değerleri 0,1 ve 0,05 M iyonik ziftteki okuyuklara karşılaştırınız.

$$a) -\log \gamma_{H_2^{2+}} = \frac{0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,085}}{1 + 3,3 \cdot 0,5 \sqrt{0,085}} = 0,4016$$

$$\gamma_{H_2^{2+}} = 10^{-0,4016} = 0,397 \approx 0,40$$

ÖRNEK Aşağıdaki iyonların iyonik ziftteki aktivite katsayılarını hesaplayınız.

a) Fe^{3+} $\mu = 0,075$

b) Ca^{2+} $\mu = 0,05$

ÖRNEK b) $BaClO_3$ 'ün 0,033 M $MgClO_3$ çözeltisindeki iyonların hesaplanmasında aktivite kopyasını ihmal edilmesigle yapılan bafıl hatası hesaplayınız. $K_{ss} = 1,57 \times 10^{-9}$

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{ClO_3^-}^2 = K_{ss} = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$(\gamma_{Ba^{2+}}) \cdot \gamma_{Ba^{2+}} \cdot [ClO_3^-]^2 \cdot \gamma_{ClO_3^-}^2 = K_{ss}$$

$$K_{ss}' = \frac{K_{ss}}{\gamma_{Ba^{2+}} \gamma_{ClO_3^-}^2} = (\gamma_{Ba^{2+}}) [ClO_3^-]^2$$

Termodinamik
İzotermik
Etkinlik

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ((Mg^{2+}) \times 2^2 + [ClO_3^-]^2 \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2} \left[(0,033) \times 4 + (0,066 \times 1) \right] = 0,033 \approx 0,1 M$$

İzotermik $\mu = 0,1$ için $\gamma_{Ba^{2+}} = 0,38$ ve $\gamma_{ClO_3^-} = 0,77$

$$K_{ss} = \frac{1,57 \times 10^{-9}}{(0,38) \cdot (0,77)^2} = 6,37 \times 10^{-9} = (\gamma_{Ba^{2+}}) [ClO_3^-]^2 = 6,37 \times 10^{-9}$$

(22) Analiz Kimyası

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

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 0,033 \text{ M} + 1 [\text{Ba}^{2+}] \approx 0,066 \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] (0,066)^2 = 6,97 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \text{Aktivite} = 1,60 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Aktiviteyi ilet edenele Ba^{2+} :

$$[\text{Ba}^{2+}] (0,066)^4 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3,60 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{Bağıl hata} = \frac{3,60 \times 10^{-7} - 1,60 \times 10^{-6}}{1,60 \times 10^{-6}} \times 100 = -77\%$$

ÖRNEK: Bir çözeltide $0,120 \text{ M HNO}_2$ ve $0,0500 \text{ M NaCl}$ var. H_3O^+ derişimini aktiviteyi kullanarak hesaplayınız. $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$

$$I = \frac{1}{2} (0,0500 \times 1^2 + 0,0500 \text{ M} \times 1^2) = 0,0500 \text{ M}$$

$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,85 \quad \gamma_{\text{NO}_2^-} = 0,81 \quad \gamma_{\text{HNO}_2} = 1,0$$

$$K_a' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{\text{HNO}_2}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_2^-}} = \frac{7,1 \times 10^{-4} \times 1,0}{0,85 \times 0,81} = 1,03 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a' \cdot C_a} = \sqrt{1,03 \times 10^{-3} \times 0,120} = 1,11 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Aktivite katkoyuları γ olagun γ olarak $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \times 10^{-2} \text{ M}$.

$$\text{Bağıl hata} = \frac{3,2 \times 10^{-2} - 1,11 \times 10^{-2}}{1,11 \times 10^{-2}} \times 100 = -17\%$$

Gravimetrik Analiz Yöntemleri

Gravimetrik yöntemler, bir maddenin kimyasal olarak ilgili olduğu diğer bir saf maddeye dönüştürülmesine dayanan nicel tayin yöntemleridir.

1) Sökütürme gravimetrisi: Analiz, numune çözeltisinden bir çökelti halinde ayrılır ve bilinen bileşimde tartılabilir bir bileşiğe dönüştürülür.

2) Ukcuqlaştırma Gravimetrisi: Analiz bilinen kimyasal bileşimde bir gata dönüştürülür, numunedeki diğer bileşenlerden ayrılır. Ayrılan gata kütlesi tartılır ve buradan analiz derişimine geçilir.

3) Elektrogravimetri: Analiz, elektrik akını ile bir elektrot yüzeyinde toplanır. Toplanan madde kütlesi, analiz derişimini için bir ölçütür.

Çökütürme Gravimetrisi

Analizi yapılacak madde at enine bir çökelti halinde çökütürülür. Bu çökelti daha sonra süzülür ve ikeniminde bulunabilecek safsızlıkları yıkandıktan sonra uygun iletisimlerle bileşimini belirlen bir ürüne dönüştürülür. Bu ürün tartılarak madde miktarı tayin edilir.

İdeal durumda, gravimetrik bir çökütürücü reaktifin analiz ile spesifik olarak, bu mümkün değilse seçimli olarak reaksiyona girme ipecektir. Bu özelliklerin yanında analitle oluşturdugu üründe aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

- 1- Kolayca süzülür ve kirlilikler yıkayarak uzaklaştırılabilir.
- 2- Yıkama ve süzme sırasında önemli miktarda madde kaybı olmaması için, çözünürlüğü yeterli kadar düşük olmalıdır.
- 3- Atmosferik bileşenleri ile reaksiyona girmez.
- 4- Kurutulduktan sonra veya vakumda kurutulduktan sonra bil-

Analiz k.

(29)

Gravimetrik Verilerden Sonuçların Hesaplanması

ÖRN: 200,0 ml'lik bir dölal su numunesinde kalsiyum, CaCO_3 şeklinde çöktürülerek ağır ediyor. Gözetti süzülüyor, yıkanıyor ve boş kütlesi 26,6002 gram olan bir kaptan sonra süzülüyor. Kupa ile CaO 'ın (56,077 g/mol) toplam kütlesi 26,7134 g'dır. 100 ml su numunesinde bulunan Ca (40,078 g/mol) derişimini gram olarak hesaplayınız.

CaO 'ın kütlesi:

$$26,7134 - 26,6002 \text{ g} = 0,1132 \text{ g}$$

Numunedeki Ca 'ın mol sayısı, CaO 'ın mol sayısına eşittir.

$$\text{Ca miktarı} = \frac{0,1132 \text{ g}}{56,077 \text{ g/mol}} = 2,0186 \times 10^{-3} \text{ mol Ca}$$

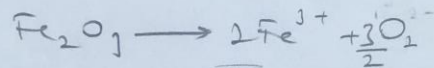
$$\text{Ca derişimi} = \frac{2,0186 \times 10^{-3} \text{ mol Ca} \times 40,078 \text{ g/mol}}{200 \text{ ml numune}} \times 100 \text{ ml}$$

$$= 0,04045 \text{ g/100 ml} \quad 0,0566 \text{ g/l}$$

ÖRN: Bir demir cevherinin 1,1324 g'ı der. HCl çözeltisinde çöktürerek alkalitleniyor. Elde edilen çözelti su ile seyreltiliyor ve Fe(III) iyonları NH_3 ilavesiyle $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ şeklinde çöktürülür. Çöktürme sonrasından süzülüyor, yıkanıyor. Gözetti, yüksek sıcaklıkta yakılarak 0,5396 g saf Fe_2O_3 (159,69 g/mol) elde ediliyor. Numunedeki

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 'ın mol sayısı} = \frac{0,5334 \text{ g}}{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} = 3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$$

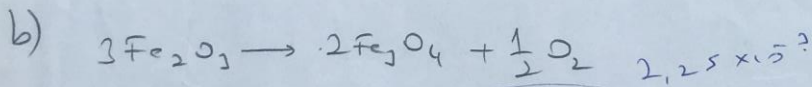
a) Fe'nin mol sayısı Fe_2O_3 'ün mol sayısının 2 katıdır.



$$3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 2 \times 3,3778 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Fe kütlesi} = \frac{0,00676}{2} \times 3,3778 \times 10^{-3} \times 55,847 \text{ g Fe} = 0,37728 \text{ g}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,37728 \text{ g Fe}}{1,1324 \text{ g numune}} \times \%100 = \underline{\underline{\% 33,32}}$$



$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ kütlesi} = \left(3,3778 \times \frac{2}{3} \right) \times 231,54 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 = 0,52140 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,52140 \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{1,1324 \text{ g numune}} \times \%100 = \underline{\underline{\% 46,04}}$$

Gravimetrik Yöntemlerin Uygulanmaları

Gravimetrik yöntemlerde, kalibrasyon veya standartlaşma işlemi yerine birer standart olarak kabul edilir. (diğer yöntemlerin aksine). Çünkü sonuçlar doğrudan veriler ve mol kütlelerinden hesaplanır.

Kullanılan Sektörler:

1) Anorganik Sektörler

Anal. K

(24)

Bazı Organik Seçtörler

<u>Seçtör</u>	<u>Seçtör Element</u>
NH_3	Be, Al, Fe, Sc, Cr, Ga, Zn, In, Sn...
H_2S	Cu, Zn, Ge, Mo, Sn...
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg, Co
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg, Al, Mn, Zn, Zr...
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba
HCl	Ag, Hg, Ni...
AgNO_3	Cl, Br, I
...	...

2) İndüngerler : Gravimetrik Analizde kullanılan Bazı İndüngerler

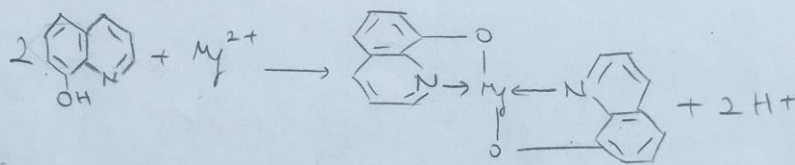
<u>İndünger</u>	<u>Analit</u>
SO_2	Se, Au
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	Te
H_2NOH	Se
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Au
...	...

3) Organik Seçtörler

İki tip organik reaktif vardır. Birinci tip reaktifler, koordinasyon bileşiği adı verilen ve at seçilen organik olmayan türler olurlar.

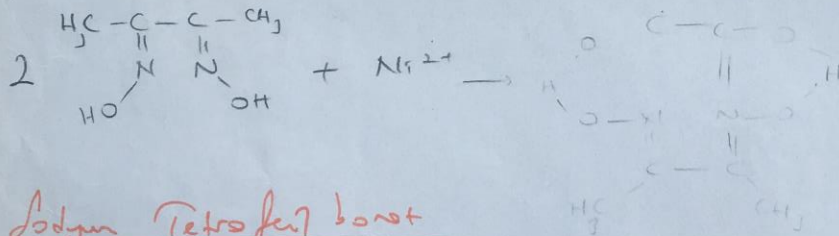
Oldukça az sınırlı koordinasyon bileşimi oluşturan organik reaktiflerde, en az iki fonksiyonel grup bulunur. Bu grupların her biri birer e^- çifti vererek katyonla bağ yaparlar. Fonksiyonel gruplar, molekülde o şekilde yer alırlar ki, reaksiyonda beşli veya altılı halka oluşur. Bu tip bileşim oluşturan reaktiflere selektantlar ve bu bileşiklere de selekt adı verilir.

β -hidroksikinalin (oksim)



β -hidroksikinalin ile çok sayıda katyon, az sınırlı selektant oluşturur.

Dimetilglioksim Zayıf katik sınırlı $Ni(II)$ iyonlarının selektantı.



Sodyum Tetrafluoroborat

$(C_6H_5)_4B^- Na^+ \rightarrow K^+$ ve NH_4^+ iyonlarına karşı seçici davranır.