

DENEY 12: İLETKENLİK ÖLÇÜMÜYLE NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

Nötralleşme titrasyonlarının (kuvvetli asit, zayıf asit ve bu asitlerin karışımlarının) nicel incelenmesi, iletkenlik ölçümleriyle de yapılabilmektedir.

İletkenlik konusuna girmeden önce, elektrik akımının iletiliş şekillerini incelemek gereklidir. İki tür iletkenlik vardır. Bunlar;

I. Tür İletkenlik: Bir metal parçasının veya telin iki ucu arasına gerilim uygulandığında, metaldeki değerlik elektronlarının hareketi ile akım geçer.

II. Tür İletkenlik: Çözeltilerde, iki elektrot arasında gerilim uygulandığında iyonlaşmış maddeler, akımı iletirler.

İkinci tür iletkenler, iyonik yapıdaki katıların eritilmiş halleri (örneğin, NaCl) ve iyonik veya polar kovalent yapıli maddelerin polar bir çözücünde çözünmesiyle oluşan iyonlarla elektrik akımını iletirler. Bu tür çözeltilere elektrolit çözeltiler denir. Elektrolit çözeltiler de kendi içinde zayıf ve kuvvetli elektrolitler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bir de şekerin suda moleküler çözünmesi şeklinde elektrolit olmayan çözeltiler vardır ki bunlar elektriğı iletmezler.

Elektrolitik çözeltide akım-gerilim ilişkisi Ohm kanunu ile verilir.

$$I = \frac{E}{R};$$

Burada;

I : Elektrotlar arasında akan akım, A

E : Elektrotlar arasında uygulanan gerilim, V

R : Elektrolit çözeltinin direnci, Ohm

Direncin tersine iletkenlik denir. (birimi mho, ohm^{-1} veya siemens)

$$R = \rho \times \frac{d}{a}$$

Burada;

R : Direnç, ohm

p : Özdirenç, ohm.cm

d : Elektrotlar arası uzaklık, cm

a : Elektrot yüzey alanı, cm^2 'dir.

1 cm^3 maddenin karşılıklı yüzeyleri arasındaki iletkenlik öz iletkenlik olup,

$$K = \frac{1}{\rho} \quad \text{ile verilir ve birimi de } \text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ dir.}$$

Elektrolitik bir çözeltinin herhangi bir sıcaklıktaki (sabit) öz iletkenliği yalnızca o çözeltideki iyonların sayısına bağlıdır. Çözelti seyreltildiğinde, her ml'deki iyon sayısı azalacağından, öz iletkenliğin de azalması beklenir. Ancak bazı durumlarda seyrelme ile iletkenlik artar. Bu durum, kuvvetli elektrolitlerde, iyonlara rası etkileşmenin azalması şeklinde, zayıf elektrolitlerde ise, seyrelmeyle iyonlaşmanın artması şeklinde açıklanabilir. Eşdeğer iletkenlik, aralarında 1 cm mesafe bulunan iki elektrot arasında bulunan 1 eşdeğer gram maddenin iletkenliğidir.

Eşdeğer iletkenlik (Λ); öz iletkenlikle, 1 eşdeğer gram madde içeren çözeltinin cm^3 cinsinden hacminin çarpımına eşittir.

$$\Lambda = \frac{1000}{C} \times K; \quad (\text{Burada C: Çözeltinin normalitesidir}).$$

Seyrelme ile eşdeğer iletkenlik artar. Bu artış belirli bir seyrelmeden sonra bir sınır değere erişir. Bu değere sonsuz seyrelmede eşdeğer iletkenlik denir ve Λ^∞ veya Λ_0 ile gösterilir. Kuvvetli elektrolitler için

Λ_0 değeri ekstrapolasyonla bulunur. Zayıf elektrolitlerde ise Λ_0 , çözeltildeki iyonların sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenliklerinden hesaplanır.

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

λ_0^+ ve λ_0^- sonsuz seyrelmede katyon ve anyonun iyonik iletkenliklerini gösterir. Çeşitli iyonların 25°C'da ve sudaki sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlikleri şöyledir.

<u>İyon</u>	<u>İletkenlik</u>	<u>İyon</u>	<u>İletkenlik</u>
Na ⁺	50,1	H ⁺	349,8
1/2.Ba ²⁺	63,6	OH ⁻	197,6
1/2.Pb ²⁺	73,0	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁻²	79,8
NH ₄ ⁺	73,4	Cl ⁻	76,3
K ⁺	73,5	CH ₃ COO ⁻	40,9

Mutlak iletkenlik değerlerinin bulunması gerektiğinde hücre sabitinin belirlenmesi gerekir. Hücre sabiti; d ve a ölçülerek geometrik olarak bulunabileceği gibi, öz iletkenliği bilinen bir madde kullanılarak deneysel olarak aşağıdaki formülden de hesaplanabilir.

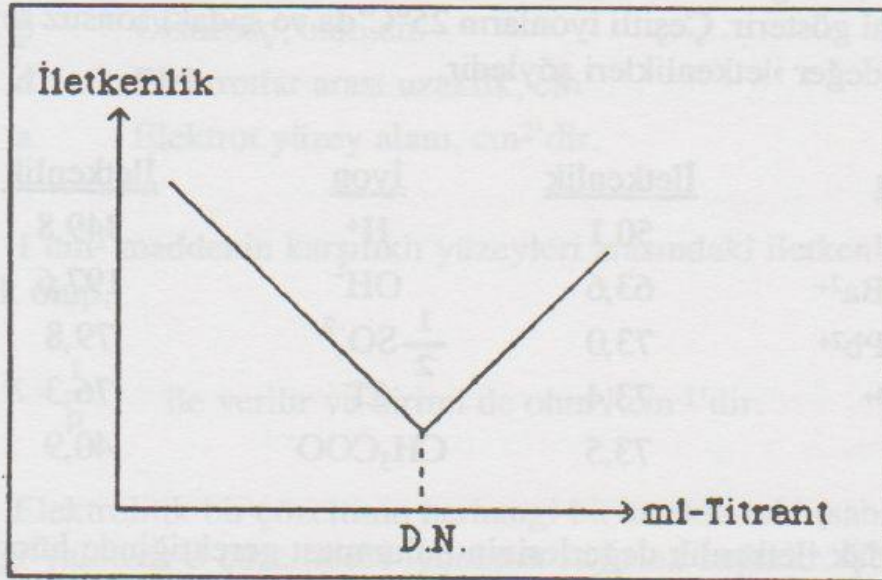
$$K \times R = \frac{d}{a}$$

İletkenlik ölçümlerini çeşitli amaçlar için kullanmak mümkündür. Bunlar, nötralleşme, çöktürme, kompleks oluşturma titrasyonları, asitlerin Ka'larının bulunması, güç çözünen tuzların çözünürlüklerinin bulunmasıdır.

İletkenlik Titrasyonları

Elektrolit çözeltilerde iyonik bir etkileşim olursa, genellikle iletkenlik değişir. Örneğin birasit çözeltisine bir baz çözeltisi ilave edilirse H⁺ ve OH⁻'in su oluşturması sonucu iyonik hareketliliği çok olan H⁺ miktarı azalır. Bunun sonucu iletkenlikte azalma görülür. Bu özellikten

aydalananarak iletkenlik titrasyonları yapılır. Her ml-titrant eklendikten sonra çözeltinin iletkenliği ölçülür, iletkenlik ve ml-titrant değeri grafiğe geçirilir. Genellikle birbirini kesen iki doğru elde edilir. Kesim noktasından dönüm noktası bulunur ve bundan da hesaplamalara geçilir.



Şekil 12.1. Tipik Bir İletkenlik Titrasyon Grafiği

İletkenlik titrasyonlarında dikkat edilmesi gereken husus seyrelmedir. Başlangıç çözeltisinin hacmi çok fazla değişmemelidir. Bu nedenle titrantın derişimi, analiz edilecek maddenin derişiminden 20-100 kez daha fazla yapılır. Eğer seyrelme durumu oluşuyorsa, değerlendirme iletkenlik değeri seyrelme faktörü ile çarpılarak grafiğe alınmalıdır.

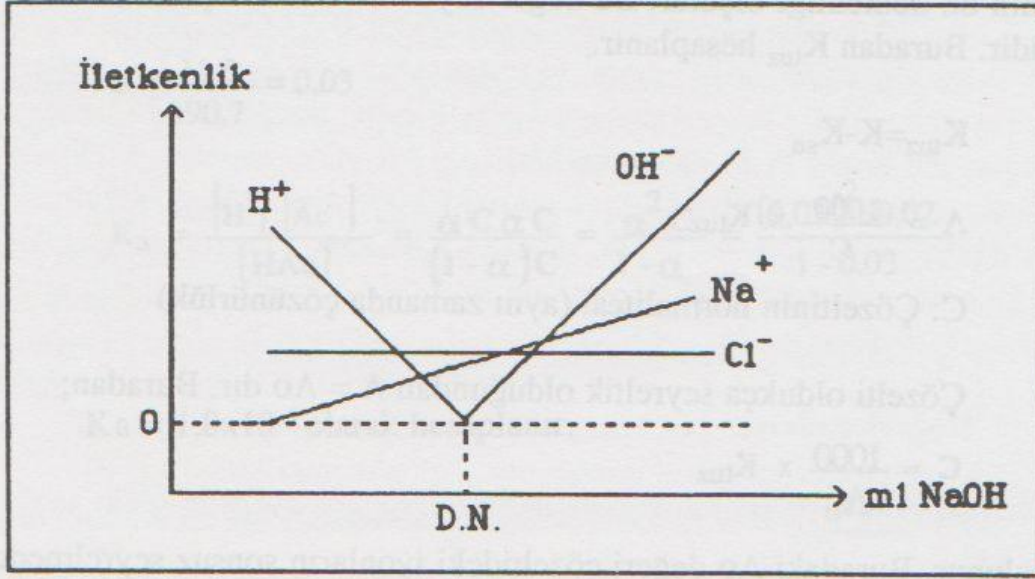
$$\text{Seyrelme faktörü} = \frac{V_a + V_b}{V_a}$$

V_a : ilk hacim V_b : eklenen hacim

a) Nötralleşme Titrasyonları

Kuvvetli asit-kuvvetli baz, kuvvetli asit-zayıf baz, zayıf asit-kuvvetli baz ve zayıf asit-zayıf baz gibi nötralleşme titrasyonları iletkenlik ölçümü ile incelenebilir.

Örnek olarak HCL-NaOH titrasyonunu incelersek;



Şekil 12.2. HCl-NaOH Çözeltilerindeki iyonların iletkenliğe katkıları.

Başlangıçta ortamda fazla H^+ olduğundan iletkenlik fazladır.

NaOH ilaveleriyle H^+ ve OH^- 'in su oluşturması nedeniyle H^+ azalmasıyla, iletkenlikte düşme gözlenir.

Dönüm noktasından sonra ortamda OH^- iyonları çoğalmaktadır. Dolayısıyla iletkenlikte de artma gözlenir.

b) Çöktürme Titrasyonları

Ag_2SO_4 'ın $BaCl_2$ ile çöktürülmesi titrasyonunda, eşdeğerlik noktasından sonra oluşan $AgCl$ ve $BaSO_4$ 'ın iletkenlik göstermemesi bek-

lenir. Böylece iletkenlik ölçümlerinden oluşan iki doğrunun kesim noktasından dönüm noktası bulunur.

Güç Çözünen Tuzların Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

Güç çözünen tuzun suda doygun çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltinin öz iletkenliği ölçülür. Bu değer suyun ve tuzun toplam iletkenliğidir. Buradan K_{tuz} hesaplanır.

$$K_{\text{tuz}} = K - K_{\text{su}}$$

$$\Lambda = \frac{1000}{C} \times K_{\text{tuz}}$$

C: Çözeltinin normalitesi (aynı zamanda çözünürlük)

Çözelti oldukça seyreltik olduğundan $\Lambda = \Lambda_0$ dır. Buradan;

$$C = \frac{1000}{\Lambda_0} \times K_{\text{tuz}}$$

bulunur. Buradaki Λ_0 değeri çözeltideki iyonların sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlikleri değerlerinin çizelgelerden bulunarak toplanması sonucu bulunur.

Böyle bir çalışmaya örnek olarak BaSO_4 , AgCl gibi güç çözünen tuzlar verilebilir.

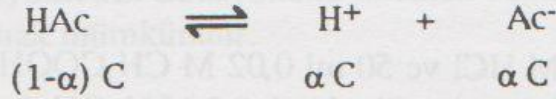
Zayıf Asitin HAc) Ayrışması Sabitinin Bulunması

Asetik asidin bilinen derişimde çözeltisi hazırlanır ve iletkenliği ölçülür. Bu değerden eşdeğer iletkenlik bulunur. Çok seyreltik (0,02 M) çözeltelerde $\Lambda = \Lambda_0$ alınabilir Tablo değerlerinden, asetik asidin % 100 iyonlaşması durumundaki eşdeğer iletkenliği bulunur.

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Ac}^-)$$

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = 349,8 + 40,9 = 390,7$$

Deneyssel ölçümde, hazırladığımız çözeltinin iletkenliğinin 11,5 olarak bulunduğunu varsayarsak, iyonlaşma derecesini $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ bulabiliriz.



$$\alpha = \frac{11,5}{390,7} = 0,03$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{(0,03)^2 \cdot 0,02}{1-0,03}$$

$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanır.

DENEY

Deneye başlamadan önce, aleti fişe takarak 15 dakika ısınması için bekleyiniz. İletkenlik hücresinin ve altın kalibrasyonunu ayarlı KCL çözeltileriyle yapın. Büret'e ayarlı NaOH (0,2 M) çözeltisi koyun ve ayarlayın.

Sırasıyla 50 ml 0,02 M HCl ve 50 ml 0,02 M CH_3COOH çözeltileri alın. İletkenlik hücresini periyodik olarak 0,2 M NaOH ilave ederek iletkenlik ölçümlerini yapın. Eklenen titrant ve iletkenlik değerlerini kaydedin. Her okumadan önce hücreyi iyice karıştırmayı ihmal etmeyin. Bu arada Pt-Pt elektrotu herhangi bir yere çarpmayın. Dönüm noktası yakınlarında NaOH ilaveleri daha küçük hacimlerde yapılmalıdır. Daha sonra size verilen HCl- CH_3COOH karışımına aynı işlemleri uygulayın, elde edeceğiniz değerlerle iletkenlik - ml titrant grafiğini çizin.

Değerlendirme

Grafikten dönüm noktasını belirleyerek asit karışımındaki asitlerin miktarını bulun.

Hacmi bilinen tekli asit çözeltisinin titrasyonundan, asitin derişimini bulun.