

DENEY 13: POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

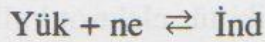
pH metre ile, kuvvetli asit, zayıf asit ve bu asitlerin karışımının potansiyometrik titrasyonunu izlemek ve karışımdaki asitlerin miktarını bulmak mümkündür.

Yöntemin esası: polarize olmayan bir elektrot kullanarak, sistemden akım geçirmeksizin elektrotlarda oluşan gerilimin ölçülmesine dayanır. İki tür potansiyometrik yöntem vardır;

1- Birinci yöntem, çalışma-karşılaştırma elektrotu sisteminde, tayin edilecek maddenin bir veya birkaç standart çözeltisinin geriliminin ölçülmesine dayanır. Ölçülen gerilim değerleri ve Nernst eşikliği yardımıyla maddenin derişimi belirlenebilir. Az çözünen tuzların çözünürlükleri de bu şekilde bulunabilir.

2- İkinci yöntem ise, bir titrasyonun eşdeğerlik noktasının gerilim ölçümü ile belirlenmesine dayanır. Buna potansiyometrik titrasyon denir. Yöntemin temeli, gerilim veya çözeltinin pH'ının, eklenen titrant hacmi ile değişiminin incelenmesine dayanır. Bu yöntemle yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, nötralleşme reaksiyonları, çöktürme ve kompleksleşme reaksiyonları da incelenebilir.

Elektrolitik hücreden herhangi bir yönde akım geçirildiğinde elektrotlarda bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu oluşur. Redoks çiftinin elektrot gerilimi indirgenmiş ve yükseltgenmiş maddelerin derişimlerine bağlıdır.



Yarı hücre reaksiyonunun gerilimi, Nernst eşitliği ile verilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[\text{ind.}]}{[\text{yük.}]} \quad (\text{Nernst eşitliği})$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, ölçülen gerilim ile çözeltideki iyonik maddelerin derişimleri arasında bir ilişki vardır. Bu ilişkiden faydalanılarak tersinir bir elektrot reaksiyonunun gerilimini ölçmek yoluyla bileşenlerden birinin derişimi bulunabilir.

Gerilim ölçülmesinde şu gerçek unutulmamalıdır. Bir yarı hücrenin gerilimi doğrudan (mutlak değer) ölçülemez. Mutlaka ikinci bir yarı hücre sistemi oluşturulmalıdır. Bu da genellikle standart hidrojen elektrot (SHE)'dur. SHE'nin yarı hücre gerilimi sıfır (0) volt olarak kabul edilir ve yarı hücrenin gerilimi buna göre ölçülür.

Deneyde asit-baz titrasyonu yapılmaktadır. Yani ölçüm yapılan yarı hücrede (H⁺) ve (OH⁻) iyonları bulunmaktadır. Nernst eşitliğine sistem uyarlandığında gerilim-pH ilişkisi kurulabilir. Böylece pH ölçümleriyle gerilim değerleri bulunabilir.

Gerilim - pH arasındaki ilişki şöyle verilebilir.

$$E = E^{\circ} - (m/n) \cdot 0,059 \cdot \text{pH}$$

Burada;

E : Hücre potansiyeli,

E[°] : Standart hücre potansiyeli,

m : Reaksiyondaki H⁺'nın katkısı,

n : Reaksiyonda transfer olan elektron sayısı,

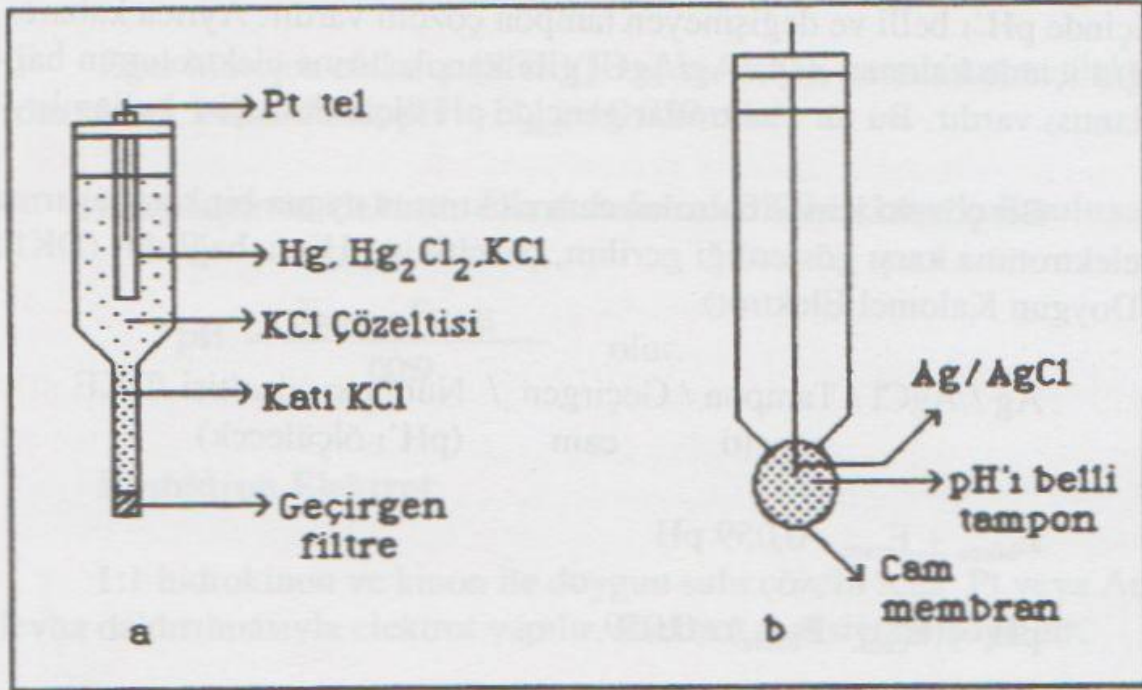
Potansiyometrik analiz çalışmalarında, iki tür elektrot kullanılır. Bunlar;

1- Karşılaştırma elektrotlar,

2- Çalışma elektrotlarıdır.

Karşılaştırma Elektrotları:

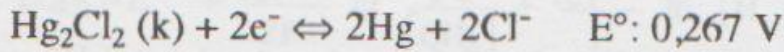
Bu tür elektrotların yarı hücre gerilimi çözeltideki bileşenlerden etkilenmez sürekli aynı gerilimi gösterirler ve içlerinden küçük miktarlarda akım geçtiğinde de gerilimlerini değiştirmezler. Gümüş, civa gibi metaller ile bunların az çözünen tuzunun doymuş çözeltisinden yapılırlar.



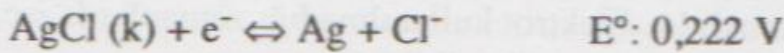
Şekil 13.1. a) Kalomel Elektrot, Burada KCl doymun veya 1M olabilir.

b) Cam Elektrot

Kalomel elektrot reaksiyonu:



Ag/AgCl elektrot reaksiyonu:



Bu tür elektrotların yarı hücre gerilimi çözeltinin bileşimine bağlıdır. Çözeltideki H^+ veya OH^- değişimlerine hassas çalışma elektrotlarına pH elektrotları denir. Bu tür elektrotlardan bir kaç aşağıda tafsillatlı bir şekilde açıklanmıştır.

Cam elektrot

Hidrojen iyonlarını geçiren özel bir camdan yapılmış kabarcık içinde pH'ı belli ve değişmeyen tampon çözelti vardır. Ayrıca kabarcığın içinde kalomel veya $Ag/AgCl$ gibi karşılaştırma elektrotunun bağlantısı vardır. Bu tür elektrotlar genelde pH ölçümleri için kullanılır.

Bir çözelti içinde batırılan cam elektrotun uygun bir karşılaştırma elektrotuna karşı gösterdiği gerilim, çözeltinin pH'ına bağlıdır. (DKF: Doygun Kalomel Elektrot)

Ag / $AgCl$ / Tampon / Geçirgen / Numune çözeltisi /DKF
çözelti cam (pH'ı ölçülecek)

$$E_{hücre} + E_{cam} - 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = (E_{cam} - E_{hücre}) / 0,059$$

E_{cam} : Camın cinsine göre değeri bellidir. Ölçümü ancak dolaylı yapılabilir. Teorik olarak cam membran içindeki tampon çözelti ile dışındaki numune çözeltisinin pH'ları aynı olsa idi $E_{hücre} = 0$ olurdu. Tampon ve dış çözeltinin pH'ları 7 olsa,

$$E_{cam} = E_{hücre} + 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{cam} = 0 + 0,059 (7) = 0,414 \text{ V olur.}$$

Geçirgen camın yapısında Al varsa, bu tür elektrot H^+ ve alkali (Na^+) kationlarını da geçirir. $\text{pH} > 10$ ekin camadan geçen iyon daha çok Na^+ olur. Dolayısıyla, bu tür elektrotlar derişik asit ve bazlı ortamlarda kullanılmamalıdır. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda isc, saf su ($\text{pH}: 7$) içerisinde muhafaza edilmelidir.

Hidrojen Elektrot

Bir Pt levha, H₂ gazı (1 Atm) ve H⁺ iyonlarından oluşmuştur. Bu hidrojen elektrot, deney çözeltisine daldırılarak yapılan ölçümlerle çözeltinin pH'ı bulunur.

$$E_{\text{hücre}} = 0,059 \cdot \log \frac{[H^+]_{\text{standard}}}{[H^+]_{\text{bilinmeyen}}}$$

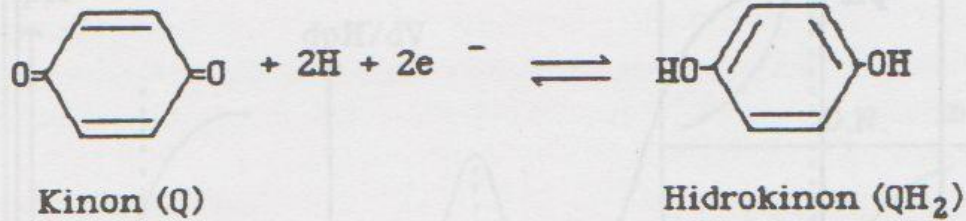
Eğer hidrojen elektrot (SHE) ([H⁺] s = 1 M), karşılaştırma elektrotu olarak kullanılırsa; pH = E_{hücre} / 0,059 olur.

Karşılaştırma elektrotu olarak kalomel DKE elektrot kullanılırsa,

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{hücre}} - E_{\text{DKE}}}{0,059} \quad \text{olur.}$$

Kinhidron Elektrot

1:1 hidrokinon ve kinon ile doymuş sulu çözelti içine Pt veya Au levha daldırılmasıyla elektrot yapılır. Elektrot reaksiyonu şöyledir.



$$E_{\text{QH}_2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$$

Doymuş çözeltide [Q] = [QH₂]'dir.

$$EQ_{H_2} = E^0 + \frac{R.T}{F} \ln [H^+] = E^0 + 0,059 \log [H^+] = E^0 - 0,059 \text{ pH}$$

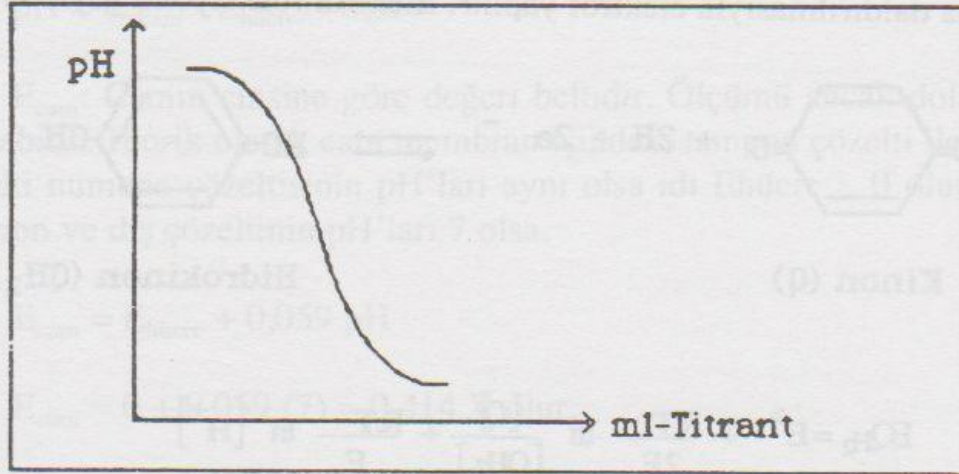
$$EQ_{H_2} = E^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Bu tür elektrotlar pH > 9'da kullanılamaz. Çünkü zayıf bir asit olan hidrokinon bu pH'dan sonra nötralleşir. Ayrıca bu elektrotun kuvvetli indirgen veya yükseltgen çözeltilerle kullanılması sakıncalıdır.

Nötralleşme Titrasyonları

Bu tür titrasyonların potansiyometrik yöntemle izlenebilmesi için, titrasyonda oluşan veya kaybolan iyonlardan birini ölçebilecek bir elektrotun olması gereklidir. H^+ ve OH^- değişimlerinin olması halinde cam elektrot kullanılarak, kolayca pH ölçümleri yapılır.

Titrasyonda her ilaveden sonra çözelti iyice karıştırılır ve pH-metre ile ortamın pH'ı ölçülür. Ölçülen pH'a karşı eklenen eklenen ml titrant grafiğe geçirilir. Titrasyonda, klasik titrasyon eğrisi (S şeklinde) elde edilmelidir. Eşdeğerlik noktasındaki ani değişim belirgin olmalıdır.



Şekil 13.2. Kuvvetli Baz - Kuvvetli Asit Titrasyon Eğrisi

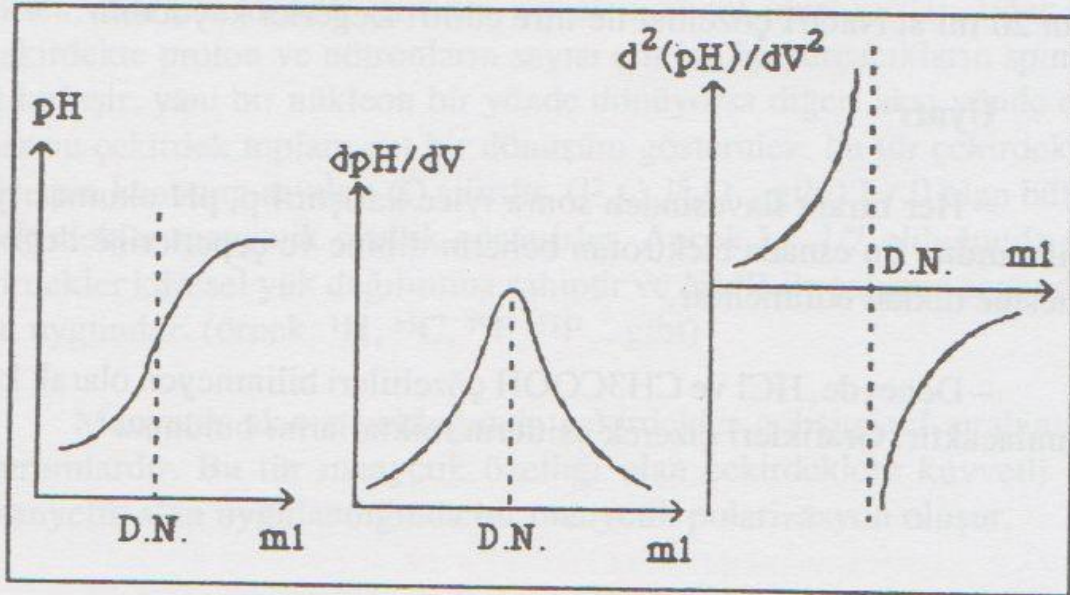
Eğer titrasyondan elde edilen değerlerle çizilen pH-ml titrant eğrisi belirgin değilse, yani eşdeğerlik noktasının belirlenmesi zor ise, bu takdirde I. diferansiyel eğrisi ($d \text{ pH} / dV\text{-ml titrant}$), bu da olmaz ise II.

diferansiyel eğrisi ($d^2(\text{pH}/dV^2\text{-ml}$ titrant) oluşturur. Ve kesin eşdeğerlik noktası bulunur. Böyle bir çalışmaya örnek aşağıda verilmiştir.

<u>ml titrant</u>	<u>pH</u>	<u>dpH/dV</u>	<u>d²(pH)/dV²</u>
23,0	0,138	0,016	
23,5	0,146	0,050	
24,0	0,161	0,065	
24,1	0,174	0,09	
24,2	0,183	0,11	
24,3	0,194	0,39	2,8
24,4	0,233	0,83	4,4
24,5	0,316	0,24	-5,9
24,6	0,340	0,11	-1,3
24,7	0,351	0,07	-0,4
25,0	0,358		

Bu değerlerle çizilen grafikler şekil 13.3'de verilmiştir.

Böyle bir titrasyonda dönüm noktası, renk dönüşümüne dayalı kimyasal indikatörlere oranla daha kesin olarak bulunabilir.



Şekil 13.3. Tipik, pH-ml, dpH/dV-ml ve d²(pH)/dV²-ml Titrasyon +Eğrileri

DENEY

– Kullanılan çözeltiler; 0,2 M HCl, 0,2 N CH_3COOH ve 0,2 N NaOH çözeltisi

– Kullanılan elektrot; Kombine cam elektrot

– pH metre prize takılarak 15 dakika kadar ısınması için beklenir.

– pH metre stardant tampon çözeltiler kullanılarak kalibre edilir.

– Yaklaşık 10 ml HCl çözeltisi, NaOH çözeltisiyle titre edilmeye başlanır. Her 1 ml titrant ilavesinde pH okunur. Eşdeğerlik noktasına yaklaşıncı 0,5 ml'lik baz ilaveleri yapılır. Bu arada pH ve ml titrant değerleri kaydedilir.

– Yaklaşık 10 ml CH_3COOH çözeltisi aynı şekilde NaOH ile titre edilip, değerler kaydedilir.

– Bilinmeyen oranlarda karıştırılan HCl + CH_3COOH karışımının 20 ml'si NaOH çözeltisi ile titre edilir. Değerler kaydedilir.

Uyarı

– Her titrant ilavesinden sonra iyice karıştırılıp, pH okuması yapılmalıdır. Bu esnada elektrotun beherin dibine ve çeperlerine değmesinine dikkat edilmelidir.

– Deneyde, HCl ve CH_3COOH çözeltileri bilinmeyen olarak kullanılacaktır. Grafikleri çizerek asitlerin miktarlarını bulunuz.