

POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

A. KURAMSAL BİLGİ

Potansiyometri; bir çalışma elektrodu ile referans elektrottan oluşan elektrokimyasal hücreden akım geçmezken potansiyel ölçümüne dayanarak çözeltideki türler hakkında bilgi veren bir yöntemdir

Potansiyometri sistemi, Referans elektrot/tuz köprüsü/analit çözeltisi/ çalışma elektrot ve potansiyel ölçüm cihazından oluşur.

Bir çalışma/ indikatör elektrodu, analit derişimindeki değişmelere bağlı olarak potansiyeli değişen bir elektrot sistemidir. İki tip indikatör elektrot vardır. Metalik elektrotlar ve membran elektrotlar.

Metalik elektrotlar

1. Sınıf elektrotlar; Metalin kendi katyonu ile dengede olduğu elektrotlar,
2. Sınıf elektrotlar; Metalin, az çözünen tuzun doymuş çözeltisi ile dengede olduğu elektrotlar,
3. Sınıf elektrotlar; Bir metal elektrodun farklı bir katyona cevap verebildiği elektrotlar,
4. Metalik redoks elektrotlar ; Pt, Au gibi eylemsiz metaller üzerinde gerçekleşen yükseltgenme-indirgenmeye cevap verebilen elektrotlar.

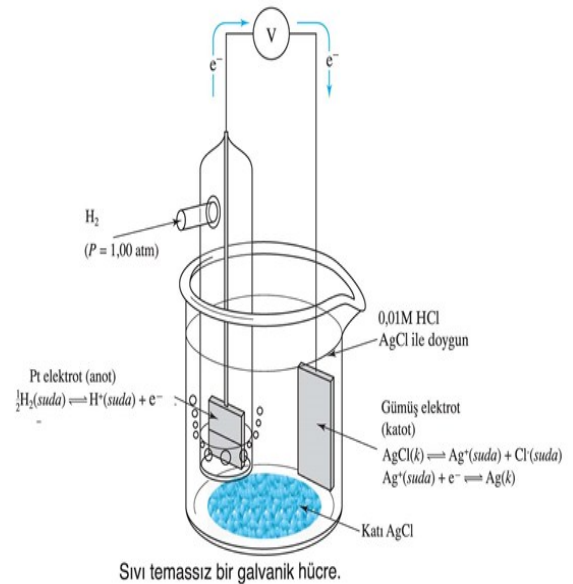
Membran elektrotlar

Membran elektrotlar H^+ , Ca^{2+} ve NO_3^- gibi sadece belirli katyon ve anyonların tayini için kullanılabildikleri için iyon seçici elektrotlar da denir. Diğer çalışma elektrotlarda olduğu gibi; pH, pCa, p NO_3^- gibi p fonksiyonu olarak çıktı verirler. pH ölçümünde yaygın olarak kullanılan cam elektrot da membran elektrotlardandır.

Referans elektrotlar

Referans elektrotlar, elektrot potansiyeli doğru olarak bilinen ve hemen hemen potansiyeli değişmeyen kararlı bir yarı hücredir. Bir elektrodun potansiyelini, doğrudan ölçmek için doğru ve uygulanabilir bir yöntem bulunmadığından referans elektrotlar kullanarak dolaylı olarak ölçülür. Diğer yarı hücrenin potansiyelinin belirlenmesini sağlar. Bu amaçla, yaygın olarak, Standart Hidrojen Elektrot (SHE), Doymuş Kalomel Elektrot (DKE) ve Ag/AgCl elektrotları kullanılır.

- Standart Hidrojen Elektrot (SHE)
- Hidrojen, eskiden beri elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrotlar olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrotlar olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır. Elektrodun yapısı Şekil 1 de görülmektedir. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonun aktivitesine ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Diğer yarı hücreye bağlı olarak SHE anot veya katot olarak davranabilir. SHE bir anot olduğunda hidrojen (H_2), hidrojen iyonlarına yükseltgenir; SHE'nin katot olması durumunda ters tepkime yani indirgenme olur. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir.



Şekil 1. SHE içeren bir elektrokimyasal hücrenin sematik aösterimi



$$E_{SHE} = E_{SHE}^\circ - 0,0592 \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Hidrojen elektrodun potansiyeli, sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine (seyreltik çözeltiler için derişime eşit kabul edilebilir) ve elektrot yüzeyindeki hidrojen kısmi basıncına bağlıdır. Elektrot tepkimesi aşağıdaki gibidir.

Doymuş Kalomel elektrot (DKE)

Kalomel elektrot: Bu elektrotlar, doymuş Civa(I) klorür (Kalomel) ile temasta olan civadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde KCl içerir. Elektrodun şematik gösterilişi Şekil 2’de verilmiştir. Elektrot tepkimesi aşağıdaki gibi yazılır.



$$E_{DKE} = E_{DKE}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log [Cl^-]^2$$

Bu hücrenin potansiyeli klorür derişimi ile değiştiğinden bu değerin elektrot tanımında belirtilmesi gerekir. Elektrot 25° C’da KCl ile doyurulursa oluşan elektrot doymuş kalomel elektrot olup potansiyeli 0,241 V olur.

Ag/AgCl elektrodu

AgCl ile doyurulmuş KCl içerisinde Ag metali daldırılarak hazırlanır. Potansiyeli elektrodun içerisindeki KCl derişimine bağlıdır. Çünkü elektrodun potansiyeli Cl^- derişimi ile belirlenmektedir ve Cl^- elektroda KCl çözeltisi halinde ilave edilir. Bu elektrotta (Şekil 3) meydana gelen tepkime şöyledir:

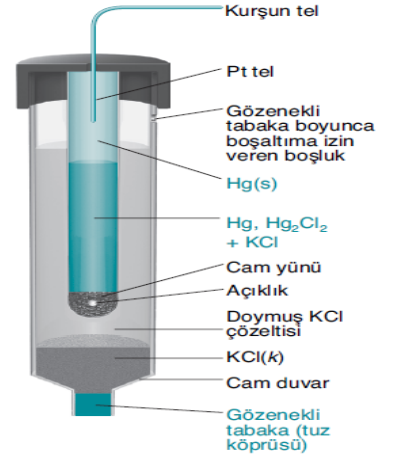


$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^\circ - 0,0592 \log [Cl^-]$$

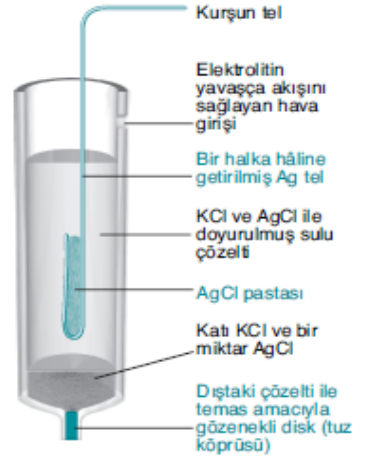
Elektrot 25 °C’da KCl ile doyurulursa oluşan elektrodun potansiyeli 0,197 V olur.

Cam elektrotla pH ölçümü

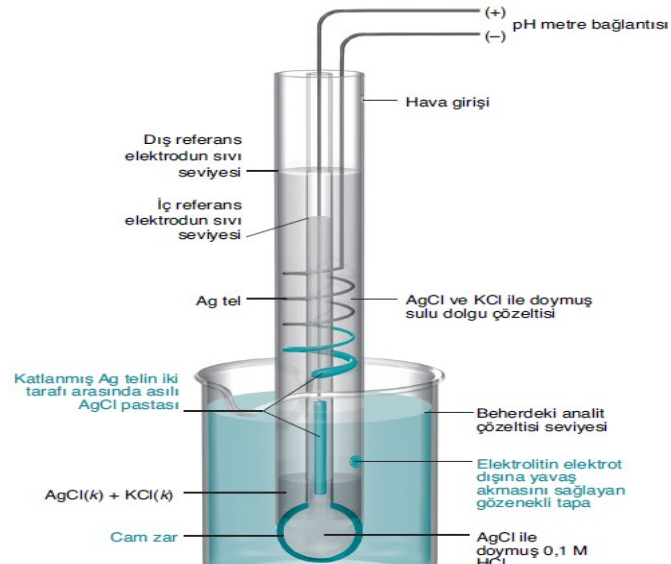
Cam elektrot tak başına kullanılabildiği gibi uygulamada bir referans elektrotla (genellikle Ag/AgCl elektrot) birlikte de kombine cam elektrot olarak kullanılabilmektedir. Şekil 4’ten görüldüğü gibi, kombine elektrotta aynı gövde içinde cam membran ve gümüş/gümüş klorür referans elektrot bir arada bulunur. Cam elektrot pH değeri bilinmeyen çözeltiye daldırılır, poröz tıpa sıvı seviyesinin altında kalır. Cam zarlı hazne, gümüş klorür ile doyurulmuş hidroklorik asit çözeltisiyle) doldurulur. Çözeltiye gümüş bir tel daldırılır ve bir kablo ile potansiyel-ölçme cihazının bir ucuna bağlanır; Ag/AgCl da cihazın diğer ucuna bağlanır. İki gümüş elektrot cam membran boyunca oluşan voltajı ölçer. Buradaki önemli husus hücrede iki referans elektrot bulunması ve bunların potansiyellerinin sabit ve pH’ya bağlı



Şekil 2. Doymuş Kalomel elektrodun şematik gösterimi



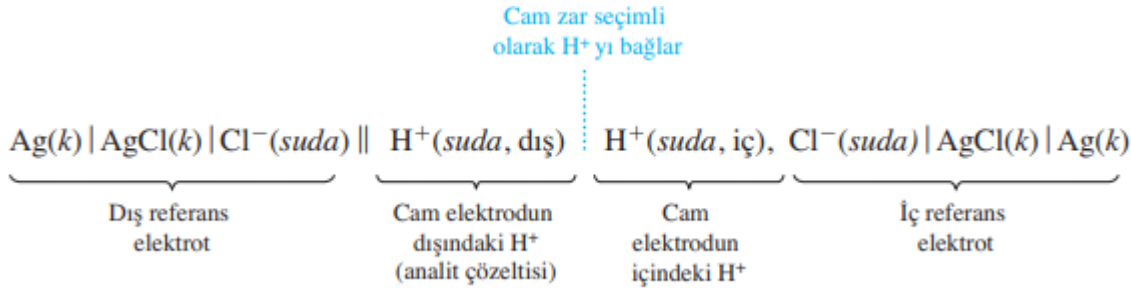
Şekil 3 Ag/AgCl elektrodun şematik gösterimi



Şekil 4. Cam kombine hücrenin şematik gösterimi

olmamasıdır. Referans elektrotlardan biri çözeltiye daldırılmış olan Ag/AgCl referans elektrot, diğeri ise cam elektrotun içinde bulunan fakat pH değerine karşı duyarlı olmayan gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Gerçekte pH değişikliklerini algılayan, elektrotun ucunda bulunan geçirgen membrandır.

Şekil 4'de görülen hücrenin şematik diyagramı aşağıda verilmiştir (Şekil5). İki referans elektrot cam zarın iki tarafında oluşan potansiyel farkını ölçer.



Şekil 5 Bir cam kombine elektrodun şematik gösterimi

Uygulamada iç çözeltinin hidrojen iyonu aktivitesi sabit değerde tutulur. Ölçülen potansiyel (E), membran dışındaki çözeltinin hidrojen iyonu aktifliğine aşağıdaki bağıntı ile bağlıdır. pH tanımından yararlanarak potansiyel ile pH arasındaki ilişki de yazılabilir.

$$E = L + 0,0592 \log a \text{ (dış)}$$

$$E = L - 0,0592 \text{ pH}$$

Burada, *a*, hidrojen iyonunun aktifliği, L bir sabit değerdir.

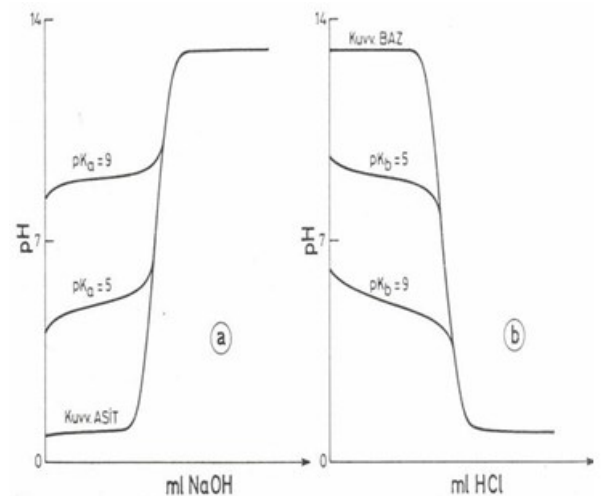
B. POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLAR

Çeşitli duyarlıkları ya da seçicilikleri olan elektrotlar kullanılarak her bir titrant ilavesiyle çözeltinin potansiyeli ölçülerek nicel analiz yapılır. Potansiyometrik titrasyonda her titrant eklenmesinden sonra ölçülen gerilim değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. S şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli ve yavaş yavaş yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyonla indikatör yanında yapılan titrasyona göre daha doğru ve kesin sonuçlar elde edilir. Sürekli olarak bir gerilim değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas geriliminin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin potansiyometrik yoldan izlenmesi için bir Pt elektrot kullanılırken, asit-baz, çöktürme ve kompleks oluşumu tepkimelerinin olduğu titrasyonların potansiyometrik yoldan izlenmesinde uygun bir iyon seçici elektrot kullanılır.

Asit-baz titrasyonlarında kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asidin veya bazın kuvveti azaldıkça yani K_a veya K_b değerleri küçüldükçe dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum kullanılan titrant derişiminin azaldığı zaman ve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Şekil 6'te çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir.

Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan

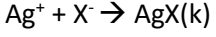
titrasyonlardan daha doğru sonuç verir. Nötralleşme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 10^{-4} ve daha büyük,



Şekil 6. Çeşitli kuvvetlerdeki asitlerin kuvvetli bazla (a) ve bazların kuvvetli asitle (b) titrasyon eğrileri

zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktasında pH değeri 7 dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7 den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7 den küçüktür.

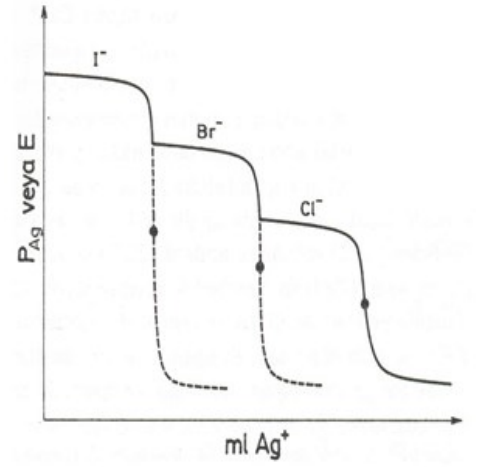
Çöktürme titrasyonlarında, analite duyarlı iyon seçici elektrotlar kullanılır. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} iyonları, AgNO_3 ile titre edilerek ve bu iyonlar için seçici olan katı hal iyon seçici elektrotlar kullanılarak potansiyometrik yöntemle tayin edilebilir (Şekil 7). Ag^+ iyonlarının tayini ise aynı yöntemle ve NaX ($\text{X} = \text{I}^-$, Br^- ve Cl^-) titrantı kullanılarak yapılır.



türü çökme tepkimesine göre titrasyonun dönüm noktasında

$$[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] = (\text{K}_{\text{çç}})^{1/2}$$

olur. Eşdeğerlik noktasındaki pX^- veya pAg^+ sıçramasının büyüklüğü, çöken maddenin ne kadar az çözünür bir tuz oluşuna bağlıdır. Şekilde, halojenür karışımının Ag^+ ile titre edilmesi gösterilmektedir. Buradaki kesikli çizgiler ortamda sadece o türün varlığında titrasyon eğrisinin alacağı şekli göstermektedir.



Şekil 7 Eşit derişimde İyodür, Bromür ve klorür içeren çözeltinin Gümüş iyonuyla

Yükseltgenme/indirgenme titrasyonlarında Çalışma elektrodu olarak platin elektrot kullanılır. Bir yükseltgenme indirgenme titrasyonu tayin edilecek madde (analit) ve titre eden madde (titrant) arasındaki yükseltgenme indirgenme tepkimesine dayanır. Tayinde, titrant ilavesiyle analit derişimindeki değışmeye bağlı olarak çalışma elektrodunun (Pt elektrot) potansiyelindeki değışim izlenir. Referans elektrodun (DKE) potansiyeli sabit olduğundan hücre potansiyelindeki değışim çalışma elektrodunun potansiyelindeki değışimle aynı eğilimi izler. DKE'ye karşı ölçülen hücre potansiyeli yitrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek titrasyon eğrisi elde edilir. Şekil 8'de Fe^{2+} çözeltisinin Ce^{4+} çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonuna ait bir titrasyon eğrisi görülmektedir. Eşdeğerlik noktasından önce hücre potansiyeli aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

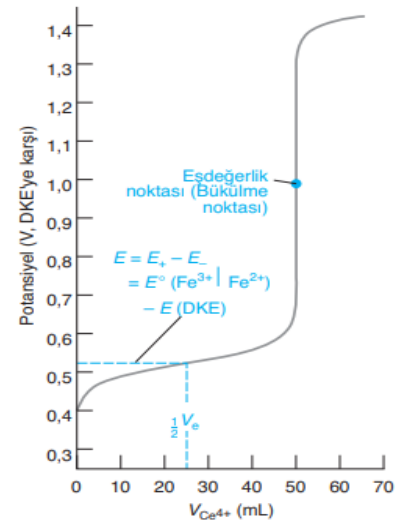
$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left[0,767 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right] - 0,241$$

Fe^{3+} iyonlarının 1 M HClO_4 ortamında indirgenmesine ilişkin formal potansiyel

Doymuş kalomel elektrodun potansiyeli

$$E = 0,526 - 0,05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

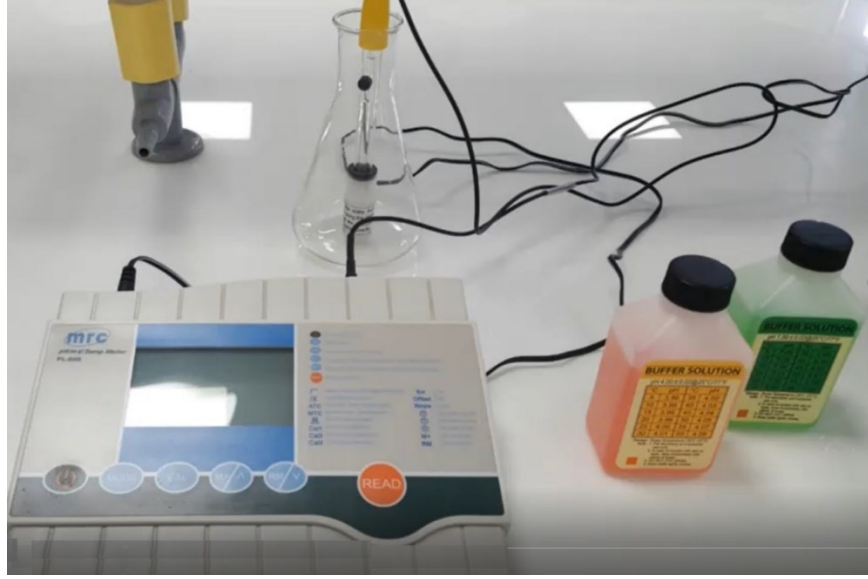


Şekil 8. 100 mL 0,050 M Fe^{2+} çözeltisinin 0,100 M Ce^{4+} ile titrasyon eğrisi (1M HClO_4 çözeltisinde; DKE' a karşı elde edilmiştir).

C. DENEY: Potansiyometrik yöntemle nötralleşme titrasyonu

Alet, malzeme ve kimyasal maddeler:

- Stok çözeltiler: 0,1 M hidroklorik asit (HCl), 0,1 M asetik asit (CH_3COOH) ve 0,2 M sodyum hidroksit (NaOH)
- Kombine cam elektrot
- pH metre (Şekil 9)
- Büret
- Beher
- Ölçülü balon



Şekil 9. pH metre Cihazı ve Kalibrasyon çözeltileri (pH 4 ve pH 7)

İŞLEM

1. Kuvvetli asidin (HCl) kuvvetli bazla (NaOH) titrasyonu

Verilen stok çözeltilerden 0,0100 M HCl ve CH_3COOH , 0,0500 M NaOH çözeltileri hazırlanılır. pH metre açılır ve elektrodun dengeye gelmesi için biraz beklenilir. pH metre standart tampon çözeltiler (pH:4-7-9 olan tampon çözeltiler) kullanılarak kalibre edilir.

Kuvvetli asit (HCl) ve kuvvetli baz (NaOH) titrasyonu için; behere **50 mL HCl**, bürete titrant olan NaOH konur. Her **0,2 mL** titrant ilavesinden sonra iyice karıştırılıp, pH değeri okunur. pH değeri ve titrant hacmi kaydedilir. Bu esnada cam elektrodun beherin çeperlerine ve dibine değmemesine dikkat edilmelidir.

2. Zayıf asidin (CH_3COOH) kuvvetli bazla (NaOH) titrasyonu

Aynı işlemler zayıf asit olan 50 mL CH_3COOH (0,0100 M) ve kuvvetli baz NaOH (0,0500 M) ile yapılır. Her titrant eklemesinden sonra pH kaydedilir.

3. Kuvvetli asit (HCl) zayıf asit (CH_3COOH) karışımının kuvvetli bazla (NaOH) titrasyonu

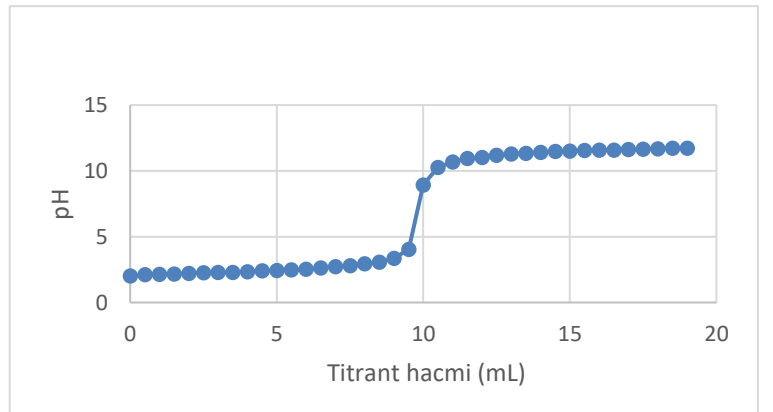
Bilinmeyen hacimlerde karıştırılan HCl (0,0100 M) ve CH_3COOH (Bilinmeyen derişimde) asit karışımı NaOH (0,0500 M) ile titre edilir. Her titrant eklemesinden sonra pH kaydedilir.

Eklenen titrant hacmine karşı ölçülen pH değerleri grafiğe geçirilerek kuvvetli asit-kuvvetli baz, zayıf asit-kuvvetli baz ve bilinmeyen asit karışımı-kuvvetli baz titrasyonları için titrasyon eğrileri çizilir.

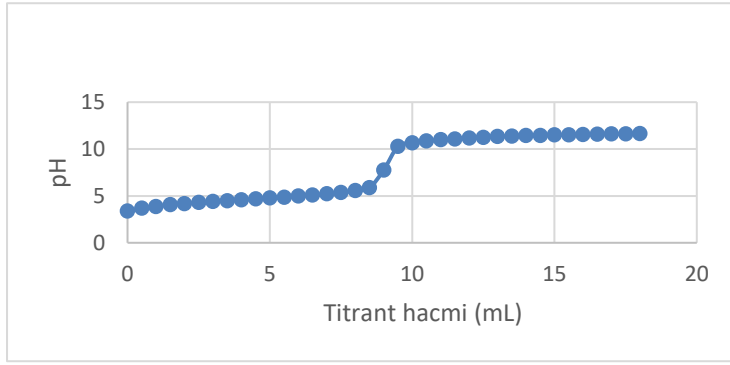
Bilinmeyen asit karışımı için çizilen titrasyon eğrisinden karışımdaki asitlerin hacimlerini ve zayıf asit derişimi bulunur.

D. HESAPLAMALAR

1. HCl, NaOH titrasyonunda ilave edilen kuvvetli baz hacmine karşı pH değerleri Excell ile grafiğe geçirilir.



2. Elde edilen kuvvetli baz derişimine karşı pH değerleri Excell ile grafiğe geçirilir.



3. Elde edilen kuvvetli baz derişimine karşı pH değerleri Excell ile grafiğe geçirilir.



E. ÇALIŞMA SORULARI

- 1- Titrasyon eğrisinde eşdeğerlik noktasının dönüm noktasına eşit olmamasının nedeni nedir?
- 2- Aynı derişimdeki CH_3COOH ve HCl eşit hacimlerde karıştırılıp NaOH ile titre edildiğinde titrasyon eğrisi nasıl olur?
- 3- 0,1040 M HCl ve 0,1220 M CH_3COOH içeren 50 mL karışımın 0,1800 M NaOH ile titrasyonunda 15 mL NaOH eklendiğinde çözeltinin pH değeri kaç olur. (CH_3COOH için $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

F. KAYNAKLAR

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı. 2011, Ankara.
- [2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık. 2015, Ankara.
- [3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch Enstrümental Analiz, 2007, 6. Edition, Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 2013, Ankara.