

DERS TANIMLAMA FORMU		
Dersin Kodu ve Adı	ANALİTİK KİMYANIN TEORİK TEMELLERİ 1/5081304	
Dersin Yarıyılı	1	AKTS: 8
Önerilen 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. [2] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.	
Dersin Önkoşulları	Derse devam zorunludur.	
Dersin Türü/ Dili	Zorunlu Ders	Türkçe
Dersin Amacı ve Hedefi	Modern Analitik Yöntemlerin Teorisinin ve uygulama alanlarının incelenmesi. Öğrencinin bir numuneyi analiz edebilmek için yöntem önerebilmesi.	
Dersin Öğrenim Çıktıları	Her türlü derişim birimlerini öğrenmek ,Çözelti hazırlamayı öğrenmek, Analitik verilerin değerlendirilmesini öğrenmek, Asit-baz dengelerini öğrenmek, Asit-baz titrasyon eğrilerini çizmeyi öğrenmek	
Dersin Veriliş Biçimi	Bu ders sadece yüz yüze eğitim şeklinde yürütölmektedir.	
1. Hafta	Kimyasal analize giriş	
2. Hafta	Kimyasal analizde hatalar	
3. Hafta	Analizde rasgele hatalar	
4. Hafta	Verilerin incelenmesinde ve değeriendirilmesinde istatistiğın uygulanması	
5. Hafta	Yöntemin Geçerli Kılınması (Validasyon), Kalibrasyon yöntemleri	
6. Hafta	Çözeltiler ve çözelti derişimleri	
7. Hafta	Sulu Çözelti dengeleri, denge sistemlerinde sistematik çözüm	
8. Hafta	Ara sınav	
9. Hafta	Asitler, bazlar ve Nötralleşme titrasyonları	
10. Hafta	Zayıf asit ve bazların titrasyon eğrileri	
11. Hafta	Tampon çözeltiler	
12. Hafta	Karmaşık asit baz sistemleri	
13. Hafta	Karmaşık asit baz sistemlerinin titrasyon eğrileri	
14. Hafta	Karmaşık asit baz sistemlerinden elde edilen tampon çözeltiler	

Kimyasal Analize Giriş

Analitik kimya, maddelerin kimyasal bileşimlerini ve bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi için yöntem ve alet geliştirilmesini amaçlar.

Nitel Analiz; Maddenin yapısı hakkında , atomik, iyonik, moleküler özellikleri hakkında ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. (Maddeye özgü bir sinyal üzerinden yapılır)

Nicel analiz; madde içindeki herhangi bir bileşenin miktarını belirler. (Madde miktarı ile doğru orantılı bir sinyal üzerinden yapılır)

- Kimyasal Analiz
- 1-Numune alma ve hazırlama, 2-Ayırma, 3. Yöntem Seçimi, 4- Ölçme, 5-Değerlendirme basamaklarından oluşur.

Analitik yöntemler klasik veya aletli yöntemler olarak sınıflandırılabilir.

•Klasik (yaş) yöntemler

Gravimetrik , volumetrik analiz gibi yöntemleri içerir.

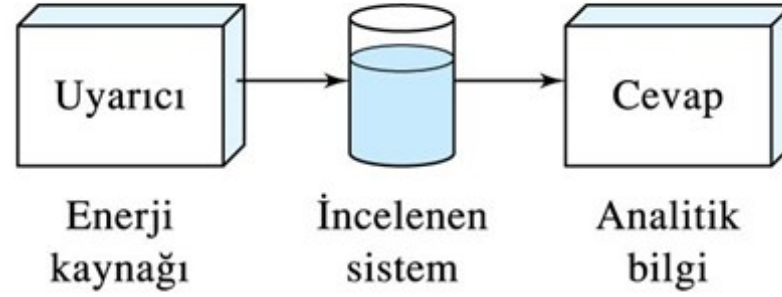
Kimyasal maddeler, terazi , kalibre edilmiş cam malzeme, ısıtıcı gibi basit laboratuvar malzemelerinin kullanıldığı ve genelde analitin (tayin edilecek madde) daha fazla bulunduğu numunelerin analizinin yapıldığı yöntemlerdir.

•Aletli Analiz Yöntemleri

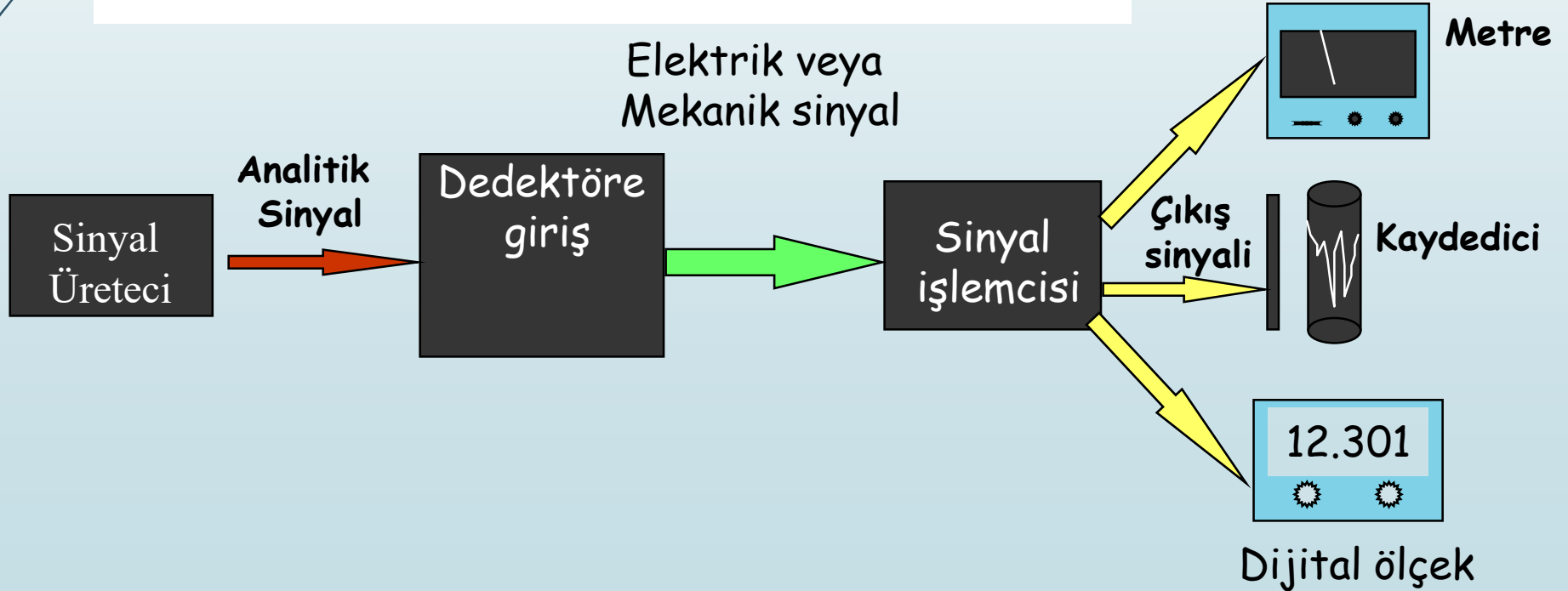
Spektroskopi , Kromatografi, elektrokimyasal ve termal analiz yöntemlerinden oluşur.

Genel laboratuvar cihazlarının yanı sıra, çeşitli analitik cihazların kullanıldığı yöntemlerdir. Analitik cihazlar, maddenin, iletkenlik, elektrot potansiyeli, ışın absorpsiyonu veya emisyonu, kütle yük oranı, floresans gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini ölçer. Numuneyi analiz etmek amacıyla bazı bileşenleri ayırmak için kullanılan kromatografik, elektrolitik, elektroforetik yöntemler de aletli analiz yöntemlerindendir.

Aletli Analiz Ölçme



Bir enstrümantal ölçme sürecini gösteren blok diyagram.



Sorunun belirlenmesi

Genel soruları, kimyasal ölçümler yoluyla yanıtlandıracak özel sorulara dönüştürmek.

Analitik işlemin seçilmesi

Uygun işlemlerin bulunması için kimya literatürünü araştırmak veya gerekliyse, ihtiyaç duyulan ölçümleri yapmak için yeni işlemler tasarlamak.

Örnek alma

Örnek alma analiz için temsil edici malzemenin seçilmesi sürecidir. Açıklama 0-1 'de bunun nasıl yapılacağına ilişkin bazı fikirler sunulmuştur. İyi seçilmemiş bir örnekle başlarsanız veya eğer örnek alındığı zaman ile analiz edildiği zaman arasında değişirse sonuçlar anlamsızdır. "Değersiz girdi, değersiz çıktı!"

Örnek hazırlama

Örnek hazırlama temsil edici bir örneği kimyasal analize uygun bir yapıya dönüştürme süreci olup, genellikle örneğin çözülmesi anlamındadır. Düşük derişimde analit içeren örneklerin, analizden önce deriştirilmesine ihtiyaç duyulabilir. Kimyasal analizde girişime neden olan türlerin uzaklaştırılması veya *maskelenmesi* gerekebilir. Bir çikolata çubuğu için örnek hazırlama, yağın uzaklaştırılmasını ve istenen analitlerin çözülmesini içerir. Yağ, kromatografide girişime neden olduğu için uzaklaştırılır.

Analiz

Eşdeğer **örnek kısımlarındaki** analit derişiminin ölçülmesidir. *Tekrarlı ölçümlerin* (tekrarlanan ölçmeler) amacı, analizdeki değişkenliği (belirsizlik) belirlemek ve tek bir örnek kısmının analizinde ortaya çıkabilecek bir büyük hatanın önüne geçmektir. *Bir ölçümün belirsizliği ölçümün kendisi kadar önemlidir*, çünkü ölçümün ne kadar güvenilir olduğunu gösterir. Gerekirse, seçilen analitik yöntemin sonuçlarında sapma olmadığından ve tüm yöntemlerin aynı sonucu verdiğinden emin olmak için benzer örneklerle farklı analitik yöntemler uygulanır. Ayrıca, örnek alma işleminden kaynaklanan farklılıkların ne olduğunu görmek için farklı miktarlardaki örneği analiz etmek isteyebilirsiniz.

Rapor etme ve yorumlama

Açık bir şekilde yazılmış, sonuçlarınızın tamamını içeren ve sonuçlara ilişkin önemli sınırlamaların ortaya konması. Raporunuz, ya sadece konunun uzmanı kişi (hocanız gibi) tarafından okunacak şekilde veya genel bir okuyucu kitlesi (anneniz gibi) için yazılmış olmalıdır. Raporun, hedef okuyucu için uygun olduğundan emin olunuz.

Sonuç çıkarma

Bir kez rapor yazıldığında, analizci bu bilgilerin, bir fabrikaya verilen ham maddenin deriştirilmesi veya gıda katkı maddelerini düzenleyen yeni yasaların oluşturulması gibi ne tür amaçlar için kullanılacağı ile ilgilenmiyor olabilir. Çok açık yazılmış bir raporun, onu kullananlar tarafından yanlış anlaşılma olasılığı çok düşük olacaktır.

Analitik Yöntem Seçimi

- Analitik yöntem Seçimi için aşağıdaki sorulara cevap verilmelidir
- Doğruluk ne olmalıdır?
- Ne kadar numune mevcuttur?
- Numunedeki analit derişimi hangi aralıktadır?
- Numunedeki hangi maddeler girişim yapabilir?,
- Numune ortamının fiziksel ve kimyasal özellikleri nelerdir?
- Kaç numune analiz edilecektir?
- Analiz ne kadar sürede sonuçlanmalıdır?
- Numune başına maliyet ne olmalıdır?

Kimyasal Analizde Hatalar

6

Kimyasal analizde doğruluk 'hata' ile ifade edilir.

Doğruluk; Ölçüm sonuçlarının gerçek veya doğru kabul edilen değere yakınlığıdır.

Doğruluk, sayısal olarak **mutlak** ya da **bağıl hata** terimleri ile ifade edilir.

Mutlak Hata= $|x_i - x_t|$

Bağıl Hata= $\left| \frac{x_i - x_t}{x_t} \right| \times 100$

Ölçüm sonucunda oluşan hatalar

- Sistematik (Kaynağı bilinen) hatalar
- Rasgele (Kaynağı bilinmeyen) Hatalar olmak üzere ikiye ayrılır.

Sistematik Hatalar:

Cihazdaki veya deney tasarımındaki veya kişisel kusurlar nedeniyle ortaya çıkar.

-Deneyler tamamen aynı yolla tekrar edildiğinde, hata tekrarlanabilir olarak yeniden oluşur.

Sistematik hata belirlenebilir ve giderilebilir. Sistematik hata ölçümün doğruluğuna etki eder.

- Alet Hatası,
- Yöntem Hatası,
- Kişisel Hata

Olmak üzere 3 türü vardır.

- ❖ Bütün ölçme cihazları sistematik hata kaynaklarıdır. Örneğin, pipetler, büretler ve ölçülü balonlar, farklı sıcaklıklarda ölçeklerinde gösterilenlerden biraz farklı hacimleri alırlar veya boşaltırlar. Bu farklılıklar, cam malzemenin kalibrasyon sıcaklığından önemli ölçüde farklı sıcaklıklarda kullanılmasından, kurutulurken ısıtma sebebiyle, kap duvarlarının bozulmasından, orijinal kalibrasyonundaki hatalardan veya kabın iç yüzeyindeki kirlenmelerden ileri gelebilir. Kalibrasyon, bu tip sistematik hataların çoğunu giderir.
- ❖ Elektronik aletler, aletsel sistematik hatalara yol açar. Bu belirsizliklerin birçok kaynağı vardır. Batarya ile çalışan güç kaynağının kullandıkça azalan voltajından kaynaklanan hatalar buna örnektir. Cihazlar, sık sık ve doğru bir şekilde kalibre edilmediğinde de hatalar ortaya çıkar. Deneyi yapan kişi, cihazı, hataların büyük olacağı şartlar altında kullanıyor olabilir. Örneğin, kuvvetli asidik ortamda kullanılan bir pH-metre asit hatası denilen bir hata verir. Sıcaklık değişimleri, pek çok elektronik bileşende değişikliklere sebep olur ve bu da sonuçlarda kaymalara ve hatalara yol açar. Bazı cihazlar, alternatif akım (ac) iletim hatlarından indüklenen zemin gürültülerine duyarlıdır ve bu gürültüler ölçme sonuçlarının kesinliğini ve doğruluğunu etkiler. Pek çok hallerde, bu tip hatalar yakalanıp düzeltilebilir.

2) Metot Hataları

- Reaktiflerin ve analizin dayandığı reaksiyonların ideal olmayan kimyasal ve fiziksel davranışları, genellikle sistematik yöntem hatalarına yol açar. İdeal durumdan böyle sapmalar arasında, bazı reaksiyonların yavaşlığından, bazılarının tamam olmamasından, bazı türlerin kararsızlığı, birçok reaktifin spesifik olmaması ve ölçme işlemine bozucu etki yapan yan reaksiyonlar sayılabilir.
- Örneğin, volumetrik analizde yaygın bir yöntem hatası titrasyon hatasıdır. Reaksiyonun tamamlandığını gösteren bir indikatörün renk değiştirmesi için gerekli reaktifin genelde bir damla fazlasının kullanılması sonucu ortaya çıkar. (İndikatörün renk değiştirmesi için indikatörün analitle olan renginden titrantla olan rengine geçmesi gerekir). Bu yöntemin dayandığı temel olduğundan bu hata da engellenemez ancak şahit denemeyele azaltılabilir.
- Titrasyon Hatası = $V_{DN} - V_{ED}$

3) Kişisel Hatalar

- Birçok ölçüm kişisel karar gerektirir. Bir titrasyonda, iki taksimat çizgisi arasındaki bir noktanın yerinin, dönüm noktasındaki çözeltinin renginin veya pipet veya büretteki sıvı seviyesinin tespit edilmesi buna örnektir.
- Bu tip kararlar, genellikle sistematik, tek yönlü hatalara yol açar.
- Örneğin, bir kişi bir noktayı sürekli yüksek okuyabilir, diğeri kronometreyi çalıştırırken biraz yavaş kalabilir ve bir başkası, renk değişmelerine karşı daha az duyarlı olabilir. Renk değişmelerine karşı duyarsız olan bir analizci, volumetrik analizde daha fazla reaktif kullanımı eğilimindedir. Fiziksel kusurlar, genellikle kişisel belirli hataların kaynağıdır.



► Sistematik (Belirli) hatanın sonuç üzerine etkisi;

10

1. **Sabit hata:** Mutlak hatanın ölçülen numune miktarına bağlı olmadığı sabit olduğu hatadır. Numune miktarı arttıkça mutlak hata değişmez, bağıl hata düşer.
2. **Orantılı hata:** Mutlak hatanın numune miktarıyla orantılı olarak arttığı hatadır. Bu durumda bağıl hata numune miktarına bağlı olmayıp sabittir. Girişim yapan türlerin meydana getirdiği hata orantılı hatalardır.. Numune miktarı arttıkça girişim yapan tür de artar ve mutlak hata artar. Ancak bağıl hata sabit kalır.

Sabit Hata

Ölçülen miktarın büyüklüğü azaldıkça bağıl hatalar daha önemli hale gelir. Bir gravimetrik analiz sonucunu üzerine çözünürlük kayıplarının etkisi bu duruma örnek olarak verilebilir.

ÖRNEK 200 mL, yıkama sıvısı ile yıkanması sonucu, 0,50 mg çökeleğin kaybolduğunu varsayalım. Eğer çökelek **500 mg** ise, çözünürlük kaybından ileri gelen bağıl hata,

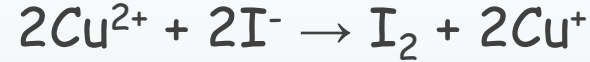
$$\frac{0,50}{500} \times 100 = \%0,1' \text{ dir.}$$

50 mg'lık çökelek için aynı miktardaki kayıp ise -%1,0'lık bir bağıl hataya sebep olur.

$$\frac{0,50}{50} \times 100 = \%1,0' \text{ dir}$$

Orantılı Hata

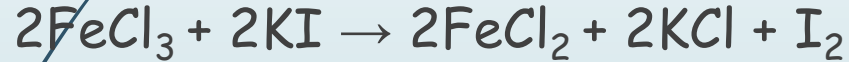
11 Orantılı hataların yaygın bir sebebi, numunede girişim yapan safsızlıkların varlığıdır. Örneğin, bakır tayini için yaygın olarak kullanılan bir metot, bakır(II) iyonunun potasyum iyodür ile iyot vermek üzere reaksiyona girmesine dayanır.



Açığa çıkan iyot miktarı ölçülür ve bu büyüklük numunedeki bakır miktarı ile orantılıdır.

Bakır miktarı arttıkça açığa çıkan iyot miktarı artar, azalırsa azalır.

Eğer numune içerisinde demir(III) de varsa, demir(III) de potasyum iyodürle iyot açığa çıkarır.

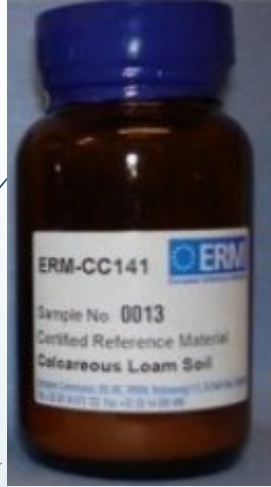


- Bu bozucu etkiyi önlemek için tedbir alınmadıkça, oluşan iyot numunedeki bakır(II) ve demir(III)'ün ölçüsü olacağından, bakır yüzdesi için yüksek sonuçlar elde edilir.
- Bu hatanın büyüklüğü demir safsızlığının *kesri* ile belirlenir ve bu alınan numune büyüklüğüne bağlı değildir. Örneğin numune büyüklüğü iki katına çıkarılırsa, hem bakır hem de demir safsızlığı tarafından açığa çıkarılan iyot miktarı da iki katına çıkar. Bu nedenle bakır yüzdesinin rapor edilen büyüklüğü numune büyüklüğüne bağlı değildir.

Sistematiik Yöntem Hatalarının belirlenmesi ve giderilmesi

Bir analitik yöntemin sapmasını tespit etmek özellikle zordur. Bir analitik metottaki sistematiik hataları anlamak ve gidermek için aşağıdaki basamaklardan biri veya daha fazlasını yapabiliriz.

- a) Standart Referans Madde analizi
- b) Standart ekleme yöntemi
- c) İç standart ekleme yöntemi
- d) Bağımsız analiz yöntemi
- e) Tanık deney
- f) Numune büyüklüğündeki değişme
- g) Cihazın kalibrasyonu



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - CC141

LOAM SOIL		
Total content	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value ²⁾ [mg/kg]	Uncertainty ³⁾ [mg/kg]
As	9.9	1.5
Cd	0.35	0.05
Co	8.5	0.5
Cr	86	8
Cu	14.4	1.4
Hg	0.083	0.017
Mn	464	18
Ni	26.4	2.4
Pb	41	4
Zn	57	4
Aqua regia extractable content ¹⁾	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value ²⁾ [mg/kg]	Uncertainty ³⁾ [mg/kg]
As	7.5	1.4
Cd	0.25	0.04
Co	7.9	0.9
Cr	31	4
Cu	12.4	0.9
Hg	0.080	0.008
Mn	387	17
Ni	21.9	1.6
Pb	32.2	1.4
Zn	50	4
¹⁾ According to ISO 11466 (two laboratories deviated from the standard method by using microwave digestion) ²⁾ Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI. ³⁾ The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.		

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 100 mg for the total content and 3 g for aqua regia extractable content as prescribed by ISO 11466.

Accepted as an ERM®, Geel, August 2010

Latest revision: February 2012

Signed:



Prof. Dr. Hendrik Emons
European Commission
Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements
Retieseweg 111
B-2440 Geel, Belgium

Rasgele Hatalar

14

- **Rasgele hatalar**, kaynağı bilinmeyen hatalardır. Miktarı kesinlikle ifade edilir. Ölçümlerdeki kontrol edilemeyen değişkenler nedeni ile ortaya çıkar.
- -Sonsuz sayıda ölçüm yapılırsa Rastgele hatanın pozitif ve negatif olma ihtimali eşittir.
- Deneyi yapan kişinin bilimsel bir aleti okumadaki becerisi de hataların ve sonuçların yüksek ya da düşük bulunmasına yol açabilir.
- Cihazın elektrik sisteminde meydana gelen dalgalanma eşit sıklıkta pozitif ve negatif dalgalanmalara yok açar ve bütünüyle yok edilemez.

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir.

Standart sapma (s) , Varyans(s^2) veya varyasyon katsayısı (CV) ile verilir. Bazen de bağıl standart sapma olarak verilir.

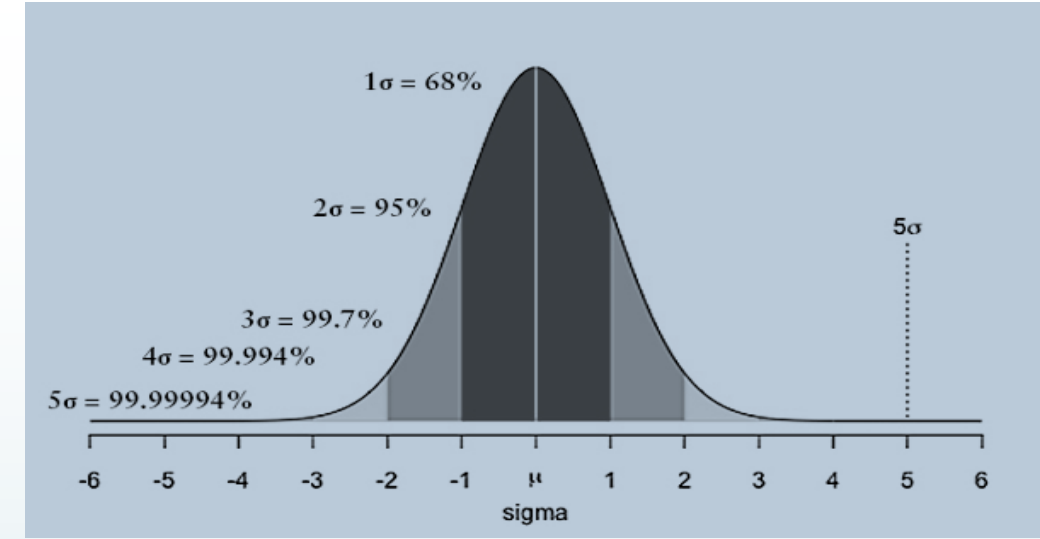
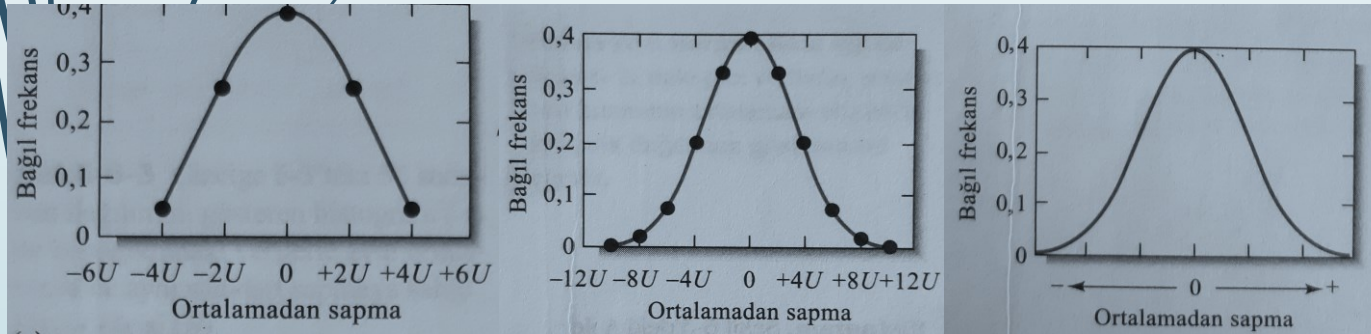
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times \%100$$

Eşit büyüklükteki Dört belirsizliğin Mümkün Kombinasyonları

Belirsizlik kombinasyonu	Rasgele hatanın Büyüklüğü	Kombinasyon Sayısı	Bağıl Frekans
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1	$1/16 = 0.0625$
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	$+2U$	4	$4/16 = 0.250$
$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$	0	6	$6/16 = 0.375$
$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$			
$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$	$-2U$	4	$4/16 = 0.250$
$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1	$1/16 = 0.0625$



Yukarıdaki grafik, gerçek değer hangi olasılıkla belirlenen aralıkta olduğunu gösterir. Gerçek değer, %68,3 ihtimalle $-\sigma; +\sigma$ %95 ihtimalle $-2\sigma; +2\sigma$, %99,7 ihtimalle $-3\sigma; +3\sigma$, %99,994 ihtimalle $-4\sigma; +4\sigma$ aralığındadır.

Toplam hatanın 4 rasgele hatanın birleşmesiyle oluştuğunu varsayalım. Bu 4 hatanın ortalamadan sapmaları vermek üzere birleşebildiği bütün kombinasyonlar çizelgede verilmiştir. Altındaki grafiklerde de sırasıyla 4, rasgele hata, 10 rasgele hata ve sonsuz sayıda rasgele hatanın bağıl frekansları görülmektedir.

Verilerin Değerlendirilmesinde İstatistiğin Kullanılması

16

- 1. Doğru değerin belirli bir ihtimalle bulunduğu aralığı belirlemek. Bu aralık, güven aralığı (GA) olarak adlandırılır ve ortalamanın standart sapması ile ilişkilidir
- 2. Deneyisel ortalamanın, belli bir olasılıkla belirli bir aralığa düşmesini sağlamak için gerekli tekrar sayısını hesaplamak.
- 3. İki deneyisel ortalamanın farklı olma olasılığını tahmin etmek; yani, aradaki farkın gerçek bir fark mı yoksa sadece rasgele hataların bir sonucu mu olduğunu belirlemek.
- Bu test, bir yöntemdeki sistematik hataların ve numunelerin aynı kaynaktan alınıp alınmadığının belirlenmesinde özellikle önemlidir.
- 4. İki ayrı ölçüm takımının kesinliklerinin fark olup olmadığını belli bir olasılık seviyesinde belirlemek
- 5. ikiden daha fazla sayıda numuneden elde edilen ortalamaları, aralarındaki farkın gerçek mi, yoksa rasgele hata sonucu mu olduğunu belirlemek için karşılaştırmak. Bu işlem varyans analizi olarak bilinir.
- 6. Tekrar deneyleri sonucu elde edilen ölçümlerdeki fazla sapan bir sonucun, kaba hatalardan kaynaklanıp atılıp atılamayacağına karar vermek

17 Güven Aralıkları

- İstatistik kullanılarak, sınırlı sayıda ölçümle elde edilen ortalama değer ($\bar{x}$) merkez olmak üzere, öyle bir aralık bulunabilir ki, popülasyon ortalamasının (μ) belli bir olasılıkla (Güven Seviyesi) bu aralıkta yer alması beklenir.
- Bu aralığa **güven aralığı** denir
- μ için Güven aralığı = $\bar{x} \pm \frac{z \sigma}{\sqrt{N}}$ (σ biliniyorken) Güven aralığı = $\bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{N}}$ (μ bilinmiyorken)
- Güven aralığının alt ve üst değeri güven sınıridir ($\frac{t s}{\sqrt{N}}$)
- Eğer ortalamayı ve standart sapmayı hesaplamak için çok sayıda deney yaptıysak sonuçlar çan eğrisinin altında kalan alanın içinde bulunacaktır. Bu durumda gerçek değer de çan eğrisinin altındadır. t değeri çan eğrisinin altında kalan alanın bulunması için kullanılan bir sabittir. Belli bir serbestlik derecesi için farklı güven seviyesinde farklı değerleri alacaktır. Bu değerler student t tablosundan bulunur.

Örnek: Bir glikoproteinin kütlece yüzde karbonhidrat içeriği tekrarlanmış analizlerde 12,6; 11,9; 13,0; 12,7 ve 12,5 olarak bulunmuştur. Karbon hidrat içeriğinin %90 ve %99 güven aralığını bulunuz.

$$\bar{x} = \frac{12,6 + 11,9 + 13,0 + 12,7 + 12,5}{5} = 12,5$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$$\begin{aligned} |X_i - \bar{x}| \\ |12,5 - 12,6| &= 0,1 \\ |12,5 - 11,9| &= 0,6 \\ |12,5 - 13,0| &= 0,5 \\ |12,5 - 12,7| &= 0,2 \\ |12,5 - 12,5| &= 0,0 \end{aligned}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,66}{5-1}} = \%0,4$$

$$GA = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

Tablodan, %90 Güven Seviyesinde Serbestlik derecesi 5-1 = 4 için t= 2,13

$$\begin{aligned} &= 12,5 \pm \frac{2,13 \times 0,4}{\sqrt{5}} \\ &= \%12,5 \pm 0,3 \end{aligned}$$

Doğru değer, %90 ihtimalle 12,2-12,8 aralığındadır.

Tablodan, %99 Güven Seviyesinde Serbestlik derecesi 5-1 = 4 için t= 4,60

$$\begin{aligned} &= 12,5 \pm \frac{4,60 \times 0,4}{\sqrt{5}} \\ &= \%12,5 \pm 0,8 \end{aligned}$$

Doğru değer, %99 ihtimalle 11,7-13,3 aralığındadır.

Olasılık Seviyeleri İçin t Değerleri					
Serbestlik Derecesi	%80	%90	%95	%99	%99,9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

Örnek: 1108, 1122, 1075, 1099, 1115, 1083, 1100 ppm olarak verilen glukoz tayini sonucu %95 güven seviyesinde $1100,3 \pm 16,8$ mg/L bulunmuştur($\bar{x} \pm s$).

a) Sonuçların % 95 güven aralığını bulunuz.

b) Sonuçların %95 olasılıkta güven aralığını $\pm 10,0$ mg/L glikoza azaltmak için kaç ölçüm yapılmalıdır?

$$\text{Güven aralığı} = \bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{N}}$$

$$a) \frac{2,45 \times 16,8}{\sqrt{7}} = 15,6$$

$$b) \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ değerinin } \pm 10,0 \text{ olması isteniyor.}$$

$$\frac{2,45 \times 16,8}{\sqrt{N}} = 10,0 \text{ ise}$$

$$\sqrt{N} = \frac{2,45 \times 16,8}{10,0} = 3,29$$

$$N = 10,8$$

Prof.Dr.Mehmet Sayım KARACAN

%95' den daha yüksek olasılıkla, gerçek ortalamanın, deneysel ortalamanın $\pm 10,0$ mg/L sınırları dahilinde olması için **11** ölçme yapılması gerektiğine karar veririz.

Örnek: Gaz yağındaki kükürdün hızlı olarak tayini için geliştirilmiş yeni bir yöntem % 0,123 kükürt içerdiği bilinen bir numune üzerinde denenmektedir. ($\mu_0 = \%0,123$).
 20 Sonuçlar % S = 0,112; 0,118; 0,115 ve 0,119 olarak bulunmuştur. Bu veriler yöntemde bir sapma eğilimi olduğunu gösterir mi? Yani sistematik hata var mıdır?

t bulunur ve tablodaki t_{kritik} ile karşılaştırılır.

$t \geq t_{\text{kritik}}$ ise sapma vardır. (sistematik hata vardır)

$t \leq t_{\text{kritik}}$ ise sapma yoktur. (sistematik hata yoktur)

t tablosundan %95 güven Seviyesi , 4 deney yani 3 Serbestlik Derecesi için $t_{\text{kritik}} = 3,18$ bulunur.

$$\sum x_i = 0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119 = 0,464$$

$$\bar{x} = 0,464 / 4 = \%0,116 \text{ S}$$

$$\sum x_i^2 = 0,012544 + 0,013924 + 0,013225 + 0,014161 = 0,053854$$

$$s = \sqrt{\frac{0,053854 - (0,464)^2 / 4}{4-1}} = \sqrt{\frac{0,000030}{3}} = \%0,0032 \text{ S}$$

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{s / \sqrt{N}} = \frac{0,116 - 0,123}{0,0032 / \sqrt{4}} = -4,375$$

Olasılık Seviyeleri İçin t Değerleri					
Serbestlik Derecesi	%80	%90	%95	%99	%99,9
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

4,375 > 3,18 olduğundan, %95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olduğu sonucuna varılır ve buna göre yöntemde bir sapma eğilimi vardır.

Sistematik hata vardır.

- Kimyasal analizin sonuçları, iki maddenin aynı olup olmadığının tayini için sık kullanılır. Burada, kimyacı, aynı analizin iki takımının ortalamaları arasındaki bir farkın gerçek olup olmadığına ve numunelerin farklı olup olmadığına veya farklılığın iki takımdaki rasgele hataların basit bir sonucu olup olmadığına karar vermelidir.

- Bunun için aşağıdaki formül kullanılır.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{birleşik}}} \sqrt{\frac{N_1 \times N_2}{N_1 + N_2}}$$

- $t_{\text{hesaplanan}} < t_{\text{kritik}}$ verilen güven seviyesinde iki numune arasında fark yoktur. Numuneler birbirinin aynısıdır.

$$s_{\text{birleşik}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots - N_t}}$$

Birleşik standart sapmanın hesaplanması

22Örnek: İki şarap fıçısı, farklı kaynaklardan gelip gelmediklerini anlamak için alkol içerikleri bakımından analiz edilmiştir. Yapılan 6 analizden, birinci fıçıdaki ortalama alkol içeriği % 12,61 etanol olarak bulunmuştur. İkinci fıçı için yapılan 4 analizin ortalaması da % 12,53 etanol olarak bulunmuştur. 10 analizin birleşik s değeri olarak % 0,070 elde edilmiştir. Bu veriler, şaraplar arasında bir fark olduğunu gösterir mi?

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{birleşik}}} \sqrt{\frac{N_1 \times N_2}{N_1 + N_2}}$$
$$= \frac{12,61 - 12,53}{0,070} \sqrt{\frac{6 \times 4}{6 + 4}} = 1,771$$

t için kritik değer %95 güven seviyesinde ve $10 - 2 = 8$ serbestlik derecesi için 2,31 dir. $1,771 < 2,31$ olduğu için, %95 güven seviyesinde şarapların alkol içerikleri arasında herhangi bir farklılığın olmadığına karar verilir.

$$s_{\text{birleşik}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots - N_t}}$$

Birleşik standart sapmanın hesaplanması

Kesinliklerin Karşılaştırılması (F testi)

23

- Zaman zaman, iki popülasyonun varyanslarının (veya standart sapmalarının) karşılaştırılmasına gerek duyulur.
- Örneğin, normal t testi, karşılaştırılacak veri takımlarının standart sapmalarının eşit olmasını gerektirir.
- F testi adı verilen basit bir istatistik test, popülasyonların normal (Gauss) dağılımı göstermesi şartıyla, bu kabulün test edilmesi amacıyla kullanılabilir. F testi, aynı zamanda, ikiden daha çok sayıda ortalamanın karşılaştırılmasında ve doğrusal regresyon analizinde kullanılır.
- İki örneklem varyansının oranı, ($F = s_1^2 / s_2^2$), olarak ifade edilen test istatistiği (F) hesaplanır ve istenilen güven seviyesindeki F 'nin kritik değeri ile karşılaştırılır.

➤ $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{tablo}}$ metot daha kesindir. $s_1 > s_2$



Prof.Dr.Mehmet Sayım KARACAN

$F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{tablo}}$ metot daha kesin değildir
(Metodun kesinliğinde iyileştirme yoktur).

Örnek: : Gaz karışımlarındaki karbon monoksidin tayini için bir standart yöntemin yüzlerce ölçümünden 0,21 ppm CO'lık bir standart sapmaya sahip olduğu bilinmektedir.

Yöntemin değiştirilmiş bir şekli, 12 serbestlik derecesi ile, birleşik veri takımı için, 0,15 ppm CO'lık bir s değeri vermektedir.

Yine 12 serbestlik derecesine dayanan ikinci bir değiştirilmiş şeklinin standart sapması 0,12 ppm CO'dur. Değiştirilmiş her iki yöntemin, orijinal yöntemden önemli derecede daha kesin olup olmadığını bulunuz.

Yöntemde bir iyileştirme amaçlandığı için gel

İlk yöntem için; $F_1 = \frac{S_{std}^2}{S_1^2} = \frac{(0,21)^2}{(0,15)^2} = 1,9$ ve ikinci yöntem için $F_2 = \frac{(0,21)^2}{(0,12)^2} = 3,06$ elde edilir. Standart

yöntem için, $S_{std} \rightarrow s$ 'ya yeterince yakındır ve pay için serbestlik derecesi sonsuz olarak alınabilir. Böylece, F değeri için kritik değer 2,30'dur. Birinci yöntemin kesinliği 2,3 den kötü, ikinci yöntemin kesinliği iyi gibidir.

%95 Güven seviyesi, % 5 olasılık seviyesi için Kritik F değerleri

Serbestlik Derecesi (Payda)	Serbestlik Derecesi (pay)							
	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

$F = s_1^2 / s_2^2$ ise $F = (0,15)^2 / (0,12)^2 = 1,56 < 2,69$ olduğundan

kesinlikleri önemli derecede farklı değildir.

Sapan Değerlerin Atılması; Q testi

- $Q_{deneyssel} = \frac{|x_q - x_n|}{W} > Q_{kritik}$ ise
- şüphelenilen(x_q) değer atılır, küçükse atılmaz. X_n , şüphelenilen değere en yakın değerdir.
- W ; yayılım olup; en büyük değer ile en küçük değer, arasındaki farka karşılık gelir.

Örnek: Öğrenciler, galvanizli bir çividen çinkoyu çözmüşler ve çivinin ne kadarının çinko olduğunu bulmak için çivinin kütle kaybını ölçmüşlerdir. Sonuç aşağıda verilmiştir:

Kütle kaybı (%): 10,2; 11,6; 9,9; 9,4; 7,8; 10,0; 9,2; 11,3; 10,6;

7,8 değeri diğerlerinden farklı görünmektedir. Diğer noktalardan oldukça farklı olan bir veriye sapan veri denir. Diğer verilerin ortalaması bulunmadan önce 7,8 değeri atılmalı mıdır yoksa kalmalı mıdır?

Prof. Dr. Mehmet Şahin KAPACAN

Q İçin Kriter Değerler*

Gözlem Sayısı	Q_{kritik} ($Q_{deney} > Q_{kritik}$ ise, atılır)		
	% 90 Güven	% 95 Güven	%99 Güven
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

* D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 139.

$$Q_{deneyssel} = \frac{|7,8 - 9,2|}{(11,6 - 7,8)} = 0,368 < Q_{kritik} = 0,493$$

9 gözlem için %95 güvenle $Q_{kritik} = 0,493$ dir.

Olduğundan 7,8 değeri atılamaz.

Sapan Değerlerin Atılması; Grubbs denemesi

Grubbs denemesi:

$$G_{\text{hesaplanan}} = \frac{|\text{şüpheli değer} - \bar{x}|}{s}$$

Bu eşitliğin payı, şüphelenilen sapan değer ile ortalama değer arasındaki farkın mutlak değeridir. Eğer $G_{\text{hesaplanan}}$ değeri Çizelge 4-5'ten bulunan G değerinden büyükse, şüphelenilen veri atılmalıdır.

Bir önceki örnekteki soruda atılacak veri olup olmadığını bir de Grubbs denemesi ile çözelim.

Kütle kaybı (%): 10,2; 11,6; 9,9; 9,4; 7,8; 10,0; 9,2; 11,3; 10,6;

$\bar{x} = 10,0$ $s = 1,15$ olarak hesaplanır.

$$G_{\text{hesaplanan}} = \frac{|7,8 - 10,0|}{(1,15)} = 1,9 \quad G_{\text{kritik}} = 2,110$$

9 gözlem için %95 güvenle G kritik = 2,110 dir.

Olduğundan 7,8 değeri atılamaz.

ÇİZELGE Sapan değeri
atmak için kritik G değerleri

Gözlemlerin sayısı	G (%95 güven seviyesi)
4	1,463
5	1,672
6	1,822
7	1,938
8	2,032
9	2,110
10	2,176
11	2,234
12	2,285
15	2,409
20	2,557

$G_{\text{hesaplanan}} = |\text{şüpheli değer} - \text{ortalama}|/s$. Eğer $G_{\text{hesaplanan}} > G_{\text{çizelge}}$ ise, şüpheli değer %95 güvenle atılabilir. Bu çizelgedeki değerler ASTM tarafından önerildiği gibi tek taraflı bir deneme içindir.

Örnek: Bir NaOH çözeltisini Okzalik Asitle ($H_2C_2O_4$) ayarlamak için beş deney yapılıyor ve 0,4017 M, 0,4004M, 0,3935M, 0,3464M, 0,4048M sonuçları elde ediliyor.

27

- a) NaOH in molar derişimlerinde %95 güven seviyesinde atılacak bir sonuç var mıdır. Atılacak sonuç varsa aşağıdaki şıkları ona göre hesaplayın.
- b) Ortalama derişim değerini bulun.
- c) Derişim değerlerinin standart sapmasını bulun.
- d) Sonuçların %95 Güven sınırlarını bulunuz.

- a) %95 G.S. 4 deney için $Q_{kritik} = 0,829$
%95 G.S.'de 5. Deney için $Q_{kritik} = 0,710$

$$Q_{Deneysel} = |0,3464 - 0,3935| / (0,4048 - 0,3464) = 0,807$$

$Q_{Deneysel} > Q_{kritik}$ Dolayısıya şüphenilen değer (0,3464 değeri) atılır.
(diğer şıklar da buna göre çözülür)

b) Ortalama NaOH derişimi

$$\bar{X} = (0,4017 + 0,4004 + 0,3935 + 0,4048) / 4 = 0,4001$$

c) Derişim değerinin standart sapması.

$$s = \sqrt{((0,4017 - 0,4001)^2 + (0,4004 - 0,4001)^2 + (0,3935 - 0,4001)^2 + (0,4048 - 0,4001)^2) / (4 - 1)} = 4,768 \times 10^{-3}$$

d) %95 güven seviyesi için , serbestlik seviyesi 3 için $t = 3,18$, 4 için $t = 2,74$ 'tür

t için serbestlik der. $\rightarrow N - 1$ dolayısıyla ; $4 - 1 = 3$ 'den $t = 3,18$ 'dir.

$$G.S. = (\bar{x}) \pm (t * s) / \sqrt{N} \rightarrow G.S. = 0,4001 \pm ((3,18 \times 4,768 \times 10^{-3}) / \sqrt{4}) = 0,4001 \pm 7,58 \times 10^{-3} \cong 0,4001 \pm 0,0076$$

Yöntemin Geçerli Kılınması (Validasyonu)

Geçerlilik, (Validasyon) metodun veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır. Bir metodun performansını belirlemek için yapılan bir takım değişkenlere göre test ve ölçme işlemleridir. Çeşitli alanlarda pek çok karar, yapılan ölçümlerin sonucuna dayanılarak verilir. Doğru karar verebilmek için analitik ölçüm sonucunun doğru ve güvenilir (tekrarlanabilir) olması gerekir.

- Bir metotla yapılan ölçümün sonuçları laboratuvar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasallar, deney yapanın deneyimi gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenle metodun ölçüm sonucuna etki eden parametreleri tek tek ölçerek ölçüm sonucuna etkileri belirlenmeli ve ölçülmelidir.
- Standart bir metot bir laboratuvar da ilk defa uygulanacağı zaman, bir analiz için yeni metot geliştirildiği zaman, kullanılan metotta değişiklik yapıldığında, geçerliliği belirlenmiş bir metot başka bir laboratuvar da kullanılacağı zaman veya farklı bir kişi veya farklı bir cihazla kullanılacağı zaman, İki metodu karşılaştırmak için, kalite kontrol testleri sonunda metodun performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında metot geçerliliği (validasyonu) yapılır. Uluslararası kabul edilen çeşitli geçerlilik (validasyon) kriterleri mevcuttur. ISO/IEC, ICH, US EPA, US FDA, USP, cGMP gibi kurumlar tarafından belirlenmiş kriterler kullanılmaktadır.

Geçerlilik (Validasyon) Parametreleri:

Performans karakteristikleri için öncelikle aşağıdaki temel geçerlilik (validasyon) parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Uygulanamayan parametreler varsa "uygulanamaz" ifadesi kullanılır. Yönteme spesifik farklı parametrelerin de değerlendirilmesi gerekiyorsa onlar da eklenir.

- Doğruluk (Accuracy) ve Gerikazanım (recovery):
- Tekrarlanabilirlik (Repeatibility) ve uyarlılık (reproducibility):
- Özgünlük (Specifity)
- Seçicilik (Selectivity)
- Doğrusallık (Linearity)
- Gözlenebilme sınırı (LOD; Limit of Detection)
- Tayin sınırı (LOQ; Limit of Quantification)
- Çalışma Aralığı
- Tutarlılık (Ruggedness)
- Sağlamlık (Robustness)
-

Tekrarlanabilirlik (Kesinlik) & Doğruluk

31 Kesinlik Ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığını (tekrarlanabilirliği) gösterir.

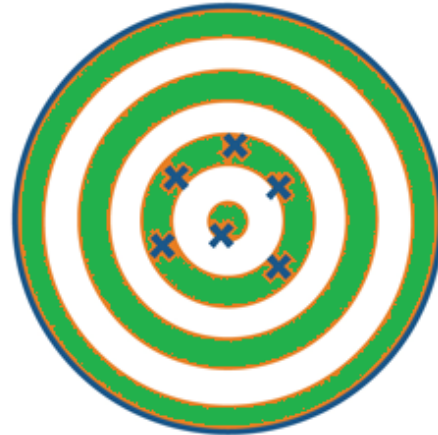
Standart sapma (s), Varyans(s^2) veya varyasyon katsayısı (CV) ile verilir.

Tekrarlanabilirlik: Aynı laboratuvar, aynı araştırmacı, aynı cihaz ile en az 5 deney yapılır.

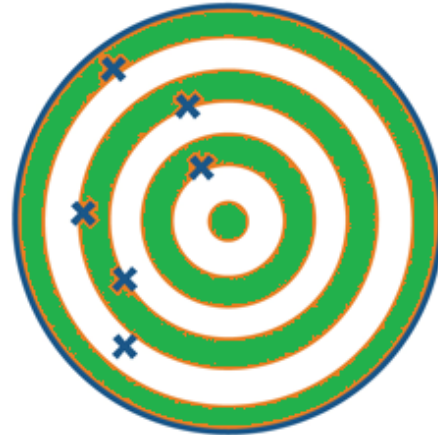
Doğruluk Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir, Mutlak hata ya da bağıl hata ile verilir. Uluslararası bağımsız laboratuvarlar tarafından tayin edilmiş değerleri doğru değer olarak kabul edilen Standart Referans Maddelerin tayininden elde edilen sonuç ile aynı maddenin kullanılan yöntemle elde edilen sonuçları karşılaştırılır.



Doğruluk; kötü
Kesinlik; iyi



Doğruluk; iyi
Kesinlik; kötü



Doğruluk; kötü
Kesinlik; kötü



Doğruluk; iyi
Kesinlik; iyi

- **Geri Kazanım (recovery):**

32 Numune ortamı içindeki analitin tayini ile elde edilen miktarın ,saf analitin çözeltisine göre % ne kadar geri kazanıldığıının analiz edilmesi gerekir. Alt, orta ve üst, bilinen derişimdeki standart çözelti, matrikse eklenir varsa bir ayırma metodu ile işlemleri ile geri elde edilir ve tayin edilerek bilinen miktarla karşılaştırılarak sonuç % hata ile verilir.

- **Uyarlık(reproducibility)**

- Uyarlık, ölçüm sonuçlarının, farklı kişi, farklı cihaz, farklı laboratuvarlarda tekrarlanması sonucu elde edilen sonuçların birbirine yakınlığının ölçüsüdür.
- Farklı şartlarda KESİNLİĞİ irdeler.

- **Özgünlük (Spesifity):**

- Analitik yöntemin sadece amaçlanan bileşen veya bileşenleri tayin edebilme yeteneğidir, sayısal değeri yoktur.

- **Seçicilik (Selectivity):**

Beklenen fiziksel/kimyasal girişimler/engelleyiciler (interferences) varlığında söz konusu analitin doğru şekilde ölçülmesi yeteneğidir. Girişime neden olabilecek ve matrikste bulunan maddeler standart üzerine eklenerek girişime neden olup olmadığı kontrol edilir. Referans madde geçerliliği belirlenen metotla analiz edilerek bulunan sonuçlar sertifika değeri ile karşılaştırılır.

- **Doğrusal Çalışma aralığı (Working range):** Kalibrasyon eğrisinde tayin edilebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan sapma gösterdiği derişime kadar olan derişim aralığını kapsar

LOD: Gözlenebilme sınırı (Limit of dedection) Zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimidir.

LOQ: Tayin sınırı (Limit of quantification): Uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derişimdir.

S: Sinyal (Absorbans veya emisyon şiddeti)

$$S_{LOD} = S_b + k\sigma_b$$

$$S_{LOD} = S_b + 3\sigma_b \quad (\%95 \text{ olasılıkla gözlenebilir sinyal})$$

S_b = Boş çözeltinin (tanık ya da kör) sinyali

σ_b = Boş çözeltinin (tanık) standart sapması

Kalibrasyon grafiğı çizildiğinde, Doğru denklemi;

$$S = mC + S_b \quad (C = \text{derişim}, m = \text{eğim})$$

$$S_{LOD} = m C_{LOD} + S_b \quad \text{aynı zamanda} \quad S_{LOD} = S_b + 3\sigma_b$$

$$S_{LOD} = m C_{LOD} + S_b = S_b + 3\sigma_b$$

$$m C_{LOD} + S_b = S_b + 3\sigma_b \quad \text{Dolayısıyla; } m C_{LOD} = 3\sigma_b$$

$$C_{LOD} = 3\sigma_b / m \text{ olur.}$$

Benzer şekilde Tayin Sınırı,

$$S_{LOQ} = S_b + 10\sigma_b \quad (\%95 \text{ olasılıkla gözlenebilir sinyal})$$

$$\text{Aynı şekilde Tayin sınırı } k=10 \text{ için } C_{LOQ} = 10 \sigma_b / m$$

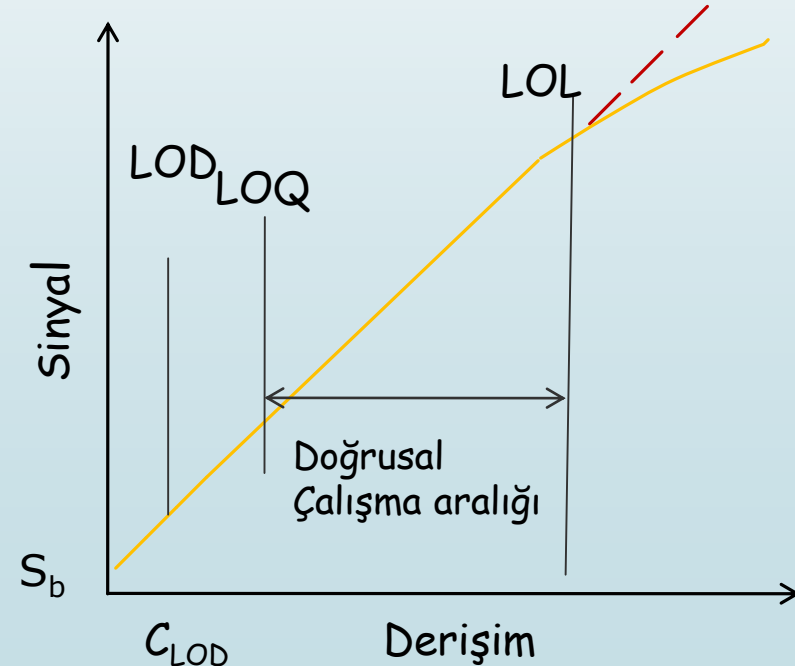
Olur.

$$\text{Duyarlık} = dS/dC$$

Analit derişimindeki küçük farkları ayırtedebilme özelliğı

Kalibrasyon duyarlığı = m

Analitik duyarlık = m/s_s



► Doğrusallık (Linearity),

34

Doğrusallık, sinyalin analit miktarı ile orantılı olduğunu gösteren, bir kalibrasyon grafiğinin bir doğru hattını ne kadar iyi takip ettiğinin bir ölçüsüdür.

- Bir ilaç karışımında analitin yaklaşık derişimini biliyorsanız, kalibrasyon eğrisinin doğrusallığını belirlemek için, beş tane standart çözeltiyle, analit derişiminin 0,5, 1, 1,5 katı olarak denenir. (Bu işlem 3x5=15 standart ve üç tanık gerektirir). Örneğin, kütlece %0,1 ila %1 oranında bulunabilecek

bir safsızlığın tayini için kütlece %0,05 ila %2'lik arasındaki kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp grafiğe geçirilir.

Doğrusallığın yüzeysel, ancak sıklıkla kullanılan bir ölçüsü *korelasyon katsayısının karesidir (R^2) Korelasyon katsayısının karesi:*

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}$$

► Tutarlılık (Ruggedness):

- Aynı örneklerin farklı analizci, alet, seri numarasındaki reaktif, gün, sıcaklıktaki yenilenebilirliğidir. Laboratuvardan laboratuvara, analizciden analizciye, uygun çevresel ve operasyonel şartlar altında test sonuçlarının uyarlılığını ölçer.

►

► Sağlamlık (Robutness):

- Sağlamlık daha çok metot geliştirme safhasında ve işleme bağlı olarak değerlendirilebilir. Metodun küçük değişmelerle etkilenmeden kalabilme kabiliyetine sağlamlık denir.

Analiz Yönteminin Kalibrasyonu

Kalibrasyon; Analit derişimi ile analit sinyali arasındaki ilişkiyi belirleme işlemidir. Gravimetri ve kulometri hariç bütün Analitik yöntemler için kalibrasyon gerekir. Yöntemin kalibrasyonu ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. En çok kullanılan üç yöntem

- Kalibrasyon Grafiği yöntemi
- Standart ekleme yöntemi
- İç standart ekleme yöntemi dir.

1- Kalibrasyon Grafiği yöntemi

Analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilerek sinyal ölçülür. Analit derişimine karşı sinyal değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltisinin ortamına benzemesine bağlıdır. Ortam hatasını gidermek için ya da azaltmak için girişim yapan maddenin veya analitin ortamdan ayrılması gerekir.

36

Örnek: 0,5123 g toprak numunesi uygun asit/yükseltgen karışımı eklenerek çözünürleştiriliyor. Numune 100 mL'ye tamamlanıyor. Cu tayini yapmak için aşağıdaki çözeltiler hazırlanıp sinyalleri okunuyor. Toprak numunesindeki %Cu miktarı nedir?

Cu, derişimi (ppm)	2	4	6	8
Işık Şiddeti	0.18	0.37	0.59	0.88
Bilinmeyen Sinyali	0.44			

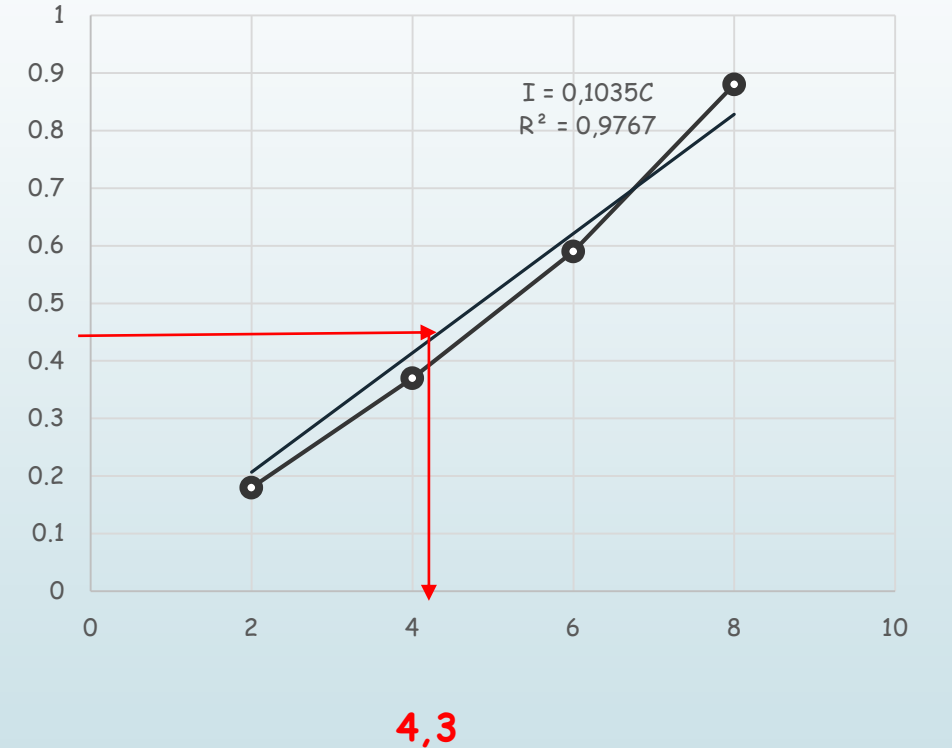
0,44 Işık şiddetine karşı gelen derişim grafikten 4,3 ppm olarak okunur.
(d=1 ise mg/L=ppm)

Numuneden elde edilmiş çözeltide 4,3 mg/L Cu varsa 100 mL çözeltide;

$$\frac{4,3 \text{ mg}}{L} \times 0,1 L \times \frac{1g}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1}{0,5123 g} \times 100 = \%0,084g \text{ Cu vardır.}$$

Denklemden 0,44 yerine konur C çekilirse
0,44=0,1035C C= 4,25 bulunur. Buradan da benzer Cu miktarı bulunur.

Cu tayini



2- Standart Ekleme Yöntemi

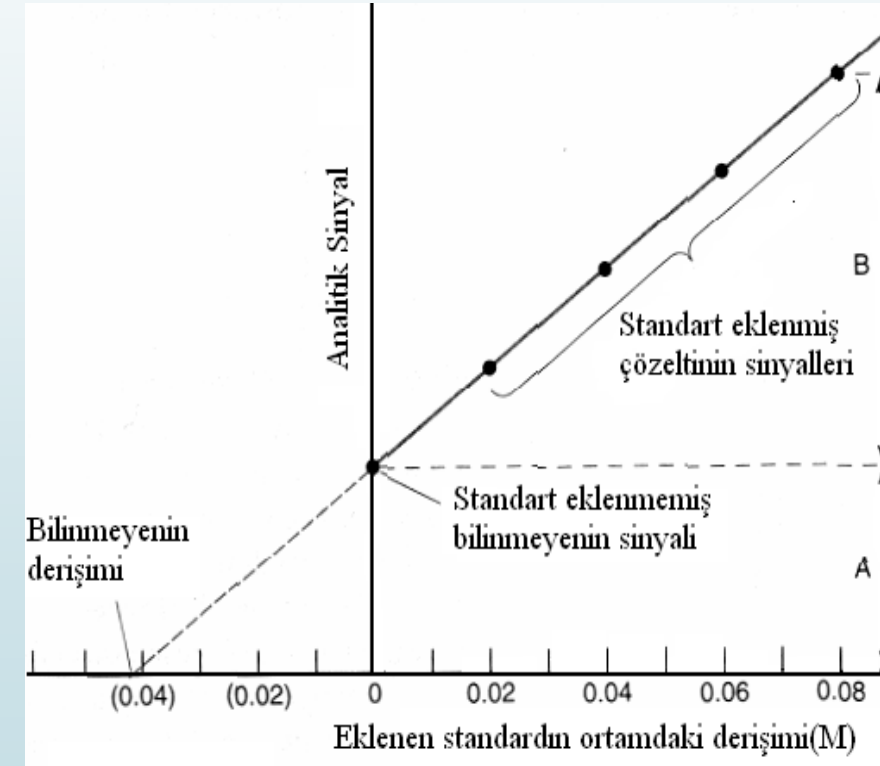
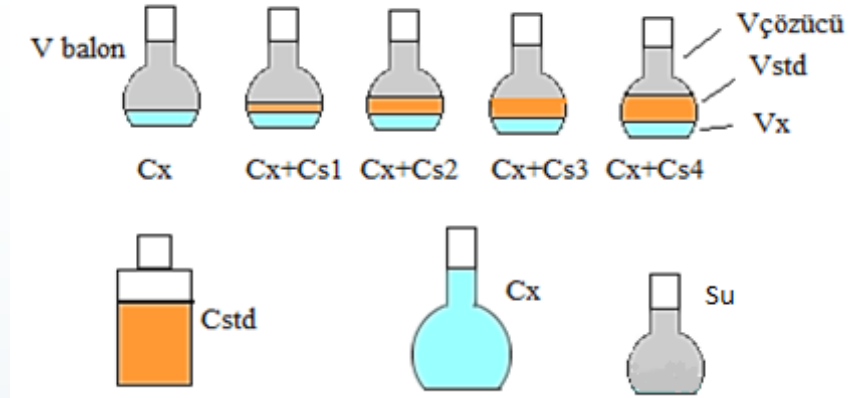
Aynı miktarda alınan numunelere, artan (hacimlerde) derişimlerde standart çözelti ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bütün çözeltilerin sinyalleri ölçülür. Sonra ortamdaki standart çözelti derişimine karşı sinyaller grafiğe geçirilir. Bir doğru elde edilir. Doğrunun başlangıç noktası X ekseninin negatif kısmını kesene kadar uzatılır. Buradan numunedeki analit derişimi bulunur ve hesaplanır. Ortam etkisinin olduğu karmaşık numunelerin analizinde Standart Ekleme Yöntemi kullanılır. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğundan ortam yaklaşık olarak aynıdır.

$S_T = S_{\text{numune}} + S_{\text{standart}}$ (Standart ekleme grafiğinde S_T toplam sinyal; numune ve standardın absorbanları toplamıdır. Aynı madde olduğundan k da aynıdır.)

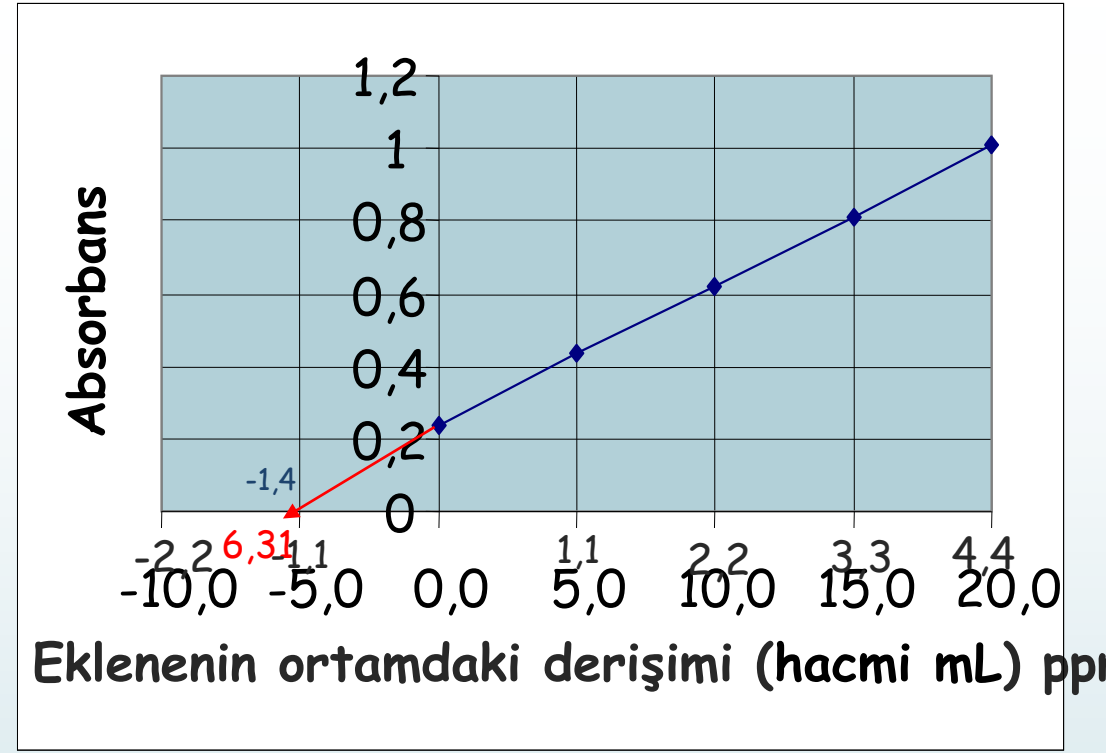
$$S_T = kC_{\text{numune}} + kC_{\text{standart}}$$

$$S_T = 0 \text{ için } -kC_{\text{numune}} = kC_{\text{standart}}$$

$$-C_{\text{numune}} = C_{\text{standart}}$$



➔ **Örnek:** Bir dere suyu numunesinde GB spektroskopisi ile Fe^{+3} tayini yapılmak isteniyor. Numuneden alınan 10 ar mL lik kısımlar 5 adet 50 mL lik ölçülü balona konuyor. 11 ppm Fe^{+3} stok standart çözeltiden sırasıyla 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 ml bu balonlara ilave ediliyor. Sonra her balona SCN^- ilave edilerek kırmızı renkli $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$ kompleksi oluşturuluyor. Bütün balonlar 50 mL ye suyla tamamlanıyor. Çözeltilerin absorbansı GB spektrofotometrede ölçülüyor. Aşağıdaki değerler elde ediliyor. Su numunesindeki Fe^{+3} derişimi nedir.



Grafikten okunan değer 1,4 ppm seyrelmeyi hesaba katınca,

$$1,4 \times 50 / 10 = 7 \text{ ppm (numunedeki derişim)}$$

Grafikten okunan değer hacim cinsinden 6,31 mL,

$$(V_s)_o \cdot C_s = V_x \cdot C_x \quad C_x = 6,31 \cdot 11 / 10 = 6,94 \text{ ppm (numunedeki derişim)}$$

3-İç Standart Ekleme Yöntemi

İç standart bir analizde belirli miktarda numuneye, tanık çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına eklenen maddedir. Alternatif olarak iç standart; numune ve standart çözelti lerde derişimleri daha büyük ve bütün durumlarda aynı olduğu bilinen ana bileşen olabilir. Bu durumda kalibrasyon grafiği analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı olarak grafiğe geçirilir. Yatay eksen yine analitin bilinen derişimini gösterir. Bu oran kullanılarak analit derişimi belirlenir.

İç standart uygun seçilmişse, sistematik hatalar giderilebilir. İç standart olarak genelde çok az rastlanan ve numunede bulunmadığı bilinen maddeler seçilir. Analit ile aynı yerde sinyal vermemelidir. Ancak kimyasal özellikleriyle analite benzemelidir.

Örnek olarak kanda sodyum ve potasyum tayinlerinde lityum iyi bir iç standarttır. Çünkü kimyasal davranışı sodyum ve potasyuma benzemekle beraber kanda bulunmaz.

Aşağıda 1 grafikten 4 ppm bulunan bilinmeyen Na derişimi 2 grafikten 3,3 ppm bulunur. $\%Hata = \frac{(4-3,3)}{3,3} \times 100 = \%21$

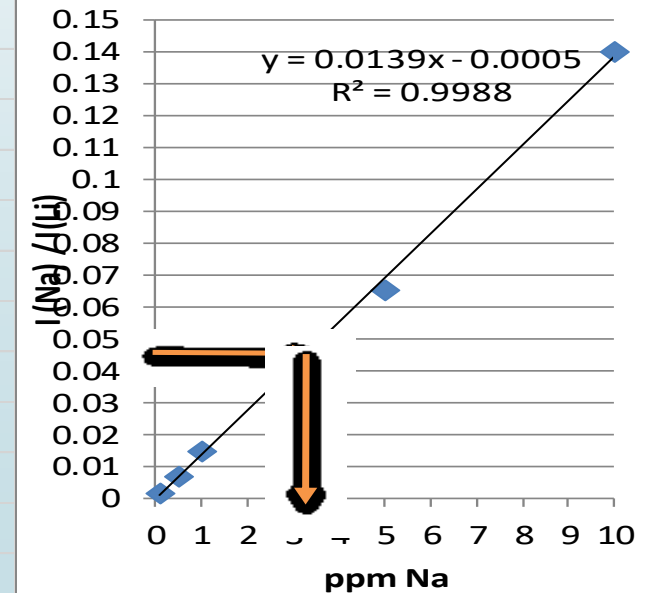
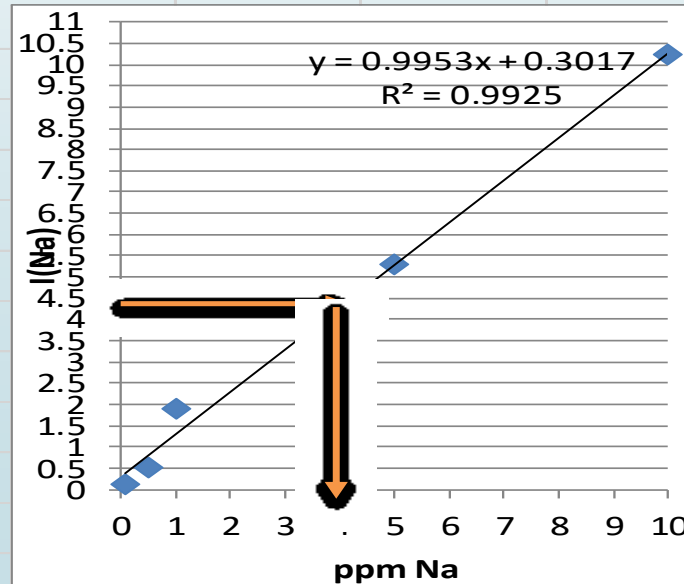
Alev Spektrometri ile iç standart ekleme ile Na tayini

ppm Na	I (Na)	I (Li)	I(Na)/I(Li)
0.1	0.11	86	0.00128
0.5	0.52	80	0.0065
1	1.9	128	0.0148
5	5.3	81	0.0654
10	10.2	73	0.1397

Standartlara ve bilinmeyene

1000 ppm Li eklenmiştir.

Bilinmeye	4.4	95	0.04632
-----------	-----	----	---------



Çözeltiler ve Çözelti Derişimleri

40

Karışım tanımlanırken, homojen ve heterojen karışım olarak iki alt sınıfa ayrılır. Homojen karışımlar, çözelti olarak isimlendirilir. Çözeltinin, çözücü (çok olanı) ve çözünen (az olanı) olmak üzere iki bileşeni vardır. Aynı çözücüde birden fazla çözünen bulunabilir.

Çözeltiler, çözünen miktarına göre ise aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

Doymuş çözelti, bir çözücüde belirli bir sıcaklıkta en fazla miktarda çözünen madde içeren bir çözeltidir. **Doymamış çözelti ise**, çözebilme kapasitesinden daha az çözünen içerir.

Aşırı doymuş çözelti, doymuş bir çözeltide var olması gerekenden daha fazla çözünen madde ihtiva etmektedir.

Çözeltiler, çözücü ve çözünenin fiziksel haline göre çizelgedeki gibi sınıflandırılır.

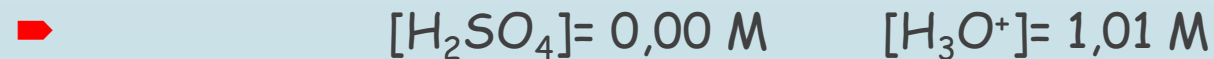
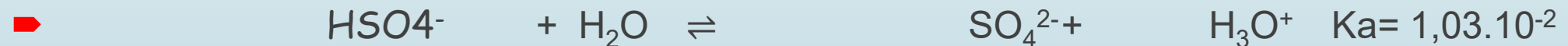
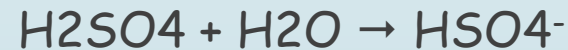
Çözelti Türleri

Bileşen 1	Bileşen 2	Çözeltinin Son Hali	Örnekler
Gaz	Gaz	Gaz	Hava
Gaz	Sıvı	Sıvı	Maden suyu (suda CO_2)
Gaz	Katı	Katı	Palladyum da H_2 gazı
Sıvı	Sıvı	Sıvı	Suda etanol
Katı	Sıvı	Sıvı	Suda NaCl
Katı	Katı	Katı	Pirinç (Cu/Zn), lehim (Sn/Pb)

Çözelti Derişim Birimleri

41

- Çözeltide Çözünen madde miktarını belirtirken, Molarite, molalite, mol kesri, Yüzde derişim, ppm, ppb derişim, gibi derişim birimleri kullanılır.
- Molar Derişim, C : 1 L çözeltide bulunan (1 L çözücüde çözünen değil) kimyasal maddenin mol sayısıdır. Molarite (M) olarak ifade edilir. Aynı zamanda 1 mL çözeltide bulunan milimol cinsinden madde miktarı da, Molariteyi gösterir.
- $C_x = \frac{\text{çözünenin mol sayısı}}{\text{çözeltinin hacmi(L)}}$ veya $C_x = \frac{\text{çözünenin milimol sayısı}}{\text{çözeltinin hacmi (mL)}}$
- Analitik Derişim : 1 L çözeltideki, çözünenin toplam mol sayısıdır. C_x ile ifade edilir
- Denge Derişimi : Çözeltide belirli bir türün denge halinde bulunan molar derişimini ifade eder. Genelde molarite birimiyle verilir. $[X]$ ile ifade edilir.
- Örnek : Analitik derişimi 1 M olan H_2SO_4 çözeltisi için çözeltide meydana gelen türlerin denge derişimlerini bulun.



Örnek: 285 mg triklorasetik asit Cl_3CCOOH (163,4 g/mol) içeren 10,0 mL lik bir sulu çözeltide türlerin analitik ve denge derişimlerini molar derişim olarak hesaplayınız. (Triklorasetik asit, su içerisinde % 73 oranında iyonlaşır). Zayıf asitler genelde HA ile ifade edilir.

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mg HA} \quad 1 \text{ g HA ise} \\ 285 \text{ mg HA} \quad x \text{ g HA dır.} \end{array}$$

$$x = 0,285 \text{ g HA}$$

$$\begin{array}{l} 163,4 \text{ g HA} \quad 1 \text{ mol ise} \\ 0,285 \text{ g HA} \quad x \text{ mol dır.} \end{array}$$

$$x = 0,001744 \text{ mol HA}$$

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \quad 1 \text{ L ise} \\ 10 \text{ mL} \quad x \text{ L dir.} \end{array}$$

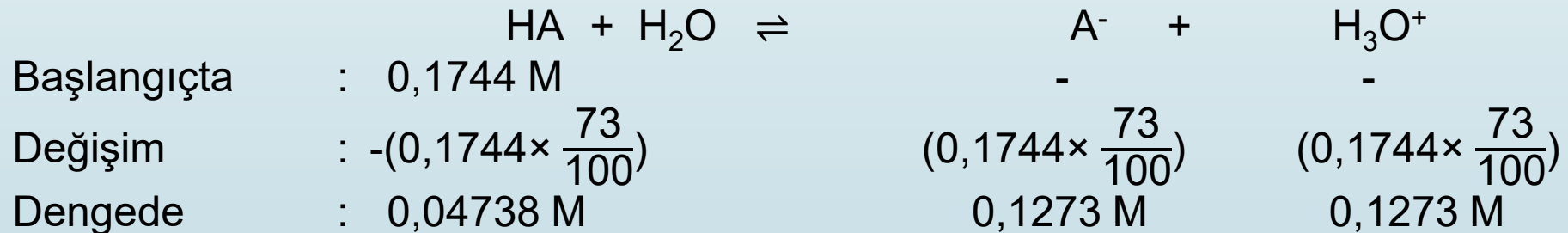
$$x = 0,01 \text{ L}$$

$$\begin{array}{l} 0,01 \text{ L de} \quad 0,001744 \text{ mol HA varsa} \\ 1 \text{ L de} \quad x \text{ Vardır} \end{array}$$

$$x = 0,1744 \text{ mol}$$

$$C_{\text{HA}} = 0,1744 \text{ M}$$

Analitik derişim



$$[\text{HA}] = 0,04738, [\text{A}^-] = 0,1273, [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1273 \text{ M}$$

$$K_a = 0,1273 \cdot 0,1273 / 0,04738 = 0,342$$

Molalite (m):

1 kg çözücüde çözünen maddenin mol sayısı olarak tanımlanır.

Örnek:

198 g su içerisinde 24,4 g sülfürik asit içeren bir sülfürik asit çözeltisinin molalitesini hesaplayınız. Sülfürik asitin mol kütlesi 98,09'dır.

$$m = \frac{\text{çözünenin molü}}{\text{çözücünün kütlesi(kg)}}$$

Önce, asitin mol kütlesini çevirme faktörü olarak alalım ve 24,4 g sülfürik asitin mol sayısını bulalım.

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{SO}_4\text{'ün molü} &= 24,4 \text{ g-H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,09 \text{ g-H}_2\text{SO}_4} \\ &= 0,249 \text{ mol H}_2\text{SO}_4\end{aligned}$$

Suyun kütlesi 198 g veya 0,198 kg'dır. Dolayısıyla çözeltinin molalitesi:

$$\begin{aligned}m &= \frac{0,249 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0,198 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 1,26 m\end{aligned}$$

Mol Kesri :

Bir çözeltideki bileşenlerden birinin mol sayısının toplam mol sayısına oranıdır.

Yukarıdaki Örnekteki 198 g suda 24,4 g H_2SO_4 içeren çözeltide H_2SO_4 'nin mol kesrini bulunuz.

$$X = \frac{\text{Çözünenin mol sayısı}}{\text{Toplam mol sayısı}}$$

$$X_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}} = \frac{24,4/98,09}{\frac{24,4}{98,09} + \frac{198}{18}} = 0,022 \quad , \quad X_{H_2O} = 1 - 0,022 = 0,978$$

Yüzde Derişim

1. **Kütlece yüzde**, (% m/m): 100 g çözeltide çözünenin kütesini ifade eder.

➤ Kütlece % (m/m) = $\frac{\text{çözünenin kütesi}}{\text{çözeltinin kütesi}} \times 100$

➤ **Örnek** : kütlece % 70 lik HNO_3 piyasada yaygın biçimde bulunur. Bu çözeltinin 100 g ında, 70 g HNO_3 bulunur.

2. **Hacimce yüzde**, (% v/v) : 100 mL çözeltide çözünenin hacmini ifade eder.

➤ % v/v = $\frac{\text{çözünenin hacmi}}{\text{çözeltinin hacmi}} \times 100$

➤ **Örnek** : Hacimce yüzde genelde saf bir sıvının başka bir sıvı ile seyreltildiği çözeltiler için kullanılır.

➤ % 5 lik (v/v) sulu metanol çözeltisi , 5mL metanolün, suyla 100 mL ye tamamlanması yoluyla hazırlanır.

3. **Kütle/Hacimce yüzde**, (%m/V) :100 mL çözeltide çözünenin kütesini ifade eder.

➤ % m/v = $\frac{\text{çözünenin kütesi}}{\text{çözeltinin hacmi}} \times 100$

➤ **Örnek** : : kütle/ hacimce yüzde ise genellikle katı maddelerin seyreltik sulu çözeltilerin derişimlerini ifade etmede kullanılırlar.

➤ % 5 lik (m/v) sulu gümüş nitrat çözeltisi, 5 g AgNO_3 ün, suyla hacmi 100 ml olacak şekilde, suda çözünmesiyle hazırlanır.

46 ppm, ppb derişimler

Milyonda kısım ve Milyarda kısım : Çok seyreltik çözeltilerin derişimlerinin ifade edilmesinde kullanılırlar.

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Çözünenin kütlesi}}{\text{Çözeltilerin kütlesi}} \times 10^6$$

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Çözünenin hacmi}}{\text{Çözeltilerin hacmi}} \times 10^6$$

$$C_{\text{ppb}} = \frac{\text{Çözünenin kütlesi}}{\text{Çözeltilerin kütlesi}} \times 10^9$$

$$C_{\text{ppb}} = \frac{\text{Çözünenin hacmi}}{\text{Çözeltilerin hacmi}} \times 10^9$$

Hem **ppm** hem de **ppb** birimleri sadece sulu çözeltiler için değil, diğer sıvılardan hazırlanan çözeltiler için, bir gazın başka bir gaz içindeki miktarının ifadesi (*gaz-gaz, sıvı-gaz çözeltileri*) ve katıların birbirileri içerisinde çözünmesiyle oluşturdukları alaşımlar için de kullanılmaktadır.

Sulu çözeltiler söz konusu olduğunda, yeterince seyreltik olduğunda; $d = 1 \text{ g/mL}$ ise

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Çözünenin kütlesi, mg}}{\text{Çözeltilerin kütlesi, L}}$$

seyreltik sulu çözeltilerde

ppm_m yerine mg/L birimi

kullanılabilir.

Örnek: 10,00 mL etil alkol, C_2H_5OH , ($d=0,789$ g/mL), suda çözülüyor ve hacmi 100,0 mL ye tamamlanarak yoğunluğu 0,982 g/mL olan bir etil alkol-su çözeltisi hazırlanıyor.

Bu çözeltideki etil alkolün;

- a) Hacimce yüzdesi
- b) Kütlece yüzdesi
- c) Kütle/hacim yüzdesi
- d) ppm(m) değeri
- e) Mol kesri
- f) Molar derişimi nedir?

a) Etanolün hacimce yüzdesi

$$\begin{aligned} \text{b) } \%(v/v) &= (10 \text{ mL etanol} / 100 \text{ mL çözelti}) \times 100 \\ &= \% 10 \end{aligned}$$

b) Etanolün kütlece yüzdesi

$$\begin{aligned} \text{etanolün kütlesi} &= 10 \text{ mL etanol} \times (0,789 \text{ g} / 1,0 \text{ mL}) \\ &= 7,89 \text{ g etanol} \end{aligned}$$

$$\text{Çözeltinin kütlesi} = 100 \text{ mL çözelti} \times (0,982 \text{ g} / 1,0 \text{ mL}) = 98,2 \text{ g çözelti}$$

$$\text{Etil alkolün kütlesi} = 10 \text{ mL etil alkol} \times (0,789 \text{ g/mL}) = 7,89 \text{ g etil alkol}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ etanol (kütle)} &= (7,89 \text{ g etanol} / 98,2 \text{ g çözelti}) \times 100 \\ &= \% 8,03 \end{aligned}$$

c) Etanolün kütle/hacim yüzdesi

48

$$\%(m/V) = (7,89 \text{ g etanol} / 100 \text{ mL çözelti}) \times 100 = \% 7,8$$

d) ppm(m) derişimi

$$\text{ppm(m)} = (7,89 \text{ g etanol} / 98,2 \text{ g çözelti}) \times 10^6 = 8,03 \cdot 10^4 \text{ ppm}$$

e) Etanolün mol kesri

(b) de bulunan etanolün kütlelerini mol 'e dönüştürürsek,

$$\text{mol Etanol} = 7,89 \text{ g etanol} (1 \text{ mol etanol} / 46 \text{ g etanol}) = 0,171 \text{ mol etanol}$$

100 mL çözeltide bulunan suyun kütlelerini hesaplırsak,

$$98,2 \text{ g çözelti} - 7,89 \text{ g etanol} = 90,3 \text{ g su}$$

$$? \text{ mol su} = 90,3 \text{ g H}_2\text{O} (1 \text{ mol H}_2\text{O} / 18 \text{ g H}_2\text{O}) = 5,01 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$X_{\text{etanol}} = 0,171 \text{ mol etanol} / (0,171 \text{ etanol} + 5,01 \text{ mol su})$$

$$X_{\text{etanol}} = 0,0330 \quad X_{\text{su}} = 0,967$$

f) Etanolün molar derişimi

(d) de bulunan etanol miktarını çözelti hacmine bölersek

$$100 \text{ mL} = 0,100 \text{ L}$$

$$M = (0,171 \text{ mol etanol} / 0,100 \text{ L}) = 1,71 \text{ M etanol}$$

Çözelti Hazırlama

49 1-: $K_2Cr_2O_7$ katısından 10 mL; 2, 4, 6, 8, ppm K standart çözeltileri nasıl hazırlanır.

*2ppm lik 10 mL K çözeltisi hazırlamak için ; seyreltik sulu (d=1)çözeltide ppm=mg/L alınır.

$$= \frac{2mgK}{L} \times \frac{1g}{1000mg} \times 0,01L \times \frac{294gK_2Cr_2O_7}{78g K} = 7,5 \times 10^{-5}g K_2Cr_2O_7$$

kütle analitik teraziyle tartılamayacağı için , stok çözelti hazırlanmalı.

*100ppm lik, 100 ml **stok çözelti** hazırlanırsa;

$$100 \frac{mg}{L} \times \frac{1gK}{1000mg K} \times 0,1L \times \frac{294gK_2Cr_2O_7}{78g K} = 3,75 \times 10^{-2}g K_2Cr_2O_7$$

$3,75 \times 10^{-2} g K_2Cr_2O_7$ alınır ve 100 mL ye tamamlanır.

100 mg/L stok çözeltiden seyrelterek 2,4,6,8 ppm'lik (mg/L)k 10'ar mL çözelti hazırlanır.

$$100 mg/L \times V_1 = 2mg/L \times 10mL$$

$V_1 = 0,2 mL$ $V_2 = 0,4 mL$ $V_3 = 0,6 mL$, $V_4 = 0,8 mL$ alınıp 10 ml ye tamamlanır.

Örnek: Yoğunluğu 1,18 g/mL olan (kütlece) % 37 lik derişik HCl (36,5 g/mol) çözeltisinden, 100 mL; 6,0 M HCl çözeltisi nasıl hazırlanır ?

50

Derişik HCl nin kaç molar olduğunu bulabiliriz.

Yoğunluktan: 1 mL çözelti 1,18 g
1000 mL çözelti ise 1180 g olduğunu buluruz.

Kütlece yüzdeden: 100 g çözeltinin 37 gramı HCl mL
1180 g çözeltinin x g 'ı HCl dir.
x=436,6 g'ı HCl dir.

6,0 M 100 mL HCl hazırlanması isteniyor.

36,5 g HCl 1 mol ise
436,6 g HCl x mol dür.
X=11,96 mol

Bu kadar mol 1000mL çözelti içinde olduğundan
=11,96 mol/L (M) HCl

1000 mL de 6,0 mol HCl varsa
100 mL içinde ? Mol HCl olmalıdır.
0,6 mol HCl

Derişik çözeltiden 0,6 mol almamız gerekiyor.

Derişik çözeltinin 1000 mL'sinde 11,96 mol HCl
varsa,
x mL 'sinde 0,6 HCl vardır.

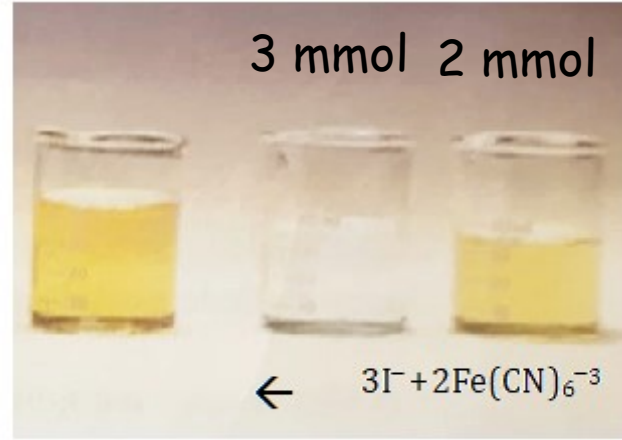
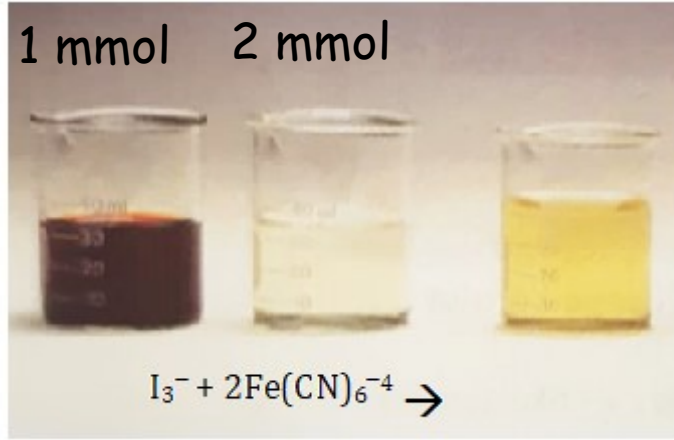
Derişik çözeltiden 50,17 mL HCl çözeltisi alınır ve
suyla 100 mL ye tamamlanır.

$$M1.V1=M2V2 \quad 6M.100mL= 11,96M.V2 \quad V2=50,17$$

Sulu Çözelti dengeleri, denge sistemlerinde sistematik çözüm

51

SULU ÇÖZELTİ DENGELERİ



Bir beherdeki 1 mmol I_3^- ile 2 mmol $Fe(CN)_6^{-4}$ un karıştırılmasıyla elde edilen sarı renkli çözelti ile 3 mmol I^- ün 2 mmol $Fe(CN)_6^{-3}$ ile karıştırılmasıyla elde edilen çözelti aynı renktedir. Her iki taraftan da gidildiğinde aynı noktaya ulaşılmıştır. Hatta 4 reaktifin farklı mol sayılarında çözeltileri karıştırılırsa da yukarıdaki iki çözeltinin karıştırılmasıyla elde edilen çözelti ile aynı renkte olur. Bu da bu tepkenler arasında aşağıdaki dengenin kurulduğunu gösterir. Bu durumda ileri yöndeki tepkime hızı ile geri yöndeki tepkime hızı eşitlenmiştir.

$$I_3^- + 2Fe(CN)_6^{-4} \rightleftharpoons 3I^- + 2Fe(CN)_6^{-3}$$

Yukarıdaki bir dengeye derişim etkisidir. Le Chatelier prensibine göre denge yapılan etkileri (derişim, sıcaklık, basınç vb) yok edecek yöne doğru hareket eder. Dengeye derişimlerin katkısı denge sabitleri ile incelenir. Denge sabitleri sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

$$K = \frac{[I^-]^3 [Fe(CN)_6^{-3}]^2}{[I_3^-] [Fe(CN)_6^{-4}]^2}$$

Yaygın Denge sabitleriDenge Sabitinin Adı
ve Sembolü

Örnek

Denge Sabiti
İfadesi

Dengenin Tipi

Suyun iyonlaşması

İyon çarpımı sabiti, K_{su} $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $K_{su} = [H_3O^+][OH^-]$

Çözünürlük

Çözünürlük çarpımı, $K_{çç}$ $BaSO_4(k) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ $K_{çç} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$

Zayıf asitin iyonlaşması

İyonlaşma sabiti, K_a $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

Kompleks iyon oluşumu

Oluşum sabiti, β_n $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$ $\beta = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$

Yükseltgenme/indirgenme

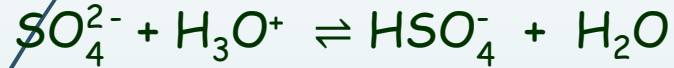
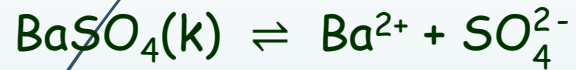
 K_{redoks} $MnO^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ $K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5}$

Dağılma dengesi,

Dağılma sabiti, K_d $I_2(suda) \rightleftharpoons I_2(org)$ $K_d = \frac{[I_2]_{(org)}}{[I_2]_{(suda)}}$

Sulu çözelti dengelerinin Sistematik incelenmesi

53 İrden fazla dengenin bir arada olduğu durumda türlerin miktarlarını hesaplayabilmek için, çalışılan sisteme iştirak eden türlerin sayısı kadar bağımsız eşitlik bulmamız gerekir. Örneğin, baryum sülfatın bir asit çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayalım.



Dengedeki türlerin sayısı beştir: Ba^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_3O^+ ve OH^- .

Bu çözeltide, baryum sülfatın çözünürlüğünü hesaplamak için, bu beş bilinmeyeni içeren beş bağımsız cebirsel eşitlik bulmak ve onları bir arada çözmek gerekir.

Çoklu denge problemlerinin çözümünde üç tip cebirsel eşitlik kullanılır:

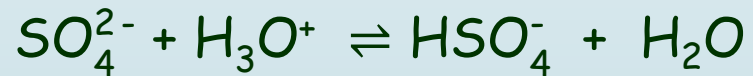
1. Denge sabiti ifadeleri,
2. Kütle denkliği eşitlikleri ve
3. Yük denkliği eşitliği.

Daha önce denge sabiti ifadelerinden daha önce bahsedildi; Kütle ve yük denkliği eşitliklerini inceleyelim.

Kütle denkliği eşitlikleri, bir çözeltideki türlerin denge derişimlerinin birbirleriyle ve çeşitli çözünenlerin analitik derişimleriyle bağlantısını gösteren denklemlerdir. Bunlar, çözeltinin hazırlanması ile ilgili bilgiden ve çözeltide kurulan dengelerden elde edilir.

Örnek: 0,0100 M HCl çözeltisi içindeki BaSO_4 'ın çözünürlük dengesinde kütle denkliği ifadelerini yazınız.

Bu çözeltide aşağıda verilen üç denge ve HCl nin iyonlaşma reaksiyonu gerçekleşmektedir.



Sülfat içeren iki türün tek kaynağı, çözünmüş BaSO_4 olduğundan baryum iyonu derişimi, sülfat içeren türlerin toplam derişimine eşit olmalıdır, ve kütle denkliği ifadesi;

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

Çözeltideki hidronyum iyonları, ya serbest H_3O^+ ya da yukarıdaki ikinci reaksiyona göre, HSO_4^- oluşturmak üzere SO_4^{2-} ile birleşmiş olarak bulunabilir. Bu hidronyum iyonlarının iki kaynağı vardır: HCl ve suyun iyonlaşması. Suyun iyonlaşmasından gelen hidronyum miktarı sudan oluşan OH^- miktarına eşittir. Böylece,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{T}} = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-] = 0,0100 + [\text{OH}^-]$$

İkinci dengede tepkimeye giren H_3O^+ kısmı da HSO_4^- ye dönüş

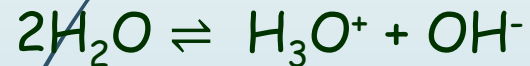
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{T}} = 0,0100 + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-] \text{ olur. Kütle denkliği ifademiz}$$

$$0,0100 = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HSO}_4^-] + [\text{OH}^-] \text{ şeklindedir.}$$



Örnek: 0,010 M NH_3 çözeltisi AgBr ile doyurulduğunda oluşan sistem için kütle denkliği ifadelerini yazınız.

Burada, çözeltideki mevcut dengeler için eşitlikler aşağıdaki gibidir:



Br^- , Ag^+ , ve $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ ve $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 'nin tek kaynağı AgBr 'dür ve başlangıç maddesinde gümüş ve bromür iyonları 1:1 oranında bulunduğundan, kütle denkliği eşitliği şu şekilde yazılır:

$$[\text{Br}] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Amonyak içeren türlerin tek kaynağının 0,010 M NH_3 olduğunu biliyoruz. Böylece,

$$c_{\text{NH}_3} = 0,010 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \text{ yazabiliriz.}$$

Son iki dengeden, her bir NH_4^+ ve her bir H_3O^+ iyonu için bir hidroksit iyonu oluştuğunu görüyoruz. Buradan, kütle denkliği;

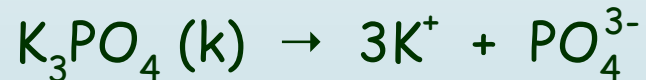
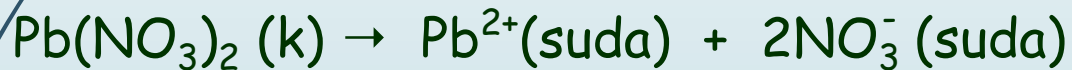
$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ olur.}$$

Yük denklği eşitlikleri

Milyonlarca yüklü iyon içermelerine rağmen, elektrolit çözeltilerin elektriksel olarak nötral olduğunu biliriz. Çözeltiler nötraldir, çünkü bir elektrolit çözeltisindeki pozitif yükün molar derişimi daima negatif yükün molar derişimine eşittir.

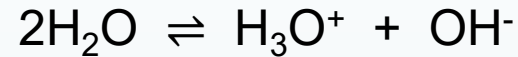
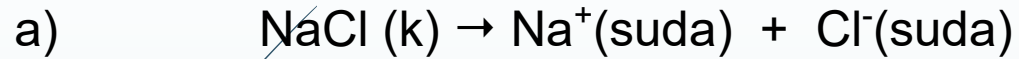
Yani, elektrolit içeren herhangi bir çözelti için şunu yazabiliriz:

pozitif yükün mol/L sayısı = negatif yükün mol/L sayısı

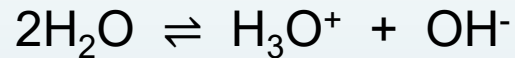
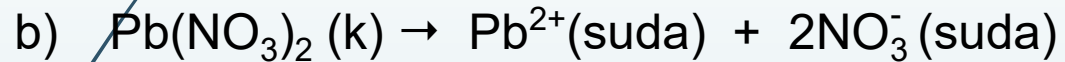


Bu sulu ortamdaki tepkimeler için yük denklği şöyle yazılır:

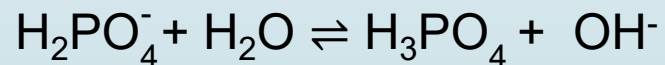
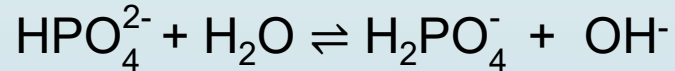
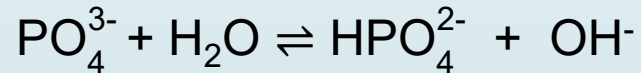
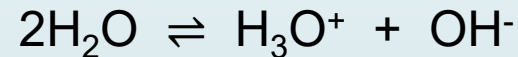
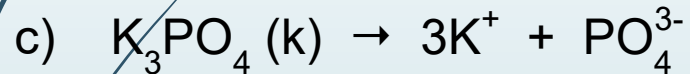
Ortamdaki bütün tepkimeler yazılır, + ve – yüklerin molariteleri eşitlenir.



Yük denklği; $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$



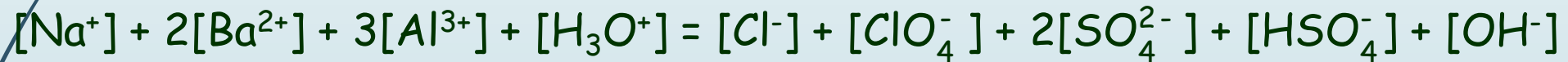
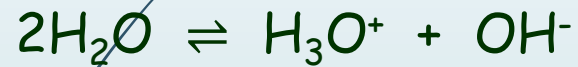
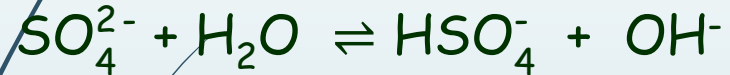
Yük denklği; $2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$



Yük denklği; $[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-]$

Örnek: Sulu NaCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ içeren bir çözelti için yük denkliği eşitliğini yazınız.

Ortamdaki kimyasal eşitlikler;



Çoklu denge problemleri için sistematik çözüm

1. Denkleştirilmiş kimyasal eşitlikleri yazınız

2. Her bilinmeyi bir eşitlikle tanımlayınız

3. Denge sabiti ifadelerini yazınız

4. Kütle denklığı ifadelerini yazınız

5. Yük denklığı ifadesini yazınız

6. Eşitlikleri ve bilinmeyenleri belirleyip sayılarını konsolastırınız

7. Uygun yaklaşım yapınız

8. Bilinmeyenle eşitlikleri çözünüz

9. Yaklaştırmalar geçerli mi?

Evet

Hayır

Çözüm mümkün değil

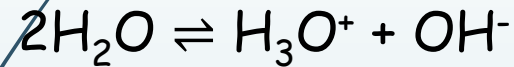
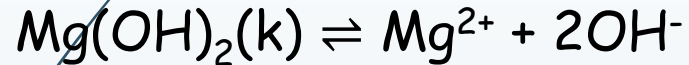
Yeniden deneyiniz

Hayır

Problem çözüldü

ÖRNEK $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin sudaki Molar çözünürlüğünü sistematik yöntemle hesaplayınız.

Adım 1. Var olan dengeleri yazınız,



Adım 2. Bilinmeyi Tanımlayınız.

Bilinmeyen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin çözünürlüğü = $[\text{Mg}^{2+}]$

Adım 3. Bütün Denge Sabiti İfadelerini Yazınız

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Adım 4. Kütle Denkliği İfadelerini Yazınız.

$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Adım 5.Yük Denkliği İfadesini Yazınız

$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Bu eşitliğin, kütle denkliği ile aynı olduğuna dikkat ediniz. Genellikle, bir kütle denkliği eşitliği yük denkliği eşitliği ile aynıdır.

Adım 6. Bağımsız Eşitlikleri ve Bilinmeyenleri Sayınız

Üç bilinmeyenimiz ($[Mg^{2+}]$, $[OH^-]$ ve $[H_3O^+]$) var, Üç bağımsız cebirsel eşitlik elde edildi. Bu nedenle, problem tam olarak çözülebilir.

Adım 7. Yaklaştırmaları Yapınız

Sadece Kütle denkliğinde yaklaştırma yapabiliriz. $Mg(OH)_2$ 'nin çözünürlük çarpımı sabiti bağıl olarak büyük olduğundan, çözelti biraz baziktir. Bu yüzden, $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ olduğunu kabul etmek akla yatkındır. Böylece, Eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilebilir:

$$[OH^-] = 2 [Mg^{2+}] + \cancel{[H_3O^+]}$$

$$2[Mg^{2+}] = [OH^-]$$

Adım 8. Eşitlikleri Çözünüz

$$[\text{Mg}^{2+}] (2[\text{Mg}^{2+}])^2 = 7,1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}]^3 = (7,1 \times 10^{-12} / 4) = 1,78 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \text{çözünürlük} = (1,78 \times 10^{-12})^{1/3} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ veya } 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Adım 9. Varsayımları Kontrol Ediniz

$[\text{Mg}^{2+}]$ için bulunan bu geçici değer Eşitlik de yerine konulursa:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 1,21 \times 10^{-4} = 2,42 \times 10^{-4} \text{ M ve Eşitlik 11-6'dan}$$

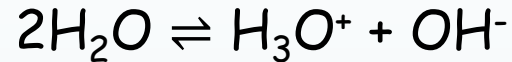
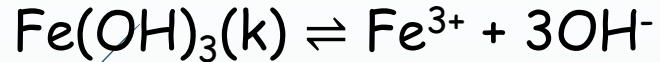
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,42 \times 10^{-4}} \\ &= 4,1 \times 10^{-11} \text{ M} \end{aligned} \quad [\text{OH}^-] = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

elde edilir. $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ kabulümüz kesinlikle geçerlidir.

ÖRNEK: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in sudaki çözünürlüğünü sistematik yaklaşımı kullanarak hesaplayınız.

64

Adım 1. Var Olan Dengeler Yazınız



Adım 2. Bilinmeyeni tanımlayınız.

Çözünürlük: $[\text{Fe}^{3+}]$

Adım 3. Bütün Denge Sabiti İfadelerini Yazınız

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Adım 4 ve 5. Kütle Denkliği ve Yük Denkliği Eşitliklerini Yazınız.

Çözünürlük hesaplamalarında Kütle Denkliği = Yük Denkliği

$$[\text{OH}^-] = 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Adım 6. Bağımsız Eşitlikleri ve Bilinmeyenleri Sayınız.

Üç bilinmeyeni hesaplamak için yeterli eşitliğimizin olduğunu görüyoruz.

Adım 7. Yaklaştırmaları Yapınız

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 3[\text{Fe}^{3+}] \text{ kabul edelim: (ortam bazik)}$$

$$3[\text{Fe}^{3+}] = [\text{OH}^-]$$

Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Adım 8. Eşitlikleri Çözünüz

65

$[\text{OH}^-] = 3[\text{Fe}^{3+}]$ eşitliği, çözünürlük çarpımı eşitliğinde yerine konursa;

$$[\text{Fe}^{3+}](3[\text{Fe}^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{2 \times 10^{-39}}{27}} = 9 \times 10^{-11}$$

$$\text{çözünürlük} = 9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Adım 9. Varsayımları Kontrol Ediniz

Adım 7'de yapılan kabullerden, geçici bir $[\text{OH}^-]$ değeri hesaplayabiliriz: Böylece,

$$[\text{OH}^-] = 3[\text{Fe}^{3+}] = 3 \times (9 \times 10^{-11}) = 3 \times 10^{-10} \text{ M. elde edilir.}$$

Bu $[\text{OH}^-]$ değerini, geçici $[\text{H}_3\text{O}^+]$ değerini hesaplamak için kullanalım:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{su}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ancak, $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ değeri, geçici değerimiz olan $[\text{Fe}^{3+}]$ değerinden daha büyüktür.

Bu durum, kabulümüzün geçersiz olduğu gösterir. Varsayımımızı tekrar kontrol etmeliyiz.

$3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ olduğunu kabul edelim.

Şimdi, kütle denkliği ifadesi, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ hâline gelir. Bu eşitlik K_{su} ifadesinde yerine konur: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$

Bu değer, çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konursa,

$$K_{çç} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1,00 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18}$$

elde edilir. Bu durumda, $3[\text{Fe}^{3+}] \ll [\text{OH}^-]$ veya $3 \times (2 \times 10^{-18}) \ll 10^{-7}$ olduğunu kabul etmiştik. Bu kabul geçerlidir.

Ve

çözünürlük = 2×10^{-18} M yazabiliriz. Geçersiz kabulün çok büyük hata oluşturduğuna dikkat ediniz.

pH'nın Çözünürlüğe Etkisi

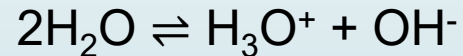
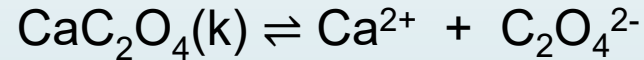
A. pH Sabit ve Biliniyorsa Çözünürlük Hesaplamaları

67

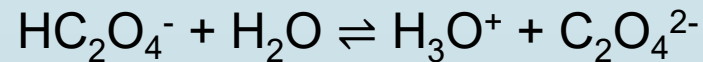
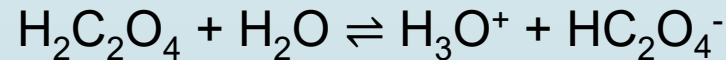
Tamponlanmış çözeltide sistematik hesaplamalar, pH:4 de kalsiyum oksalatın çözünürlüğü ile açıklanmıştır.

ÖRNEK: pH değerinin 4,00'e eşit ve sabit olması için tamponlanan bir çözeltide, kalsiyum oksalatın molar çözünürlüğünü hesaplayınız

Adım 1. Var olan Dengeleri Yazınız



Oksalat iyonları, HC_2O_4 ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vermek üzere su ile reaksiyona girer. Böylece, bu çözeltide oluşacak diğer üç denge şöyle yazılır:



Adım 2. Bilinmeyeni tanımlayınız

$$\text{Çözünürlük} = [\text{Ca}^{2+}]$$

Adım 3. Bütün Denge Sabiti İfadeleri Yazınız

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_{\zeta\zeta} = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$K_{a1} = 5,60 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$K_{a2} = 5,42 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

$$K_{su} = 1,0 \times 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$$

Adım 4. Kütle Denkliği İfadelerini Yazınız

Ca^{2+} ve üç oksalat türünün tek kaynağı CaC_2O_4 olduğundan, şunu yazabiliriz:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = \text{çözünürlük}$$

Ayrıca problemde pH 'nın 4,00 olduğu ifade edildiğinden:

$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-4} \text{ ve } [OH^-] = K_{su}/[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-10}$$

Adım 5. Yük Denkliği İfadesini Yazınız

pH'yı 4,00'da sabit tutmak için bir tampon gereklidir. Tampon, bir zayıf asit (HA) ve onun konjuge bazını, (A^-) içerir. Bununla beraber, bu türlerin ne olduğu ve onların derişimleri belirlenmemiştir ve bu yüzden bir yük denkliği yazmak için yeterli bilgiye sahip değiliz.

Adım 6. Bağımsız Eşitlikleri ve Bilinmeyenleri Sayınız.

Dört bilinmeyenimiz ($[Ca^{2+}]$, $[C_2O_4^-]$, $[HC_2O_4^-]$ ve $[H_2C_2O_4]$) ve aynı zamanda da dört bağımsız cebirsel eşitliğimiz vardır. Bu nedenle, tam çözüm mümkündür ve problem artık bir cebir problemi olmuştur.

Asitler, Bazlar ve Nötralleşme titrasyonları

- Arrhenius tanımına göre, suda iyonlaştığında; H^+ iyonu veren maddeler asit, OH^- iyonu veren maddeler ise bazdır.
- Bronsted ve Lowry ; H^+ iyonu veren maddeleri asit, H^+ iyonu alan maddelerin baz olduğunu ifade etti.
- Lewis (Levis), elektron çifti kabul eden maddelerin asit, elektron çifti sunan maddelerin ise baz olduğu fikrini ortaya attı

Aslında suda oluşan iyonlar yalın hâlde değildir; hepsi su molekülleri ile sarılı durumdadır. Bu gerçeğe işaret etmek için, iyonlaşma olaylarında suda çözünen türün sağına "(suda)" eklenir. H^+ iyonu, su ortamında hiçbir zaman bağımsız hâlde bulunamaz; bir su molekülüne tutunarak H_3O^+ (hidronyum) iyonu oluşturur. Ancak gösterim kolaylığı için tepkime denklemlerinde kimi zaman

H_3O^+ yerine H^+ kullanılabilir ve H^+ gösterilen her yerde H_3O^+ kastedildiği unutulmamalıdır.

Bazı bazlar sulu çözeltide OH^- (hidroksit) iyonunu kendi yapısından verirken bazıları da sudan açığa çıkarabilir:



Kimyasal denklemlerde fiziksel hali ve su ortamındaki durumu gösteren (k) , (s), (g) ve (suda) işaretleri maddelerin formülleri kadar önemli gösterimlerdir. Bu işaretler gerekli olduğu her durumda kullanılmalıdır. Ancak tepkimedeki maddelerin fiziksel hallerine değil değişime vurgu yapılıyorsa, bu işaretleri kullanmadan da tepkime yazılabilir.

Örneğin CO_2 , SO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 gibi gazlar suda çözündükleri zaman asidik özellik gösterirler. Oluşturdukları asitler de suda iyonlaşarak H^+ oluştururlar. Bu gazların su ile iki basamaklı tepkimeleri aşağıdaki gibi gösterilir.

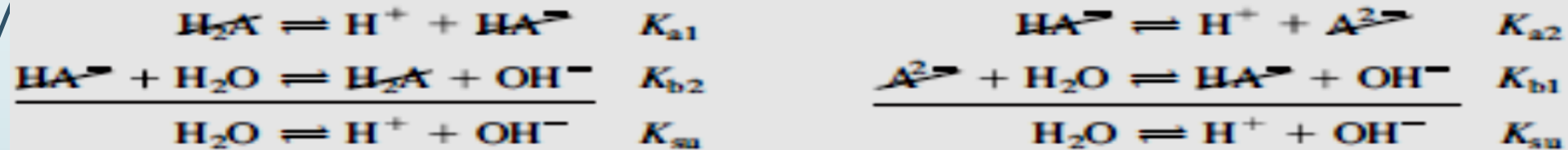
ÖRNEK**Eşlenik Asit için K_a 'nın Bulunması**

Metilamin için $K_b = 4,47 \times 10^{-4}$ tür. Metilamonyum iyonu için K_a 'yı bulunuz.

Çözüm Bir kere daha, $K_a = \frac{K_{su}}{K_b} = 2,2 \times 10^{-11}$

Deneme Sorusu Dimetilamin için $K_b = 5,9 \times 10^{-4}$ tür. Dimetilamonyum iyonu için K_a 'yı bulunuz. (Yanıt: $1,7 \times 10^{-11}$)

İki protonlu bir asit için her iki asidin ve eşlenik bazlarının arasındaki ilişkiyi türetebiliriz:



Sonuç şöyledir:

K_a ve K_b arasındaki genel ilişki:

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_{su} \quad (6-36)$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_{su} \quad (6-37)$$

Asitlerin ve bazların özellikleri

Asitler

1. Sulu çözeltilerinde iyonlaşırlar ve çözeltide elektriği iletirler.
2. Sulu çözeltilerinde H^+ iyonu oluştururlar.
3. Mavi turnusol kâğıdının rengini kırmızıya çevirirler.
4. Bazlarla tepkimeye girerek tuz oluştururlar.
5. Bazı metallerle tepkimelerinde H_2 gazı çıkartırlar.
6. Bulundukları maddelere ekşilik katarlar.
7. Çözeltilerinin pH değerleri 7'den küçüktür.

Bazlar

1. Sulu çözeltilerinde iyonlaşırlar ve çözeltide elektriği iletirler.
2. Sulu çözeltilerinde OH^- iyonu oluştururlar.
3. Kırmızı turnusol kâğıdının rengini maviye çevirirler.
4. Asitlerle tepkimeye girerek tuz oluştururlar.
5. Elde kayganlık hissi uyandırırılar.
6. Bulundukları maddelere acılık katarlar.
7. Çözeltilerinin pH değerleri 7'den büyüktür.

Çözeltilerin asitlik ya da bazlığı, içerdikleri H^+ ve OH^- bağıl miktarlarına göre değişir. Çözeltideki H^+ iyonları arttıkça asitlik artar ve pH düşer. Tersine OH^- iyonları çoğaldıkça bazlık artar; pH yükselir.

Asitlerin ve bazların kuvvetleri

Kuvvetli asitler/bazlar ; bir çözücüde çözüldükleri zaman tamamen iyonlaşırlar. Zayıf asitler/bazlar; bir çözücüde çözüldükleri zaman kısmen iyonlaşırlar. Çözeltide hem iyonlaşmamış asit molekülü hem de onun eşlenik bazı bulunur.

Asit ve bazların kuvvetleri çözüldükleri çözücüye göre belirlenir. Çözücü su ise HClO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 ve H_2SO_4 deki ilk proton tamamen iyonlaşırlar çok kuvvetli asitlerdir. Kuvvetlerinde fark gözlenmez. Bu etkiye çözücünün '**seviyeleme etkisi**' denir. Seviyeleme çözücüsünde, asitler/bazlar tamamen iyonlaştığı için kuvvetleri arasında fark gözlenmez. Farklandırıcı çözücüde, asitler/bazlar farklı derecelerde iyonlaşırlar ve farklı kuvvete sahip olurlar.

Asetik asit çözücü olarak kullanılırsa HClO_4 ve HCl 'nin asitlik kuvvetlerini farklandırır.



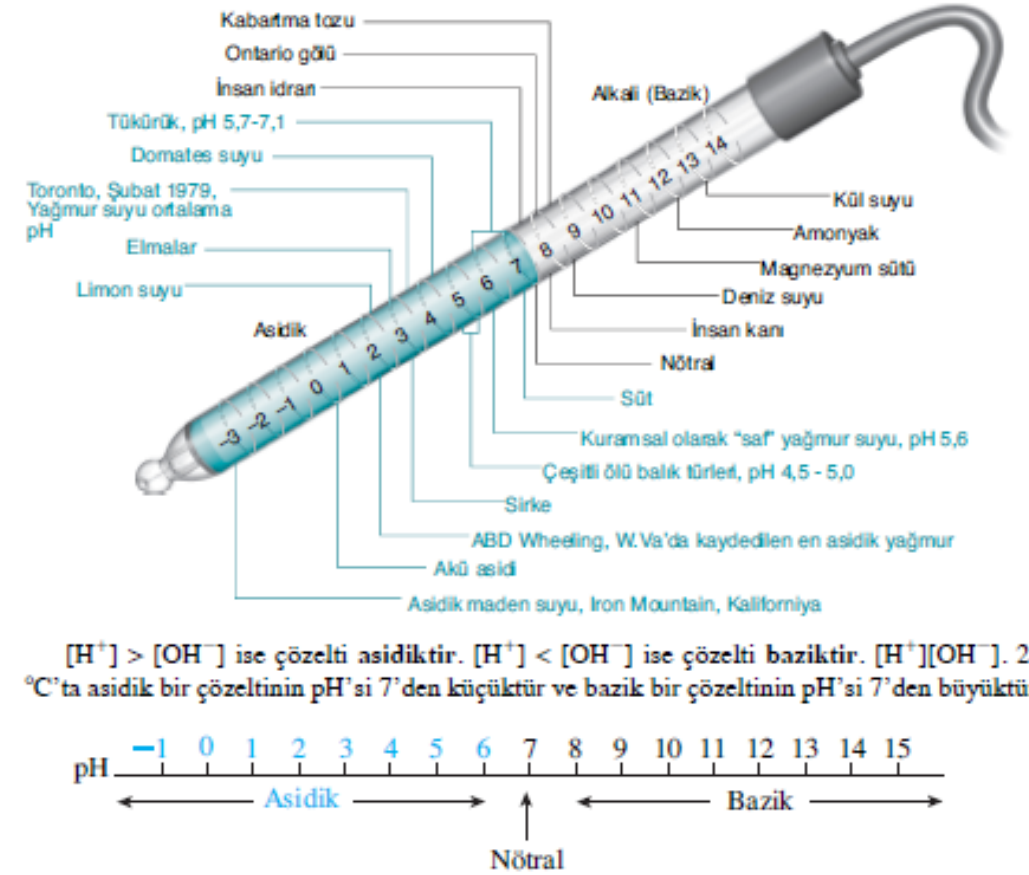
Halbuki suda ikisi kuvvetli asittir. Tamamen iyonlaşır



Asitlik kuvveti artar	HClO_4	Suda tamamen iyonlaşırlar	ClO_4^-
	H_2SO_4		HSO_4^-
	HI		I^-
	HBr		Br^-
	HCl		Cl^-
	HNO_3		NO_3^-
	H_3O^+		H_2O
	HSO_4^-		SO_4^{2-}
	H_3PO_4		H_2PO_4^-
	HF		F^-
	HNO_2		NO_2^-
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$		CH_3CO_2^-
	H_2CO_3		HCO_3^-
	H_2S		HS^-
	NH_4^+		HN_3
	HCN		CN^-
	HCO_3^-		CO_3^{2-}
	H_2O		OH^-
			Bazlık kuvveti artar

Örnek	İçerdiği asit veya baz	pH (yaklaşık)	İndikatör Rengi*
Magnezya sütü	Magnezyum hidroksit	10,6	
Deniz suyu	HCO_3^-	8,0	
Çeşme suyu	HCO_3^-	7,0-8,5	
Süt	Laktik asit	6,5	
Domates suyu	Sitrik, askorbik, oksalik asitler	4,0	
Portakal suyu	Sitrik, askorbik, tartarik asitler	3,5	
Siyah üzüm suyu	Tartarik, malik, ve oksalik asitler		
Kolalı içecekler	Karbonik asit, fosforik asit	2,5	
Mide öz suyu	Hidroklorik asit	1,5 – 2,0	

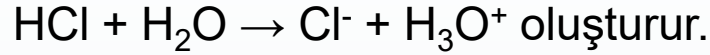
* pH renk değişiminde, evrensel indikatör kağıdı renkleri referans alınmıştır.



$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ise çözelti asidiktir. $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ise çözelti bazıktır. $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. 25 °C'ta asidik bir çözeltinin pH'si 7'den küçüktür ve bazik bir çözeltinin pH'si 7'den büyüktür.

Brønsted-Lowry Tanımına göre: proton veren madde asit, proton alan madde bazdır.

HCl kuvvetli bir asittir. Suda iyonlaştığında;



HCl suda tamamen iyonlaşır. Örneğin 0,10 M HCl iyonlaşırsa

	HCl	+	H ₂ O	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺ oluşturur.
Başlangıçta	: 0,10 M				-		-
Ayrışan/oluşan	:-0,10 M				0,10 M		0,10 M
Kalan	: 0,00 M				0,10 M		0,10 M

pH = -log 0,10 M dan pH =1,0 bulunur.

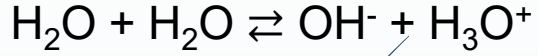
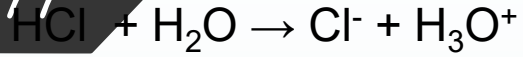
Örneğin 0,10 M NaOH 'ın pH'ını hesaplayalım.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_{\text{su}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ idi. } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{su}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,10} = 1,0 \times 10^{-13} \text{ pH} = -\log 1,0 \times 10^{-13} = 13,0$$

veya pH + pOH =14 den pOH =-log [OH-] =-log 0,10 =1 pH =14 - 1 =13 bulunur.

10⁻⁸ M HCl çözeltisinin pH'ı nedir?

1. İlgili tepkimeler yazılır.



2. Kütle denklği yazılır.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

3. Yük denklği yazılır

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

4. İlgili denge sabitleri yazılır;

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_{\text{su}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,0 \times 10^{-8}$$

K_{su} da yerine konulursa

$$K_{\text{su}} = 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times ([\text{H}_3\text{O}^+] - 1,0 \times 10^{-8})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1,0 \times 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 1,0 \times 10^{-8} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,0 \times 10^{-14} = 0$$

$$X_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \frac{-1,0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(-1,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$$X_1 = 6,98 \times 10^{-7}$$

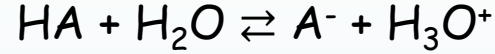
$$X_2 = -9,5 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \times 10^{-7}$$

ise pH=6,98

Zayıf Asit/Baz Dengeleri

78 c_{HA} asidimiz olsun, bu asidin dengedeki türlerinin derişim bulalım. HA aşağıdaki gibi iyonlaşır.



Ortamda suda vardır.



sistematik çözümü uygularsak.

$$[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$$

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \quad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad K_{su} = [OH^-][H_3O^+]$$

Dört bilinmeyen (HA , A^- , OH^- ve H_3O^+) ve dört eşitlik var çözüm mümkündür.

$[A^-] \gg [OH^-]$ diyebiliriz. Bu durumda yük denkliği $[A^-] \approx [H_3O^+]$ yazılabilir. Kütle denkliğinde bir düzenleme yaparsak

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \quad \text{yazılabilir.}$$

$$\text{Bunları } K_a \text{ da yerine koyarsak } K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{c_{HA} - [H_3O^+]} \text{ elde edilir.}$$

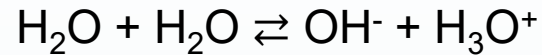
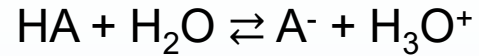
$$\text{Düzenlersek. } [H_3O^+]^2 = K_a c_{HA} - K_a [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0$$

Prof.Dr.Mehmet Sayim KARACAN

[H ₃ O ⁺]'nın, c _{HA} 'dan Nisbeten Küçük Olduğu Varsayımından Kaynaklanan Hata					
K _a	c _{HA}	Varsayım Kullanarak [H ₃ O ⁺]	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	Tam Eşitliği Kullanarak [H ₃ O ⁺]	Yüzde hata
1,00 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻³	3,16 × 10 ⁻³	10 ⁻¹	0,92 × 10 ⁻³	244
	1,00 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻²	10 ⁰	0,62 × 10 ⁻²	61
	1,00 × 10 ⁻¹	3,16 × 10 ⁻²	10 ¹	2,70 × 10 ⁻²	17
1,00 × 10 ⁻⁴	1,00 × 10 ⁻⁴	1,00 × 10 ⁻⁴	10 ⁰	0,62 × 10 ⁻⁴	61
	1,00 × 10 ⁻³	3,16 × 10 ⁻⁴	10 ¹	2,70 × 10 ⁻⁴	17
	1,00 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻³	10 ²	0,95 × 10 ⁻³	5,3
	1,00 × 10 ⁻¹	3,16 × 10 ⁻³	10 ³	3,11 × 10 ⁻³	1,6
1,00 × 10 ⁻⁶	1,00 × 10 ⁻⁵	3,16 × 10 ⁻⁶	10 ¹	2,70 × 10 ⁻⁶	17
	1,00 × 10 ⁻⁴	1,00 × 10 ⁻⁵	10 ²	0,95 × 10 ⁻⁵	5,3
	1,00 × 10 ⁻³	3,16 × 10 ⁻⁵	10 ³	3,11 × 10 ⁻⁵	1,6
	1,00 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻⁴	10 ⁴	9,95 × 10 ⁻⁵	0,5
	1,00 × 10 ⁻¹	1,00 × 10 ⁻⁴	10 ⁵	3,16 × 10 ⁻⁴	0,0

Örnek : K_a sı $1,0 \times 10^{-3}$ olan $0,025 \text{ M}$ HA zayıf asidinin pH'sı kaçtır.



$K_a \gg K_{su}$ olduğundan sudan gelen OH^- ihmal edilebilir.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$
 bilinenler yerine konursa,

$$1,0 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{0,025 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,0 \times 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,0 \times 10^{-3} \cdot 0,025 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,0 \times 10^{-3} [\text{H}_3\text{O}^+] - 2,5 \times 10^{-5} = 0$$

$$X_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-1,0 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1,0 \times 10^{-3})^2 - 4(1)(-2,5 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$X_1 = 4,52 \times 10^{-3}$$

$$X_2 = -5,52 \times 10^{-3}$$

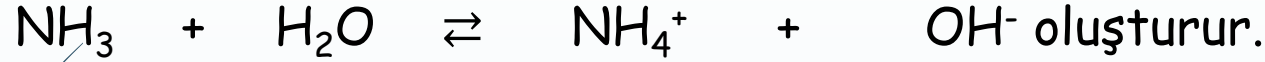
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,52 \times 10^{-3} \quad \text{ise} \quad \text{pH} = 2,34$$

Sudan gelen OH^- ihmal edilmişti.

$$\text{OH}^- = K_{su} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 4,52 \times 10^{-3} = 2,21 \times 10^{-12} \text{ ihmal geçerli.}$$

0,10 M amonyanın pH değerini hesaplayın.

80



Başlangıçta	: 0,10	-	-
Ayrışan/oluşan	: $-\text{[OH}^-]$	$\text{[OH}^-]$	$\text{[OH}^-]$
Kalan	: $0,10 - \text{[OH}^-]$	$\text{[OH}^-]$	$\text{[OH}^-]$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{0,10 - [\text{OH}^-]}$$

$0,10 / 1,76 \times 10^{-5} \gg 100$ $[\text{OH}^-]$ ihmal edilebilir. 2. dereceden denklem çözmemize gerek yok.

$$[\text{OH}^-]^2 = 1,76 \times 10^{-5} \times 0,10 \text{ ise } [\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \times 10^{-6}} = 1,32 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH soruluyordu. } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{su} / [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 1,32 \times 10^{-3} = 7,6 \times 10^{-12} \text{ pH}=11,12$$

TAMPON ÇÖZELTİLER

Bir tampon çözelti, asit veya baz eklendiğinde ya da seyrelme olduğunda pH'daki değişime karşı koyar. **Tampon çözelti**, bir zayıf asit ve onun eşlenik bazının karışımıdır. Kayda değer bir tampon etkinliği için eşlenik asit ve bazın miktarları karşılaştırılabilir (~10 kat içinde) olmalıdır. Zayıf asitler iyonlaştıklarında bir tampon çözelti oluşturmazlar.

Tampon çözelti ,iki yolla hazırlanır.

1. Bir zayıf asit veya veya baz çözeltisine eşlenik tuzunu ilave etmek.
2. Bir zayıf asit veya baz çözeltisine stokiyometrik olarak daha az miktarda kuvvetli asit veya baz eklemek.

Henderson-Hasselbalch Eşitliği

Tamponlar için temel eşitlik, aslında K_a denge ifadesinin yeniden düzenlenmiş bir hâli Henderson-Hasselbalch eşitliğidir.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$\log K_a = \log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$
$$\underbrace{-\log[H^+]}_{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{pK_a} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Bir asit için Henderson-Hasselbalch eşitliği:



$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

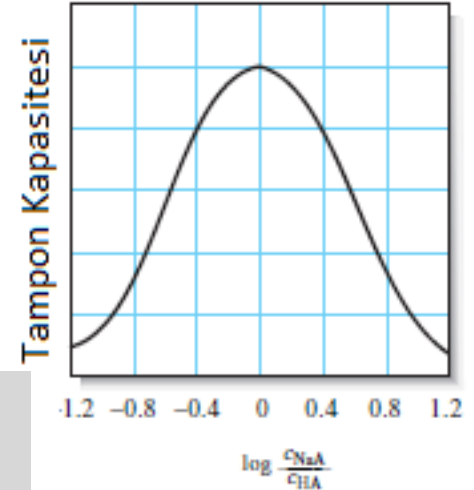
Bir baz için Henderson-Hasselbalch eşitliği:



$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

← pK_a bu aside aittir

Prof.Dr.Mehmet Sayim KAKAÇAN



Ortamdaki zayıf asitle eşlenik bazının veya zayıf bazla eşlenik asidinin tampon görevi görebilmesi için türlerden birinin derişiminin diğerinin 10 katı civarında olması gerekir.

Bu durumda yandaki eşitlik $pH = pK_a \pm \log(10)$ yani $pH = pK_a \pm 1$ olmalıdır. Tampon çözelti hazırlarken Bu duruma uygun K_a sı olan asitler veya bazlar seçilir

Tampon Kapasitesi (β); 1 L Tampon çözeltinin pH'ında 1 birim değişiklik yapabilecek kuvvetli asit veya bazın mol sayısıdır.

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH}$$

KANDAKİ TAMPON

Kanın normal pH'si 7,35-7,45 aralığındadır. Kanın pH'sini kontrol etmek için vücut, başlıca karbonik asit/bikarbonat dengesini kullanır. Çoğu çözülmüş CO_2 yapısında bulunan kandaki bikarbonatın (HCO_3^-) karbonik aside (H_2CO_3) oranı 20/1'dir. HCO_3^- iyonunun derişimi HCO_3^- derişimine göre artarsa kanın pH'si yükselir.

$$pH = pK_{A1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

pH normal aralığın üzerine çıkarsa (alkalidoz; ($pH > 7,35$)) altına düşerse (asidoz; ($pH < 7,35$)) yaşamı tehdit eder. Vücut, kanın pH değerini solunum ve boşaltım başta olmak üzere iki yolla korur. Karbonik asit derişimi solunum ile kontrol edilir. Nefes vererek dengeleyen tampon çözelti olan CO_2 ve HCO_3^- tüketilir. Daha hızlı ve derin nefes alınması tüketilen CO_2 miktarını arttırır. Böylece kandaki H_2CO_3 derişimi azalır ve kanın pH'si yükselir. HCO_3^- derişimi idrardaki boşaltım hızı ile kontrol edilir. Azalan solunum kandaki CO_2 'in derişimini arttırdığından solunum asidozu ($pH < 7,35$) oluşur.

$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

Prof.Dr.Mehmet Sayım KARACAN

$$pH = 6,1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

$$pH = 6,1 + \log \frac{27}{1,35}$$

$$pH = 6,1 + \log 20$$

$$pH = 6,1 + 1,3$$

$$pH = 7,4$$

ÖRNEK

Bir Tampon Çözeltinin Nasıl Hazırlanacağını Hesaplanması

Son hacmi 250 mL ve pH değeri 7,60 olan bir çözelti elde etmek için 10,0 g tris hidroklorüre kaç mililitre 0,500 M NaOH çözeltisi ilâve edilmelidir?

Çözüm Tris hidroklorürün mol sayısı $(10,0 \text{ g}) / (157,596 \text{ g/mol}) = 0,0635 \text{ mol}$ 'dür. Soruyu çözmemize yardımcı olması için bir çizelge oluşturabiliriz:

OH ⁻ ile tepkime:	BH ⁺	+	OH ⁻	→	B
Başlangıç mol sayısı	0,0635		x		—
Son mol sayısı	$0,0635 - x$		—		x

Henderson-Hasselbalch eşitliği pH ve pK_a değerlerini bildiğimiz için x değerini bulmamızı sağlar.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{B'nin mol sayısı}}{\text{BH}^+ \text{nin mol sayısı}}$$

$$7,60 = 8,072 + \log \frac{x}{0,0635 - x}$$

$$-0,472 = \log \frac{x}{0,0635 - x}$$

$$10^{-0,472} = \frac{x}{0,0635 - x} \Rightarrow x = 0,0160 \text{ mol}$$

Bu mol kadar mol NaOH içeren çözeltinin hacmi,

$$\frac{0,0160 \text{ mol}}{0,500 \text{ mol/L}} = 0,0320 \text{ L} = 32,0 \text{ mL'dir.}$$

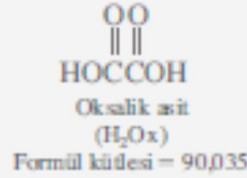
50,0 mL suda 1,00 g potasyum hidrojen ftalat ve 1,20 g disodyum ftalatın çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin pH değerini bulunuz.

Çözüm Monohidrojen ftalat ve ftalat önceki örnekte gösterilmişti. Formül kütleler KHP = $C_8H_5O_4K = 204,211$ ve $Na_2P = C_8H_4O_4Na_2 = 210,094$ 'tür. $[HP^-]$ ve $[P^{2-}]$ 'yi biliyoruz, yani, pH değerini bulmak için pK_2 Henderson-Hasselbalch dengesini kullanabiliriz:

$$pH = pK_2 + \log \frac{[P^{2-}]}{[HP^-]} = 5,408 + \log \frac{(1,20 \text{ g})/(210,094 \text{ g/mol})}{(1,00 \text{ g})/(204,221 \text{ g/mol})} = 5,47$$

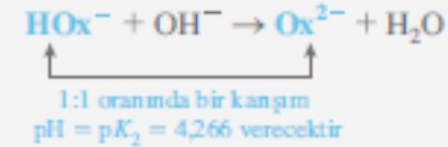
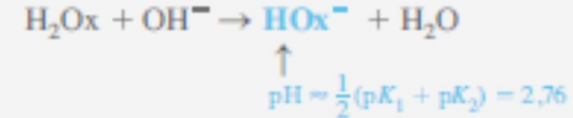
ÖRNEK İki Protonlu Bir Sistemle Bir Tamponun Hazırlanması

3,38 g oksalik aside 0,800 M KOH'ten kaç mililitre eklenmeli ki 500 mL'ye seyreltince pH değeri 4,40 olsun?



$$\begin{array}{l} pK_1 = 1,250 \\ pK_2 = 4,266 \end{array}$$

Çözüm İstenen pH değeri yukarıdaki pK_2 'dir. 1:1 mol oranındaki $\text{HOx}^- : \text{Ox}^{2-}$ değerinin $pH = pK_2 = 4,266$ vereceğini biliyoruz. Eğer pH değeri 4,40 olacak ise, var olan HOx^- den daha çok Ox^{2-} olmalıdır. Bütün H_2Ox 'in HOx^- ye çevrilmesi için yeteri kadar baz ve ilâveten doğru miktarda HOx^- yi Ox^{2-} ye dönüştürmeye yetecek kadar baz ilave etmeliyiz.



3,38 g H_2Ox , 0,0375₄ mol'dür. Bu kadar H_2Ox 'i HOx^- 'ye dönüştürmek üzere tepkimeye girecek 0,800 M KOH $(0,0375_4 \text{ mol})/(0,800 \text{ M}) = 46,93 \text{ mL}$ 'dir.

pH değerini 4,40 yapmak için daha fazla OH^- gereklidir:

	HOx^-	+	OH^-	→	Ox^{2-}
Başlangıç mol sayısı	0,0375 ₄		x		—
Son mol sayısı	0,0375 ₄ - x		—		x

$$pH = pK_2 + \log \frac{[\text{Ox}^{2-}]}{[\text{HOx}^-]}$$

$$4,40 = 4,266 + \log \frac{x}{0,0375_4 - x} \Rightarrow x = 0,0216_6 \text{ mol}$$

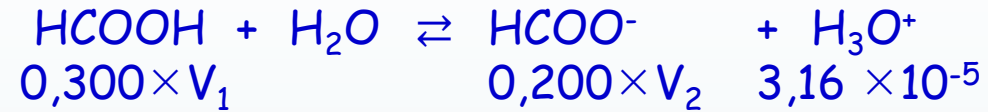
0,02166 mol verebilecek KOH'nin hacmi $(0,0216_6 \text{ mol})/(0,800 \text{ M}) = 27,0_5 \text{ mL}$ 'dir.

pH değerini 4,40 değerine getirecek toplam KOH hacmi $46,9_3 + 27,0_5 = 73,9_8 \text{ mL}$ 'dir.

0,200 M NaHCOO ve 0,300 M HCOOH den, pH=4,5 olan 250 mL tampon çözelti nasıl hazırlanır? ($K_a = 1,77 \times 10^{-4}$)

$K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ ise $pK_a = -\log 1,77 \times 10^{-4} = 3,75$

Tepkimemiz:



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$4,5 = 3,75 + \log \frac{0,200 \times V_2}{0,300 \times V_1}$$

$$4,5 - 3,75 = \log \frac{0,200 \times V_2}{0,300 \times V_1}$$

$$0,75 = \log \frac{0,200 \times V_2}{0,300 \times V_1}$$

$$5,62 = \frac{0,200 \times V_2}{0,300 \times V_1}$$

$$V_1 + V_2 = 250 \text{ mL}$$

$$V_2 = 250 - V_1$$

$$5,62 = \frac{0,200 \times (250 - V_1)}{0,300 \times V_1}$$

$$V_1 = 26,60 \text{ mL}$$

$$V_2 = 250 - 26,60 = 223,4 \text{ mL}$$

0,300 M HCOOH dan 26,60 mL, 0,200 M NaHCOO dan ise 223,4 mL alıp karıştırılmalıdır.

Örnek 0,400 M amonyak ve 1,00 M NH_4Cl içeren 400 mL çözeltinin;

- a) pOH değerini hesaplayın.
- b) Üzerine 100,0 mL 0,100 M HCl ilave edildiğinde,
- c) Üzerine 100,0 mL 0,100 M NaOH ilave edildiğinde,
- d) Çözelti 50,0 kat seyreltildiğinde,
- e) Çözelti 10000 kat seyreltildiğinde, pOH ne olur

a)		NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Başlangıçta	:	0,400 M				1,000 M		-
Değişim	:	- $[\text{OH}^-]$				$[\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$
Dengede	:	0,400 - $[\text{OH}^-]$				1,000 + $[\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](1,000 + [\text{OH}^-])}{0,400 - [\text{OH}^-]}$$

$$7,04 \times 10^{-6} - 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2 + 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] - 7,04 \times 10^{-6} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-] - 7,04 \times 10^{-6} = 0 \quad X_1 = 7,04 \times 10^{-6} \quad X_2 = -1,00 \quad p_{\text{OH}} = 5,15$$

b) Üzerine 100,0 mL 0,100 M HCl ilave edildiğinde pOH ne olur?

Ortada bir baz olan NH_3 var, üzerine kuvvetli asit HCl eklersek. Nötralleşme tepkimesi meydana gelir.

	NH_3	+	HCl	→	NH_4^+	+	Cl^-
Başlangıçta	: 400 mL × 0,400 mmol/mL		100,0 mL × 0,100 mmol/mL		400,0 mL × 1,0 mmol/mL		
	160,0 mmol		10,0 mmol		400,0 mmol		
Ayrışan/Oluşan	: - 10,0 mmol		- 10,0 mmol		10,0 mmol		
Kalan	: 150 mmol		-		410,0 mmol		
[C]	150 mmol/(400+100 mL)				410,0 mmol/(400+100 mL)		
	0,300 M				0,820 M		

a)	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Başlangıçta	: 0,300 M				0,820 M		-
Ayrışan/Oluşan	: - $[\text{OH}^-]$				$[\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$
Kalan	: 0,300 - $[\text{OH}^-]$				0,820 + $[\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](0,820 + [\text{OH}^-])}{0,300 - [\text{OH}^-]}$$

$$5,28 \times 10^{-6} - 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = 0,820 [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2$$

$$0,820 [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2 + 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] - 5,28 \times 10^{-6} = 0 \quad [\text{OH}^-]^2 + 0,820 [\text{OH}^-] - 5,28 \times 10^{-6} = 0$$

$$X1 = 6,44 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5,19$$

c) Üzerine 100,0 mL 0,100 M NaOH ilave edildiğinde pOH ne olur?

Ortama bir asit olan NH_4^+ var, üzerine kuvvetli baz NaOH eklersek. Nötralleşme tepkimesi meydana gelir.

	NH_4^+	+	NaOH	→	NH_3	+	H_2O
Başlangıçta	: $400 \text{ mL} \times 1,000 \text{ mmol/mL}$		$100,0 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL}$		$400,0 \text{ mL} \times 0,40 \text{ mmol/mL}$		
	400,0 mmol		10,0 mmol		160,0 mmol		
Ayrışan/Oluşan	: - 10,0 mmol		- 10,0 mmol		10,0 mmol		
Kalan	: 390 mmol		-		170,0 mmol		
[C]	$390 \text{ mmol}/(400+100 \text{ mL})$				$170,0 \text{ mmol}/(400+100 \text{ mL})$		
	0,780 M				0,340 M		

a)	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Başlangıçta	: 0,340 M				0,780 M		-
Ayrışan/Oluşan	: - $[\text{OH}^-]$				$[\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$
Kalan	: $0,340 - [\text{OH}^-]$				$0,780 + [\text{OH}^-]$		$[\text{OH}^-]$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](0,780 + [\text{OH}^-])}{0,340 - [\text{OH}^-]}$$

$$5,28 \times 10^{-6} - 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = 0,820 [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2$$

$$0,780 [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2 + 1,76 \times 10^{-6} [\text{OH}^-] - 5,98 \times 10^{-6} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2 + 0,780 [\text{OH}^-] - 5,98 \times 10^{-6} = 0$$

$$X = 7,67 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5,11$$

d) Çözelti 50 kat seyreltildiğinde pOH ne olur?

89

$[\text{NH}_3] = \frac{0,40}{50} = 8,00 \times 10^{-3}$; $[\text{NH}_4^+] = \frac{1,00}{50} = 0,02$ derişimleri yerine koyarsak:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](0,020 + [\text{OH}^-])}{8,00 \times 10^{-3} - [\text{OH}^-]}$$

$$1,408 \times 10^{-7} - 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = 0,020[\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2$$

$$0,020[\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2 + 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] - 1,408 \times 10^{-7} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2 + 0,020[\text{OH}^-] - 1,408 \times 10^{-7} = 0 \quad X_1 = 7,037 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5,15$$

e) Çözelti 10000 kat seyreltildiğinde pOH ne olur?

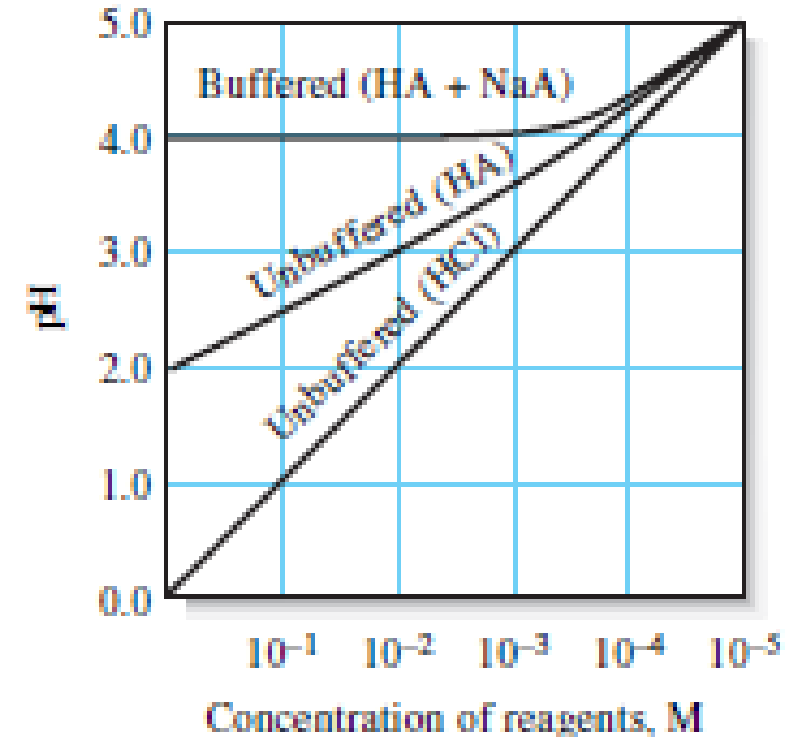
$[\text{NH}_3] = \frac{0,40}{10000} = 4,00 \times 10^{-5}$; $[\text{NH}_4^+] = \frac{1,00}{10000} = 1,00 \times 10^{-4}$ derişimleri yerine koyarsak:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ ise } 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{OH}^-](1,00 \times 10^{-4} + [\text{OH}^-])}{4,00 \times 10^{-5} - [\text{OH}^-]}$$

$$7,040 \times 10^{-10} - 1,76 \times 10^{-5} [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 + 1,176 \times 10^{-4} [\text{OH}^-] - 7,040 \times 10^{-10} = 0$$

$$X_1 = 3,89 \times 10^{-6} \quad \text{pOH} = 5,41$$



İki Protonlu Asitler ve Bazlar

90

H_2A iki protonlu zayıf bir asittir. Suda iyonlaştığında;



$$K_{a1} = 4,70 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = 1,80 \times 10^{-10}$$

oluşturur. K_{a1} ve K_{a2} karşılaştırıldığında; birinci dengenin azda olsa gerçekleştiğini ikinci dengenin ise hemen hemen gerçekleşmediğini (çok az gerçekleştiğini) söyleyebiliriz. Yani Ortamın asitliğinin sadece birinci dengeden geldiğini ikinci dengenin ise asitliği hemen hemen hiç etkilemediğini söyleyebilir.

Bu nedenle de H_2L çözeltisini tek protonlu bir asitmiş gibi düşünebiliriz.

Bu varsayıma göre 0,0500 M H_2A çözeltisinin pH değerini kolayca bulabiliriz.

	H_2A	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HA^-	+	H_3O^+
Başlangıçta	: 0,0500 M				-		-
Ayrışan/oluşan	: -x M				x		x
Kalan	: 0,0500 - x				x		x

91 $K_{a1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} = 4,70 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{0,0500 - x}$ H3O+ 0,05 yanında ihmal edilirse x= 0,0153 bulunur.

Tam çözümle $x = 1,32 \times 10^{-2} = [HA^-] = [H_3O^+]$ bulunur.

pH = 1,88

$[H_2A] = 0,0500 - 1,32 \times 10^{-2} = 0,0368 \text{ M}$

A²⁻ yi bulalım

	HA ⁻	+	H ₂ O	⇌	A ²⁻	+	H ₃ O ⁺	K _{a2} = 1,80 × 10 ⁻¹⁰
Başlangıçta	: 1,32 × 10 ⁻² M				-		1,32 × 10 ⁻²	
Değişim	: -x M				x		x	
Dengede	: 1,32 × 10 ⁻² - x				x		1,32 × 10 ⁻² + x (2. dengeden gelen ihmal)	

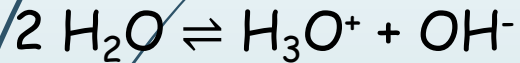
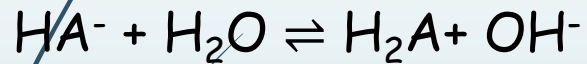
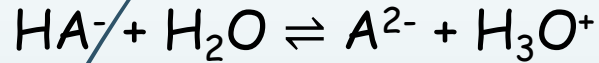
$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]} = 1,80 \times 10^{-10} = \frac{[A^{2-}]1,32 \times 10^{-2}}{1,32 \times 10^{-2} - x}$

$[A^{2-}] = 1,80 \times 10^{-10}$

NaHA TUZUNUN pH'inin HESAPLANMASI

92

NaHA çözeltileri hem asidik hem de bazik özelliğe sahip, yani *amfiprotik* tuzların çözeltileridir. Bu tip tuzlar, poliprotik asitlerin ve bazların nötrallaşması sırasında oluşur.



Kuvvetli elektrolitin çözünmesi

Asit tepkimesi

Baz tepkimesi

6 bilinmeyen var 6 eşitlik yazılmalıdır.

3 tane denge eşitliği var.

$$1. K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$2. K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_{su}}{K_{a1}}$$

$$3) K_{su} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$4) \text{Y.D.}: [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$5) \text{K.D.}: [\text{Na}^+] = c_{\text{NaHA}}$$

$$6) [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = c_{\text{NaHA}}$$

$$1. \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$2. \quad K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_{su}}{K_{a1}}$$

$$3) \quad K_{su} = [H_3O^+][OH^-]$$

$$4) \quad \text{Y.D.: } [H_3O^+] + [Na^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

$$5) \quad \text{K.D.: } [Na^+] = c_{NaHA}$$

$$6) \quad [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = c_{NaHA}$$

5) Nolu eşitlik 4) de yerine konulup, c_{NaHA} çekilirse;

$$c_{NaHA} = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

eşitlikler birbirine eşitlenirse:

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+]$$

$$[A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+] = [H_2A]$$

1) den $[A^{2-}]$ çekilirse:

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2} [HA^-]}{[H_3O^+]}$$

2) den $[H_2A]$ çekilirse;

$$[H_2A] = \frac{K_{su} [HA^-]}{K_{a1} [OH^-]}$$

Prof.Dr.Mehmet Sayım KARACAN

Düzenlenirse;

$$[H_2A] = \frac{K_{su} [HA^-]}{K_{a1} \frac{K_{su}}{[H_3O^+]}}$$

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{K_{a1}}$$

$$[A^{2-}] + [OH^-] - [H_3O^+] = [H_2A]$$

94

$$\frac{K_{a2} [HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} - [H_3O^+] = \frac{[HA^-] [H_3O^+]}{K_{a1}}$$

Payda eşitlersek:

$$\frac{K_{a2} [HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+]}{1} = \frac{[HA^-] [H_3O^+]}{K_{a1}}$$

$$\frac{K_{a2} [HA^-] + K_{su} - [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]} = \frac{[HA^-] [H_3O^+]}{K_{a1}}$$

$[H_3O^+]$ Parantezine alırsak:

$$K_{a2} [HA^-] + K_{su} = [H_3O^+]^2 \left(\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1 \right)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} [HA^-] + K_{su}}{\frac{[HA^-]}{K_{a1}} + 1}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [HA^-] + K_{a1} K_{su}}{[HA^-] + K_{a1}}}$$

Prof.Dr.Mehmet Sayim KARACAN

İki bilinmeyen var yaklaşım yaparız.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_{su}}{[HA^-] + K_{a1}}}$$

$[HA^-]$ asitte olsa bazda olsa her iki iyonlaşması da zayıftır.
Bu yüzden son denklemden $[HA^-] \approx c_{NaHA}$ kabul edilir
ve yerine konursa eşitlik aşağıdaki hale gelir.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{NaHA} + K_{a1}K_{su}}{c_{NaHA} + K_{a1}}}$$

Toplam durumda olan bu eşitlik gerektiği zaman yaklaşımlar yapılarak başlangıç derişimleri yanında denge sabitleri ihmal edildiği zaman aşağıdaki gibi olur.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

veya iki tarafında -logaritmasını alırsak.

$$pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$$

ÖRNEK ...

0,196 M NaHCO_3 çözeltisinin pH 'sını hesaplayınız.

İlgili iyonlaşma sabitleri $K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$ ve $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{\text{NaHCO}_3} + K_{a1}K_{\text{su}}}{c_{\text{NaHCO}_3} + K_{a1}}}$$

$K_{a1} \ll c_{\text{NaHCO}_3}$ olduğundan paydada ihmal edilir.

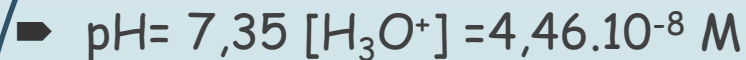
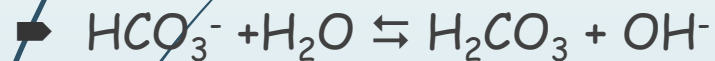
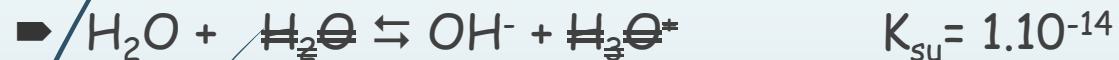
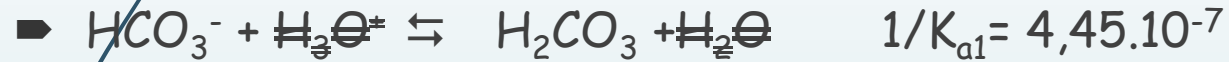
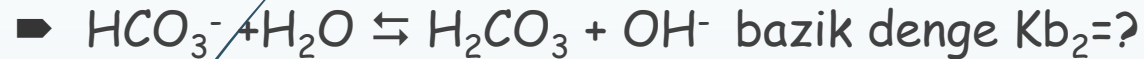
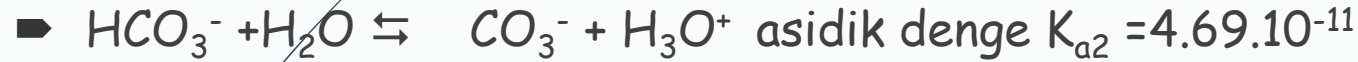
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{4,45 \times 10^{-7} \times 4,7 \times 10^{-11} \times 0,100 + 4,45 \times 10^{-7} \times 1,0 \times 10^{-14}}{0,100 + 4,45 \times 10^{-7}}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{4,45 \times 10^{-7} \times 4,7 \times 10^{-11}}$$

$$\text{pH} = -\log 4,6 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8,35$$

NaHCO_3 tuzunun sulu ortamda asidik veya bazik olduğunu denge sabitleri üzerinden bulunuz. Eğer bazik ise $\text{pH}=7,35$ olan çeşme suyunun bazlığının bikarbonattan geldiğini kabul ederek bikarbonat derişimini bulunuz.



➤ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} c_{\text{NaHCO}_3} + K_{a1} K_{su}}{c_{\text{NaHCO}_3} + K_{a1}}} \quad 4,46 \cdot 10^{-8} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 4,69 \cdot 10^{-11} \cdot c_{\text{NaHCO}_3} + 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-14}}{c_{\text{NaHCO}_3} + 4,45 \cdot 10^{-7}}}$



ÖRNEK

0,0100 M Potasyum hidrojen ftalat (KHP) çözeltisinin pH 'sını hesaplayınız.

İlgili iyonlaşma sabitleri $pK_{a1} = 2,950$ ve $pK_{a2} = 5,40$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

Veya

$$pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$$

den hesaplanabilir.

$$pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$$

$$pH = \frac{1}{2}(2,950 + 5,40)$$

$$pH = 4,18 \text{ buluruz.}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{KHP} + K_{a1}K_{su}}{c_{KHP} + K_{a1}}} \text{ den hesaplarsak.}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,259 \times 10^{-3} \times 3,981 \times 10^{-6} \times 0,0100 + 1,259 \times 10^{-3} \times 1,00 \times 10^{-14}}{0,0100 + 1,259 \times 10^{-3}}}$$

$$[H_3O^+] = 6,31 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4,17$$

ÖRNEK

0,0100 M NaH_2PO_4 çözeltisinin pH 'sını hesaplayınız.

İlgili iyonlaşma sabitleri $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6,34 \times 10^{-8}$ ve $K_{a3} = 4,2 \times 10^{-13}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} + K_{a1}K_{su}}{c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} + K_{a1}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{7,11 \times 10^{-3} \times 6,34 \times 10^{-8} \times 0,0100 + 7,11 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-14}}{0,0100 + 7,11 \times 10^{-3}}}$$

K_{a1} ve $c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ toplanabilir olduğundan paydada ihmal edilmez.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,79$$

ÖRNEK

0,1000 M Na_2HPO_4 çözeltisinin pH 'sını hesaplayınız.

İlgili iyonlaşma sabitleri $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6,34 \times 10^{-8}$ ve $K_{a3} = 4,2 \times 10^{-13}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}K_{a3}C_{\text{NaHPO}_4} + K_{a2}K_{\text{su}}}{C_{\text{NaHPO}_4} + K_{a2}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6,34 \times 10^{-8} \times 4,2 \times 10^{-13} \times 0,00100 + 6,34 \times 10^{-8} \times 1,0 \times 10^{-14}}{0,00100 + 6,34 \times 10^{-8}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,09$$

Paydaki toplamada ihmal yapılıyorsa

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-10} \text{ M olurdu.}$$

Nötralleşme titrasyonları

Derişimi bilinmeyen bir asidin derişimini, derişimi bilinen bir bazın kullanılan hacminden yararlanarak tayin etmek için uygulanan tekniğe nötralleşme titrasyonu adı verilir. Aynı işlem baz tayininde de kullanılır.

Titrasyon eğrisi çizmek için tek protonlu asitler için, başlangıçta, eşdeğerlik noktasından önce , eşdeğerlik noktasında, ve eşdeğerlik noktasından sonra hesaplama yapılır.

ÖRNEK. 50,00 mL 0,0500 M HCl'nin, 0,1000 M NaOH ile titrasyonu için titrasyon eğrisini çiziniz. (0,0 mL, 10,0 mL, 25,0 mL ve 25,1 mL)

Başlangıç Noktasında pH:

Başlangıçta H_3O^+ derişimi 0,0500 M'dir ve pH şu şekilde hesaplanır:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,0500 \\ &= 1,30\end{aligned}$$

Eşdeğerlik Noktasından Önce pH:

$[H_3O^+]$ 'nun iki kaynağı vardır.

Birisi Artan HCl'den gelen. Diğeri ise su'dan gelen $[H_3O^+]$ Sudan gelen HCl den gelen yanında ihmal edilebilir. O halde HCl'den $[H_3O^+]$ 'yu bulalım.

10,00 mL reaktif ilâve edildikten sonra;



Başlangıçta: $0,0500\text{mmol/mL} \times 50,00\text{mL}$ $0,1000\text{mmol/mL} \times 10,00\text{ mL}$

2,50 mmol 1,00 mmol

Harc./oluş. : -1,00 mmol -1,00 mmol

Kalan : 1,50 mmol 0,00

[C] : $1,50\text{ mmol}/(50+10,00)\text{ mL}$

=0,025 M

$\text{pH} = -\log[H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log 0,025$

pH =1,60

Eşdeğerlik Noktasında pH:

25,00 mL reaktif ilave edildikten sonra;

	H_3O^+	+	OH^-	→	H_2O
	$50 \times 0,05$		$25 \times 0,1$		
Başlangıçta	: 2,50 mmol		2,50 mmol		
Harc./oluş.	: -2,50 mmol		-2,50 mmol		
Kalan	: 0,00 mmol		0,00 mmol		
[C]	: -		-		

Ortamda H_3O^+ ve OH^- kalmadı. Sadece H_2O var. Ortamın asitliğini H_2O dan gelen H^+ belirler.

$$K_{su} = 1,0 \times 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$$

$$[H_3O^+]^2 = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log 1,0 \times 10^{-7}$$

$$pH = 7,00$$

Eşdeğerlik Noktasından Sonra pH:

25,10 mL reaktif ilâve edildikten sonra;

 $25,1 \times 0,1$

Başlangıçta	:	2,50 mmol	2,51 mmol
Harc./oluş.	:	-2,50 mmol	-2,50 mmol
Kalan	:	0,00 mmol	0,01 mmol
[C]	:	-	0,01mmol/75,1 mL $= 1,33 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$K_{su} = 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times 1,33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

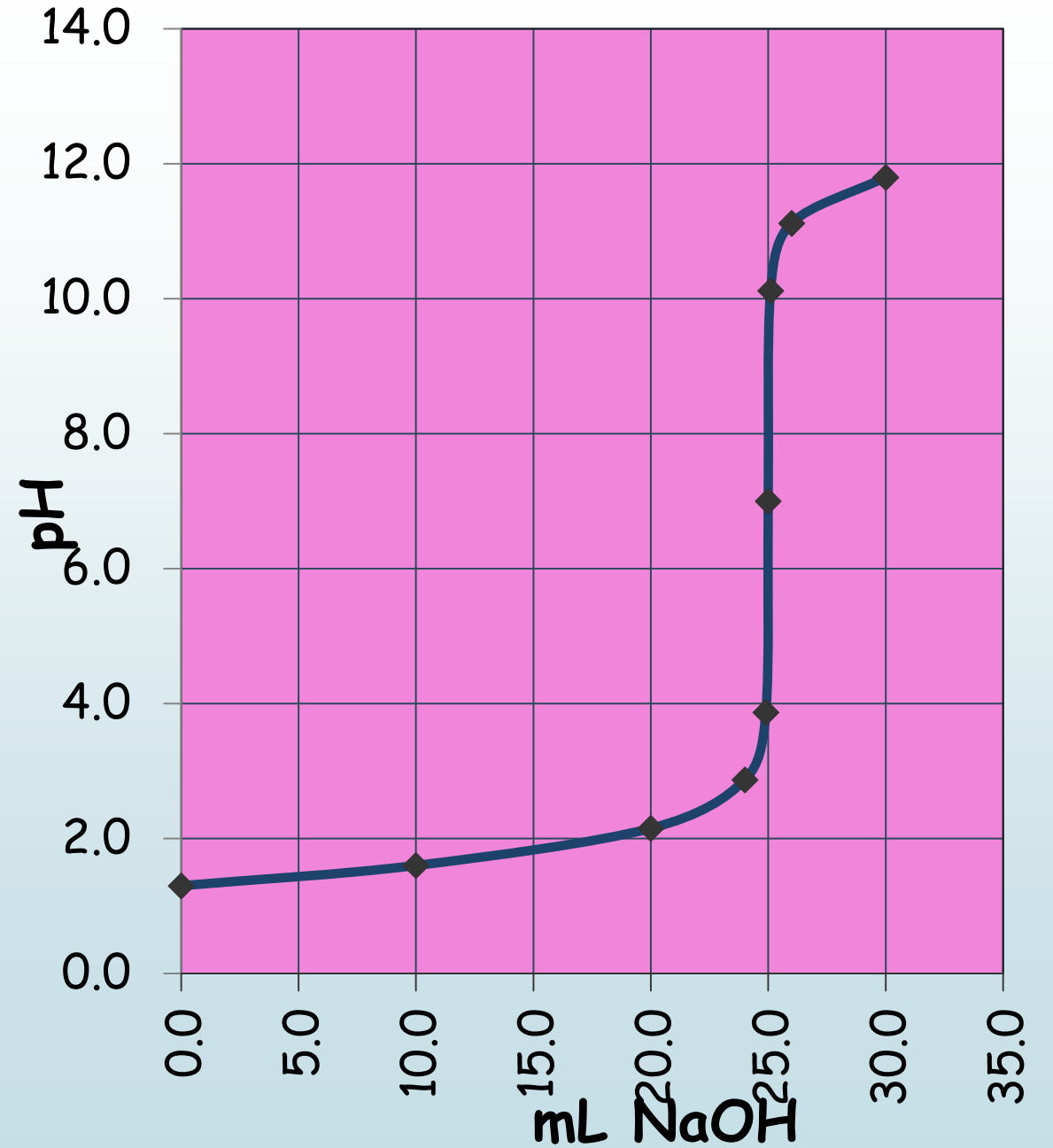
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,51 \times 10^{-11}$$

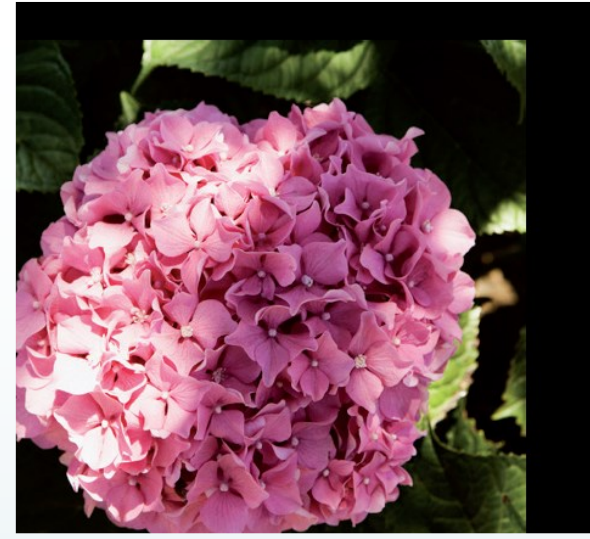
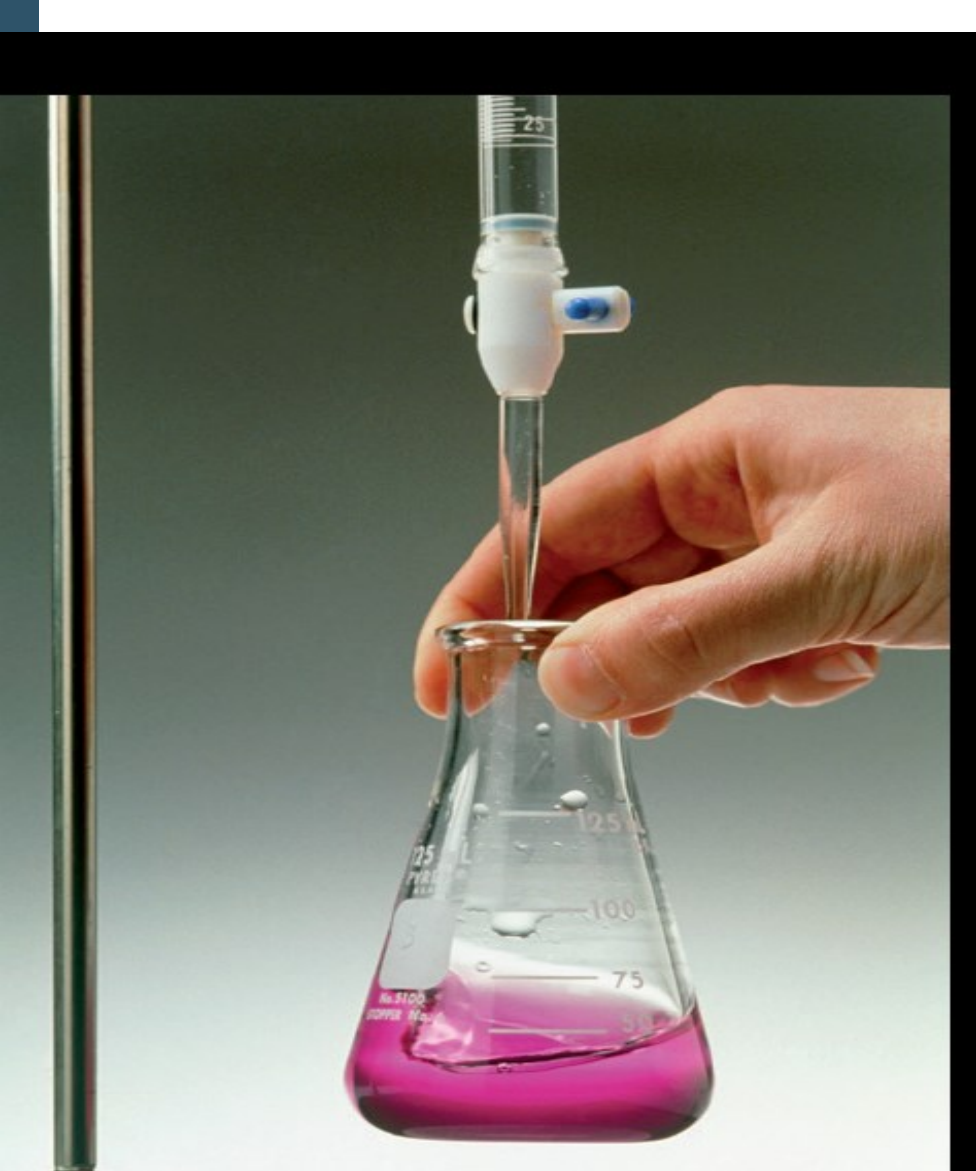
$$\text{pH} = -\log 7,51 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 10,12$$

50,00 mL 0,0500 M HCl'nin, 0,100 M NaOH
ile titrasyonu

mL NaOH,	pH
0,00	1,30
10,00	1,60
20,00	2,15
24,00	2,87
24,90	3,87
25,00	7,00
25,10	10,12
26,00	11,12
30,00	11,80

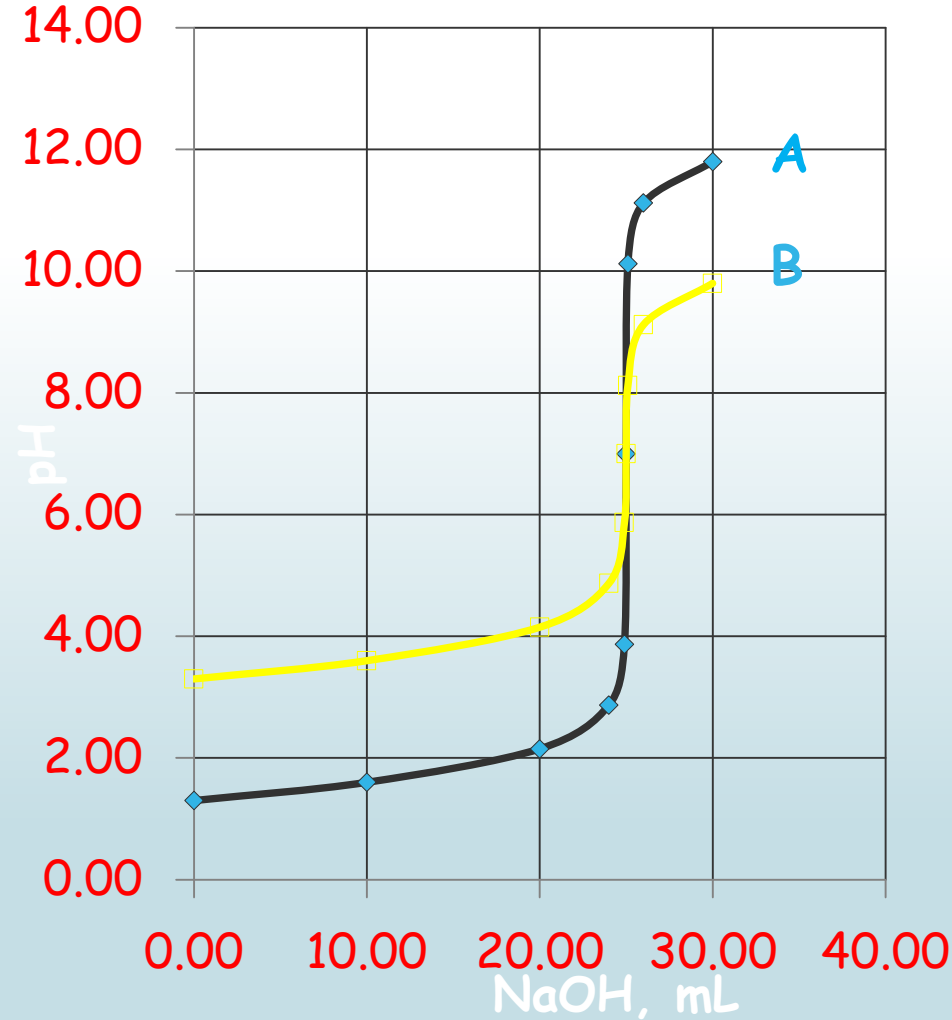




Ortanca çiçeğinin rengi, yetiştiği toprağın asitliğine bağlıdır. Asidik toprak, mavi renkli çiçeklerin oluşmasına, bazik toprak ise pembe renkli çiçeklerin oluşmasına neden olur.

Değişim Etkisi;

Titrant olarak 0,100 M NaOH kullanıldığında (A grafiği), eşdeğerlik noktası bölgesinde pH'daki değişim büyüktür. 0,00100 M NaOH kullanıldığında ise (B grafiği), değişim çok daha az, fakat yine de belirgindir.



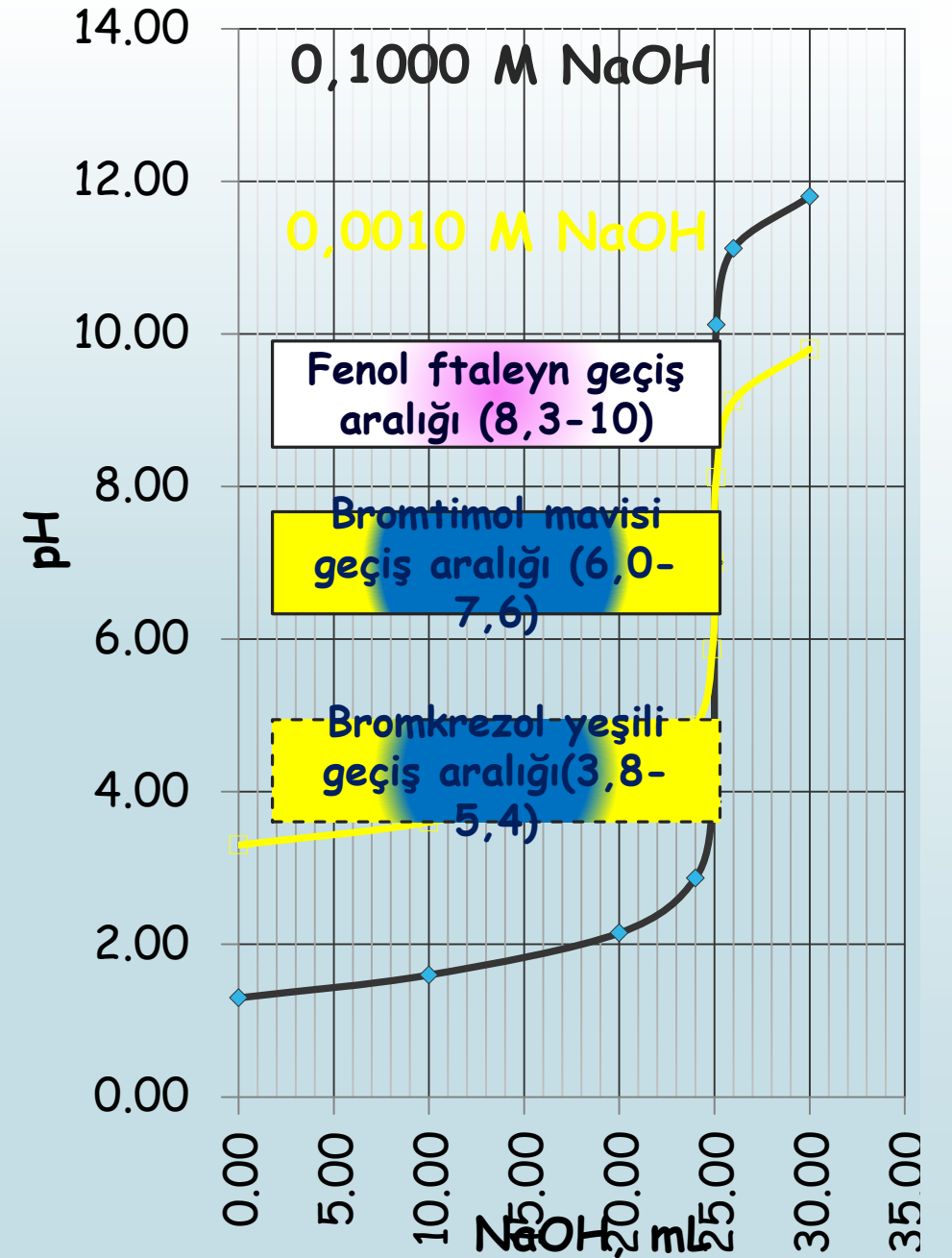
İndikatör Seçimi

Şekilden, reaktif derişiminin yaklaşık 0,100 M olduğu durumda, indikatör seçiminin çok önemli olmadığı görölmektedir.

Burada gösterilen üç indikatör için, titrasyonlardaki hacim farkları, büret okumalarından gelen belirsizlikler mertebesinde olduğu için, ihmal edilebilir.

Ancak, 0,0010 M NaOH ile yapılan titrasyonda, bromokresol yeşili indikatörünün kullanılması uygun değildir; çünkü, renk değişimi eşdeğerlik noktasından 5 mL önce meydana gelmektedir.

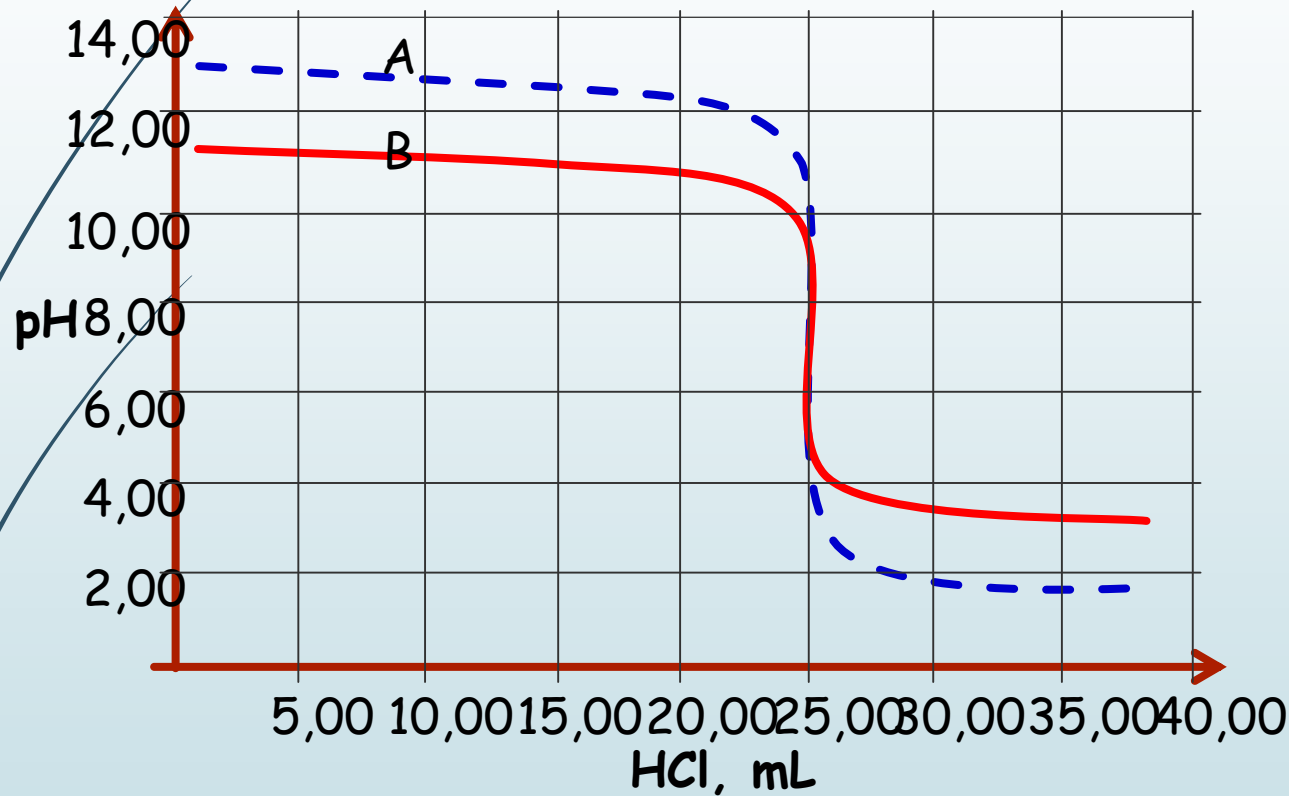
Fenolftaleinin kullanılmasının da benzer sakıncaları bulunmaktadır.



pH belirteci	Daha düşük pH'daki renk	Geçiş aralığı pH sınırları (yaklaşık)	Daha yüksek pH'daki renk
Metil menekşesi (metil viyole)	sarı	0.0 - 1.6	mavi-menekşe
Malahit yeşili (ilk geçiş)	sarı	0.2 - 1.8	mavi-yeşil
Timol mavisi (asit - ilk geçiş)	kırmızı	1.2 - 2.8	sarı
Metil sarısı (etanolde)	kırmızı	2.9 - 4.0	sarı
Bromfenol mavisi	sarı	3.0 - 4.6	menekşe
Kongo kırmızısı	mavi	3.0 - 5.2	kırmızı
Metil turuncusu	turuncu	3.1 - 4.4	sarı
Metil turuncusu (ksilen siyanol çözeltisinde)	mor	3.2 - 4.2	yeşil
Brom krezol yeşili	sarı	3.8 - 5.4	mavi
Metil kırmızısı	kırmızı	4.2 - 6.3	sarı
Litmus (Azolitmin)	kırmızı	4.5 - 8.3	mavi
Brom krezol moru	sarı	5.2 - 6.8	menekşe
Bromtimol mavisi	sarı	6.0 - 7.6	mavi
Fenol kırmızısı	sarı	6.6 - 8.0	kırmızı
Nötral kırmızı	kırmızı	6.8 - 8.0	sarı
Krezol kırmızısı	sarı	7.2 - 8.8	kırmızımsı-mor
Naftoftalein	renksiz-kırmızımsı	7.3 - 8.7	mavi-yeşil
Timol mavisi (baz - ikinci geçiş)	sarı	8.0 - 9.6	mavi
Fenolftalein	renksiz	8.2 - 10.0	mor-menekşe
Timolftalein	renksiz	9.4 - 10.6	mavi
Alizarin sarısı R	sarı	10.1 - 12.0	pentakel kırmızı

Kuvvetli Bazın Kuvvetli Asitle Titrasyonu

ÖRNEK 14-2. 50,00 mL 0,0500 M NaOH'in 0,1000 M HCl ile titrasyonundaki pH değışmelerini aşığıdaki titrant hacimleri için hesaplayınız: (a) 24,50 mL, (b) 25,00 mL ve (c) 25,50 mL.



Şekil 14-4. NaOH'in HCl ile titrasyon eğrisi.

A: 50,00 mL 0,0500 M NaOH'in 0,1000 M HCl ile

B: 50,00 mL 0,00500 M NaOH'in 0,01000 M HCl ile titrasyonu.

ZAYIF ASİTLERİN VEYA BAZLARIN TİTRASYON EĞRİLERİ

Bir zayıf asitin (veya bir zayıf bazın) titrasyon eğrisini elde etmek için birbirinden tamamen farklı dört çeşit hesaplama yapmak gerekir:

1. **Başlangıçta**, çözelti sadece zayıf asit veya zayıf baz içerir ve pH değeri, bu türlerin derişimi ve bunların iyonlaşma sabiti yardımıyla hesaplanır.
2. **Eşdeğerlik noktasından önce**, her bir titrant ilavesinden sonra, ortamda yeni bir tampon çözelti oluşur (eşdeğerlik noktasından önce) ve her tampon çözeltinin pH'sı zayıf asidin veya bazın ortamda kalan derişimleri ile bunların eşlenik bazının veya asidinin analitik derişimleri yardımıyla hesaplanır,
3. **Eşdeğerlik noktasında**, ortamda titre edilen zayıf asit veya zayıf bazın konjüge türü bulunur (yani bir tuz) ve pH, bu ürünün derişimi yardımıyla hesaplanır.
4. **Eşdeğerlik noktasından sonra**, kuvvetli asit veya baz olan titrantın aşırısı, reaksiyon ürününün asidik veya bazik özelliğini baskı altına alır ve pH aşırı titrantın derişiminden hesaplanır.

ÖRNEK 50,00 mL 0,1000 M asetik asidin 0,1000 M sodyum hidroksit ile titrasyonu için titrasyon grafiğini çiziniz.

Başlangıç pH'sı

Başlangıçta, 0,1000 M HOAc çözeltisinin pH'sını hesaplamamız gerekir:



$$K_a = \frac{[\text{Oac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,75 \times 10^{-5} \times 0,1000$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

5,00 mL NaOH İlavesinden Sonra pH

Bu noktada, NaOAc ve HOAc'ten meydana gelen bir tampon çözelti oluşur.

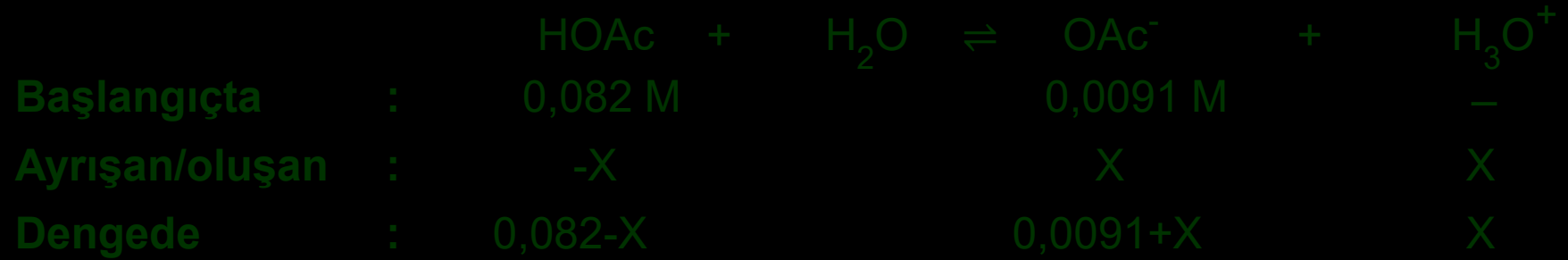
		HOAc +	OH ⁻	→	OAc ⁻ +	H ₂ O
		50x0,1	5x0,1			
Başlangıçta	:	5,00 mmol	0,50 mmol		-	-
Harc./oluş.	:	-0,50 mmol	-0,50 mmol		0,50 mmol	
Kalan	:	4,50 mmol	0,00 mmol		0,50 mmol	
Derişimler	:	4,50 mmol/55,00 mL			0,50 mmol / 55,00 mL	
		0,082 M			0,0091 M	

HOAc NaOH'ın nötralleşmesi sonucun oluşan ürünlere bakıldığında; artan bir zayıf asit ve oluş bir konjuge bazın kaldığı görülür. **Bu da ortamda bir tampon sisteminin oluştuğunu gösterir.**

O halde şimdi



tamponun pH'sını hesaplamamız gerekir.



$$K = \frac{[\text{OAc}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{(0,0091 + X) X}{(0,082 - X)} \quad 0,082 \text{ M} \times 1,75 \times 10^{-5} = X \cdot 0,0091$$

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,58 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,80$$

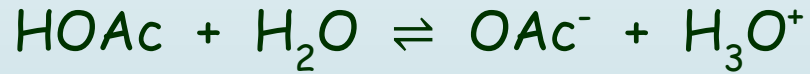
25,00 mL Reaktif İlavesinden Sonra pH

Bu noktada, NaOAc ve HOAc'ten meydana gelen bir tampon çözelti oluşur.



Başlangıçta	:	5,000 mmol	2,500 mmol	
Harc./oluşan	:	-2,500 mmol	-2,500 mmol	2,500 mmol
Kalan	:	2,500 mmol	0,000 mmol	2,500 mmol
Derişimler	:	2,500 mmol/75,00 mL		2,500 mmol / 75,00 mL
		0,033 M		0,033 M

O halde şimdi yeni



tamponun pH'sını hesaplamamız gerekir.

$$1,75 \times 10^{-5} = \frac{(0,033+X) X}{(0,033-X)}$$

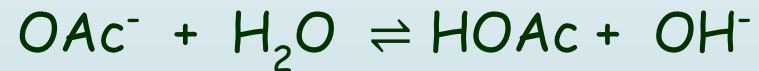
$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,76 \quad (\text{pKa})$$

50,00 mL Reaktif İlavesinden Sonra pH

	HOAc $50 \times 0,1$	$+$	OH^-	$\rightarrow$	OAc^- $50 \times 0,1$	$+$	H_2O
Başlangıçta :	5,000 mmol		5,000 mmol				
Harcanan/oluşan :			-5,000 mmol		-5,000 mmol		5,000 mmol
Kalan :	0,000 mmol		0,000 mmol		5,000 mmol		
Derişimler :	-		-		5,000 mmol / 100,00 mL 0,050 M		

O halde şimdi;



0,05 M HOAC çözeltisinin pH'sını hesaplayalım.

OAc^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HOAc	+	OH^-
Başlangıçta	:	0,050 M		-		-
Kalan	:	-X		X		X
Değişimler	:	0,050-X		X		X

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$\frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[0,050 - [\text{OH}^-]]}$$

$$\begin{aligned} [\text{HOAc}] &= [\text{OH}^-] \\ [\text{OAc}^-] &= 0,05 - [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 2,86 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,34 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,27$$

$$\text{pH} = 8,73$$

50,1 mL Reaktif İlavesinden Sonra pH

	HOAc 50x0,1	+ OH ⁻ 50,1x0,1	→ OAc ⁻ + H ₂ O
Başlangıçta:	5,000 mmol	5,01 mmol	
Değişim:	-5,000 mmol	-5,000 mmol	5,000 mmol
Kalan :	0,000 mmol	0,01 mmol	5,000 mmol
Derişim:		0,01/100,1 = 1,0×10 ⁻⁴ M	0,050 M

pOH = 4,00

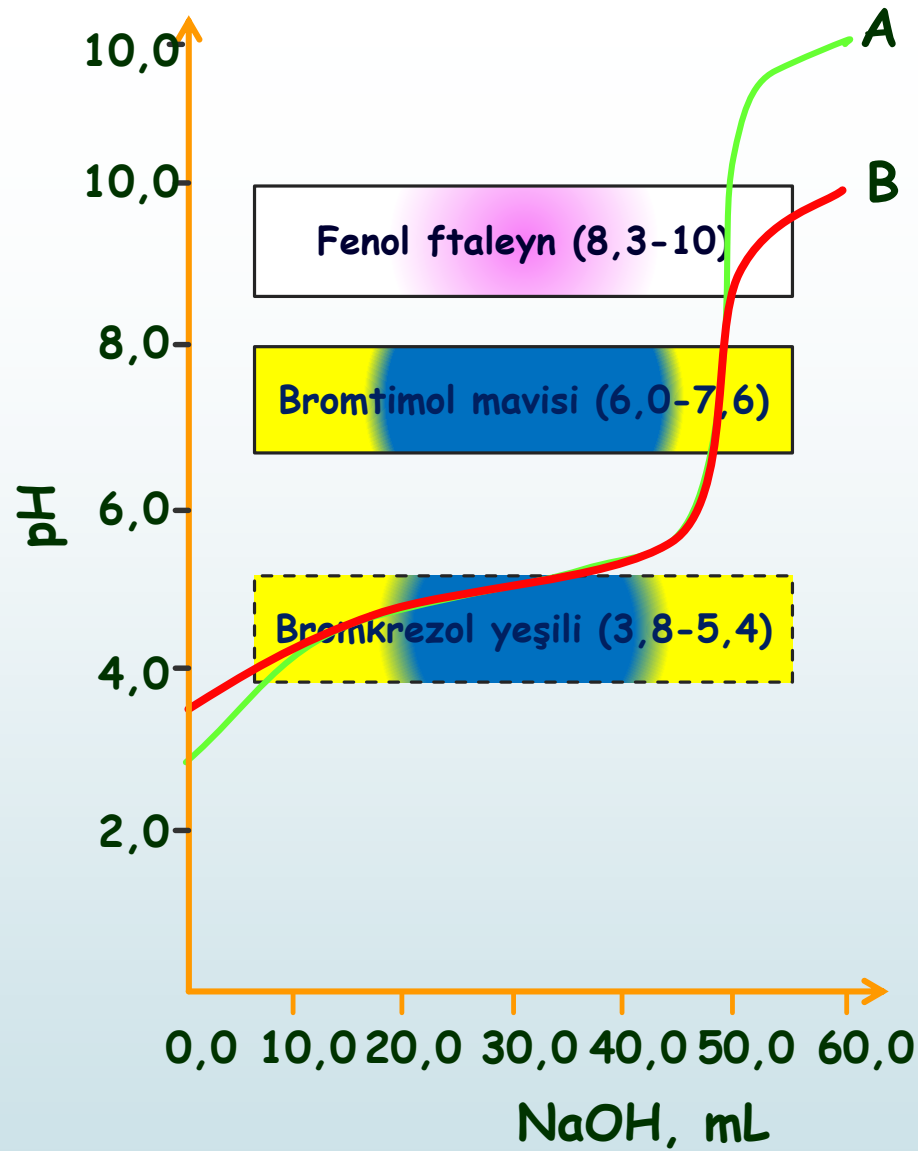
pH = 10,00

ÖRNEK. Zayıf bir Asitin Kuvvetli Bir Bazla Titrasyonunda pH Değişimleri

$V_{\text{NaOH}}; \text{ mL}$	pH (A)	pH (B)
0,00	2,88	3,91
10,00	4,16	4,30
25,00	4,76	4,80
40,00	5,36	5,38
49,00	6,45	6,46
49,90	7,46	7,47
50,00	8,73	7,73
50,10	10,00	8,09
51,00	11,00	9,00
60,00	11,96	9,96
70,00	12,22	10,25

(A) 50,00 mL 0,1000 M HOAc'in 0,1000 M NaOH ile titrasyonu

(B) 50,00 mL 0,001000 M HOAc'in 0,001000 M NaOH ile titrasyonu



Şekil Asetik asitin sodyum hidroksit ile titrasyon eğrisi

A: 0,1000 M asitin 0,1000 M baz ile titrasyonu.

B: 0,001000 M asitin 0,001000 M baz ile titrasyonu.

Değişim Etkisi

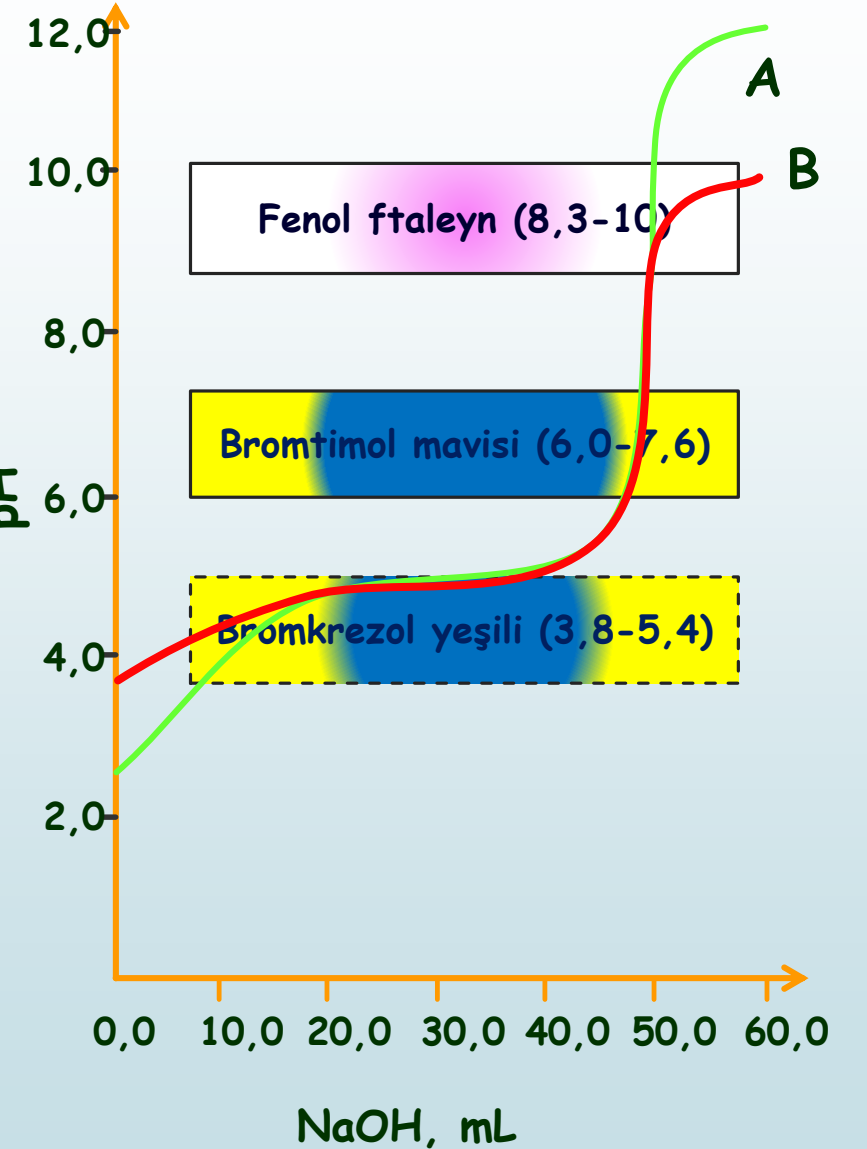
Yandaki şekilden daha seyreltik çözelti için, başlangıç pH değerlerinin daha yüksek; eşdeğerlik noktası pH değerlerinin ise, daha düşük olduğu görülmektedir.

Titrant hacimlerinin ara değerlerinde ise her iki çözeltide de asetik asit/sodyum asetat tampon sisteminin oluşması nedeniyle, pH hemen hemen $\frac{I}{2}$ aynıdır.

Yine, tamponların pH'sının seyrelmeden nerdeyse tamamen bağımsız olduğu da grafikte görülmektedir.

Eşdeğerlik noktası yakınında, analit ve reaktif değişimleri küçük olduğu için, OH^- değişimlerinin de küçük kaldığına dikkat ediniz.

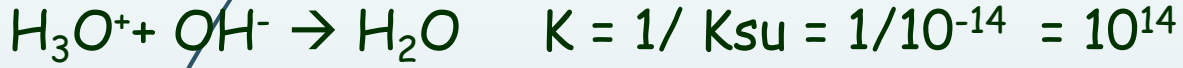
Aynı durum, kuvvetli bir baz ile kuvvetli bir asidin titrasyonundaki durum ile benzerdir



Tepkime Tamlığının Titrasyona Etkisi

Farklı iyonlaşma sabitlerine sahip asitlerin 0,1000 M çözeltilerinin titrasyon grafikleri Şekilde gösterilmiştir.

Asitlerin zayıflığı arttıkça, eşdeğerlik noktası bölgesindeki pH değişiminin azaldığına dikkat ediniz. Bu durum, asit ve baz arasındaki reaksiyonun daha az tamamlandığını gösterir.



Tepkimesi aşağıdakilere göre denge sabiti cinsinden daha istemlidir. Karışımlarında ilk olarak tercih edilir.



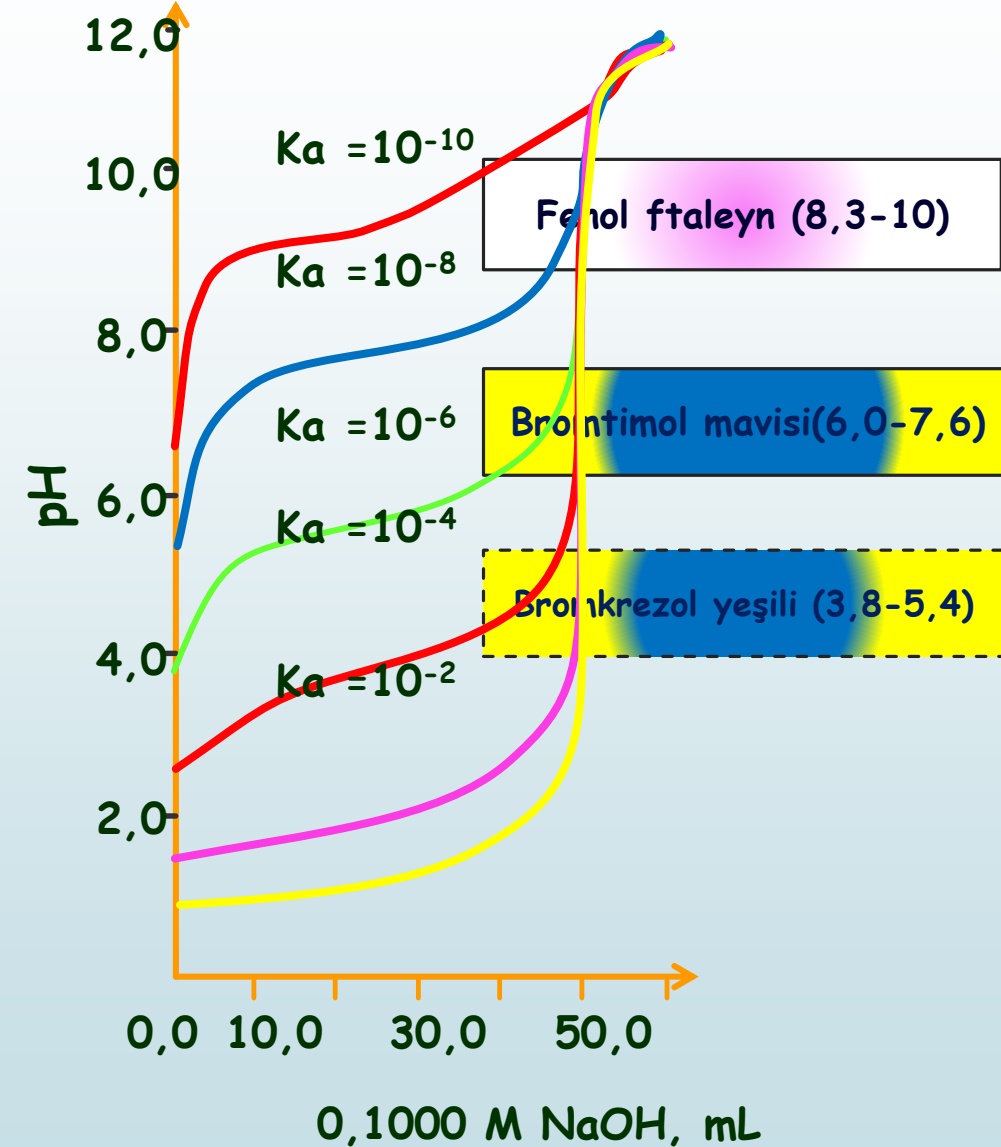
$$K_a = 10^{-2} \text{ için} \quad K = 10^{-2}/10^{-14} = 10^{12}$$

$$K_a = 10^{-4} \text{ için} \quad K = 10^{-4}/10^{-14} = 10^{10}$$

$$K_a = 10^{-6} \text{ için} \quad K = 10^{-6}/10^{-14} = 10^8$$

$$K_a = 10^{-8} \text{ için} \quad K = 10^{-8}/10^{-14} = 10^6$$

$$K_a = 10^{-10} \text{ için} \quad K = 10^{-10}/10^{-14} = 10^4$$



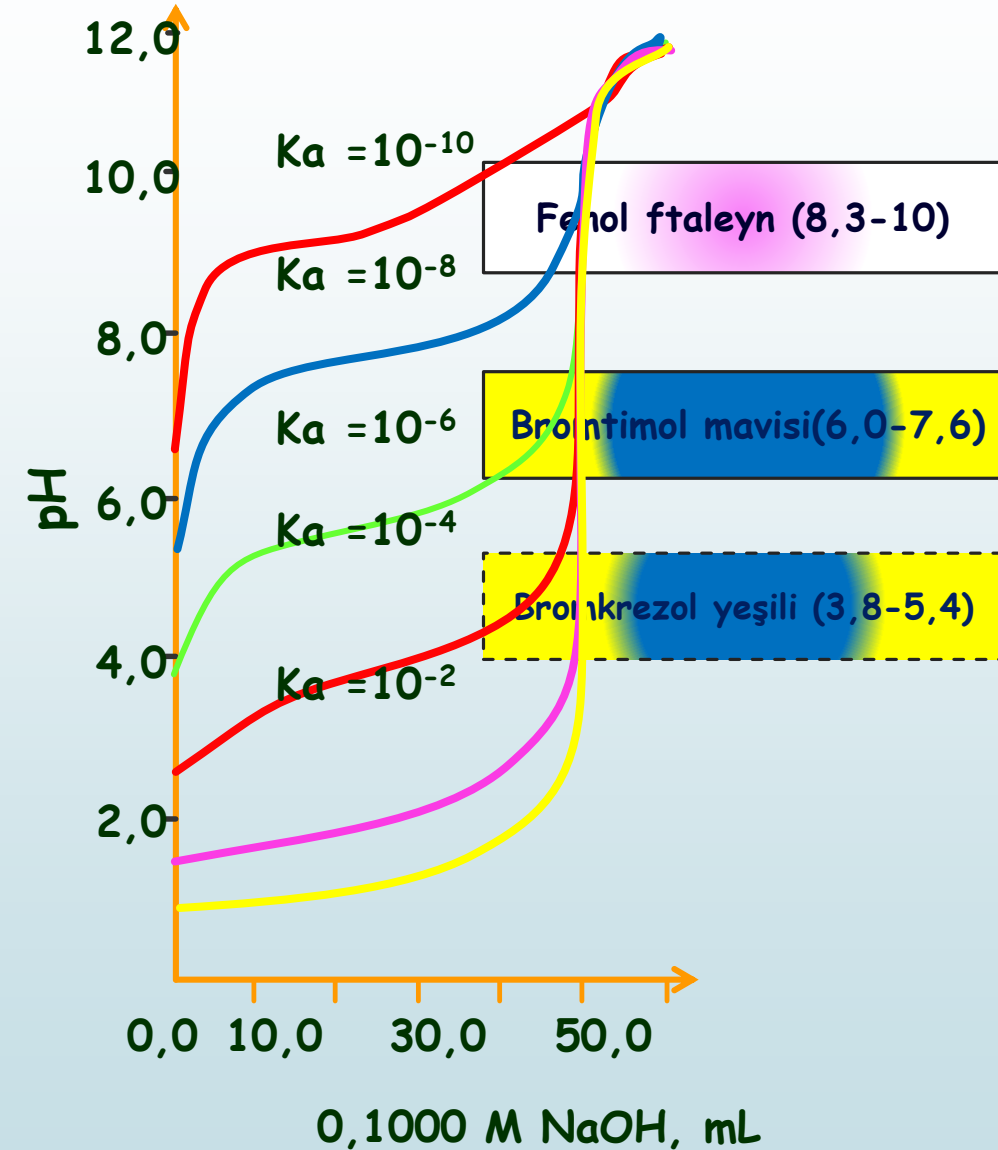
İndikatör Seçimi; Titrasyonun Olabilirliği

Şekilden, zayıf asitlerin titrasyonu için indikatör seçiminin, kuvvetli asitlere göre daha sınırlı olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Örneğin, Şekilden bromokresol yeşili indikatörünün 0,1000 M asetik asitin titrasyonu için hiç uygun olmadığı belirgin olarak görülmektedir.

Ayrıca, bromotimol mavisi indikatörü de uygun değildir. Çünkü, bu indikatör, 0,1000 M bazın 47 mL'sinden 50 mL'sine kadar geniş bir hacim aralığında renk değiştirmektedir.

Diğer taraftan, fenolftalein gibi bazik bölgede renk değiştiren bir indikatör kullanılırsa titrasyon hatasının en az olacağı anlaşılmaktadır.

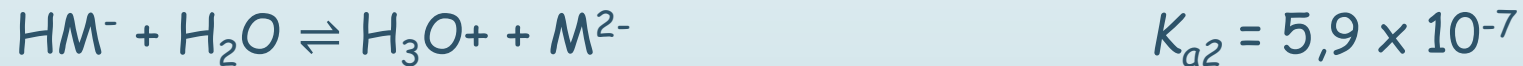
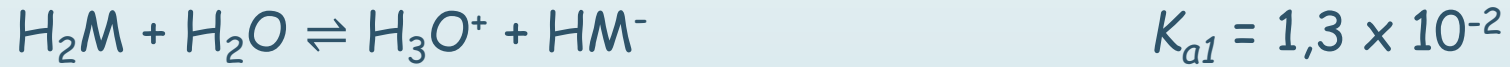


POLİPROTİK ASİTLER İÇİN TİTRASYON EĞRİLERİ

İki veya daha fazla asidik fonksiyonel grup içeren bileşikler, bu fonksiyonel grupların asitlik kuvvetleri farklı ise bir titrasyonda birden fazla dönüm noktası verirler. Ancak K_a ' ların yakınlıkları da göz önüne alınmalıdır.

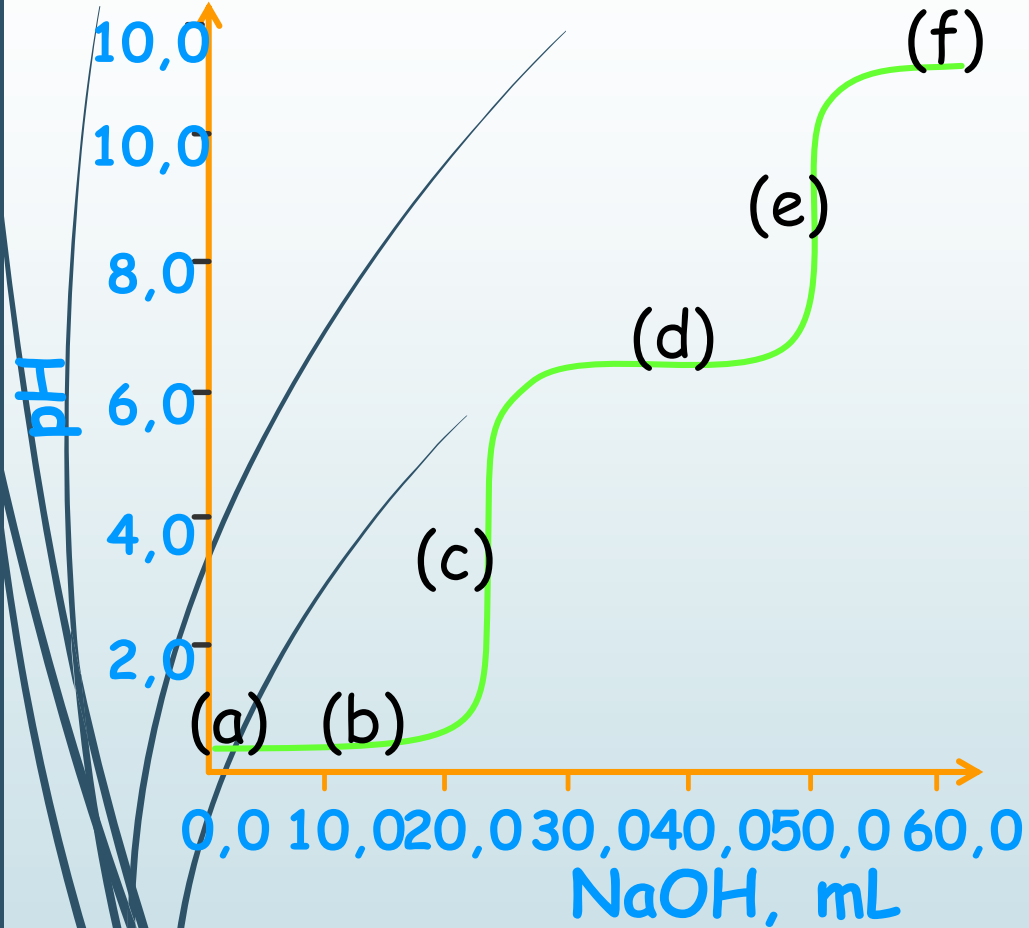
Örnek 25,00 mL 0,100 M maleik asitin (HOOC-CH-CH-COOH) 0,100 M NaOH ile titrasyon eğrisini çiziniz.

Maleik asit iki protonlu bir asittir ve aşağıdaki gibi iyonlaşır.

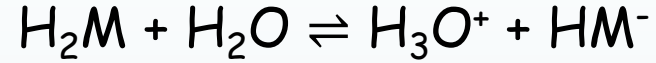


$K_{a1}/K_{a2} \geq 10^3$ olduğundan iki dönüm noktası gözlenir.

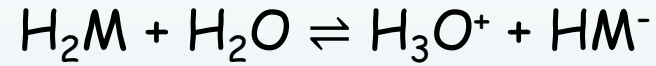
Titrasyon eğrisinin aşağıdaki gibi olması beklenir.



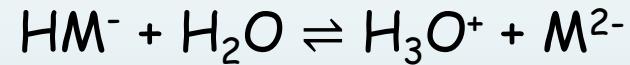
(a) Başlangıçta H_2M nin pH hesabı



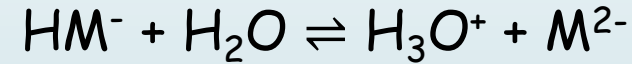
(b) 1. Eşdeğerlik öncesi pH hesabı



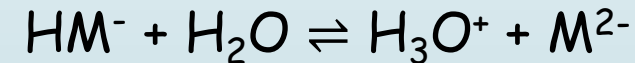
(c) 1. Eşdeğerlik noktasında pH hesabı



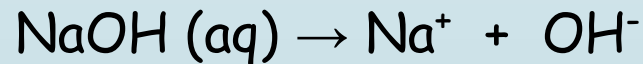
(d) 1. Eşdeğerlik noktasından sonra pH hesabı



(e) 2. Eşdeğerlik noktasında pH hesabı



(f) 2. Eşdeğerlik noktasından sonra pH hesabı



ÇÖZÜM:

(a)Başlangıç noktasında pH hesabı;

Sadece birinci iyonlaşma ortam pH 'sını belirler.

	H_2M	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HM^-	+	H_3O^+
Başlangıçta :	0,100 M						
Değişim :	-X				X		X
Kalan :	0,100 -X				X		X

K_{a1} de yerine koyarsak.

$$1,3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{(0,100 - [H_3O^+])}$$

Yeniden düzenleyelim:

$$[H_3O^+]^2 + 1,3 \times 10^{-2} [H_3O^+] - 1,3 \times 10^{-3} = 0$$

Maleik asit için K_{a1} büyük olduğundan, ikinci derece denklemini tam çözmeliyiz veya ardışık yaklaştırma yapmalıyız. Bunu yaptığımızda şunu buluruz:

$$\begin{aligned}[H_3O^+] &= 3,01 \times 10^{-2} \\ pH &= -\log 3,01 \times 10^{-2} \\ pH &= 1,52\end{aligned}$$

(b) 5,00 mL NaOH ilave edilince pH=?

Önce kuvvetli asit tepkimeye girer.

	H_2M	+	OH^-	→	HM^-	+	H_2O
Başlangıçta :	0,1000 M×25,00 mL 2,500 mmol		0,1000 M×5,00 mL 0,5000 mmol		-		-
Harc./oluş. :	0,5000 mmol		-0,5000 mmol		0,5000 mmol		
Kalan :	2,000 mmol		0,000 mmol		0,5000 mmol		
Değişim :	2,000 mmol/30,00 mL 0,06667 M				0,5000 mmol/30,00 mL 0,01667 M		

Son durumu gözden geçirirsek H_2M üzerine NaOH ilave edince ortamda 0,0667 M H_2M ve 0,0167 M HM^- oluşur. Bir zayıf asit ve onun eşlenik bazı, yani bir tampon sistemi oluşur.

	H_2M	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HM^-	+	H_3O^+
Başlangıçta :	0,06667 M				0,01667 M		
Harc./oluşan	:-X				X		X
Kalan :	0,06667 M -X				0,01667 +X		X

Ortam asidik olduğu için $[\text{OH}^-]$ ihmal edilir, K_{a1} çok büyük olduğundan $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ihmal edilmez.

$$K_{a1} = \frac{(0,01667+X) X}{(0,06667-X)} = 1,3 \times 10^{-2}$$

$$1,3 \times 10^{-2} = \frac{(1,67 \times 10^{-2} \text{ M} + [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{H}_3\text{O}^+]}{(6,67 \times 10^{-2} - [\text{H}_3\text{O}^+])}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,97 \times 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 8,67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,81 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,74$$

(c) 25,00 mL NaOH ilave edilince pH=?

Önce kuvvetli asit tepkimeye girer.

	H_2M	+	OH^-	$\rightarrow$	HM^-	+	H_2O
Başlangıçta :	$0,1000\text{ M} \times 25,00\text{ mL}$		$0,1000\text{ M} \times 25,00\text{ mL}$				
	2,500 mmol		2,500 mmol				
Harc./oluşan :			2,500 mmol		-2,500 mmol		
Kalan :	0,000 mmol		0,000 mmol		2,500 mmol		
Derişim :	0,000				$2,500 / 50,00 = 0,0500\text{ M}$		

HM^- bir ara üründür ve aşağıdaki formülden H_3O^+ bulunur.(sayılar toplanabilir olduğundan ihmal yapılmaz)

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c_{NaHM^+} + K_{a1}K_{su}}{c_{NaHM^+} + K_{a1}}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,2 \times 10^{-2} \cdot 5,96 \times 10^{-7} \cdot 0,05 + 1,2 \times 10^{-2} \cdot 1,0 \times 10^{-14}}{0,05 + 1,2 \times 10^{-2}}}$$

$$[H_3O^+] = 7,60 \times 10^{-5}\text{ M}$$

$$pH = 4,12$$

(d) 25,50 mL NaOH ilave edilince pH=?

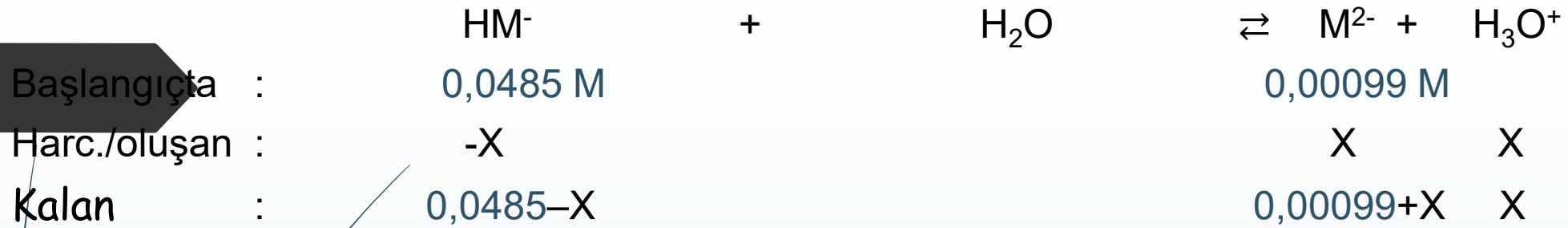
Önce 1. proton tepkimeye girer.

	H_2M	+	OH^-	$\rightarrow$	HM^-	+	H_2O
Başlangıçta :	2,500 mmol		2,550 mmol		-		
Harcanan/oluşan :	2,500 mmol		-2,500 mmol		2,500 mmol		
Kalan :	0,000 mmol		0,050 mmol		2,500 mmol		

Artan NaOH 2. protonla tepkimeye girer.

	HM^-	+	OH^-	$\rightarrow$	M^{2-}	+	H_2O
Başlangıçta :	2,500 mmol		0,050 mmol		-		
Harcanan/oluşan :	-0,050 mmol		-0,050 mmol		0,050 mmol		
Kalan :	2,450 mmol		0,000 mmol		0,050 mmol		
Değişim :	0,0485 M		-		0,00099 M		

Son durumu gözden geçirirsek H_2M üzerine NaOH ilave edince ortamda 0,0485 M HM^- ve 0,00099 M M^{2-} oluştu. Bir zayıf asit ve onun eşlenik bazı, yani bir tampon sistemi oluştu.



$$K_{a2} = \frac{(0,00099+X) X}{(0,0485-X)} = 5,96 \times 10^{-7}$$

$$5,96 \times 10^{-7} = \frac{0,00099 \text{ M } [H_3O^+]}{0,0485 \text{ M}}$$

$$[H_3O^+] = 2,92 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,54$$

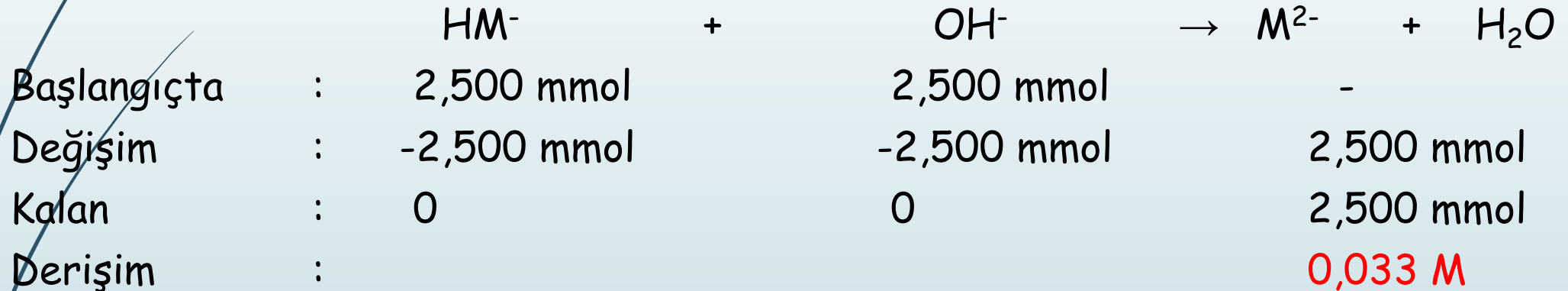
$[H_3O^+]$ ları ihmal etmiştik ihmal geçerli.

(e) 50,00 mL NaOH ilave edilince pH=?

Önce kuvvetli asit yani 1. proton tepkimeye girer.



Artan NaOH 2. protonla tepkimeye girer.



Son duruma bakarsak 0,033 M M^{2-} oluştu. Bir eşlenik baz oluştu.

Oluşan M^{2-} sulu ortamda önce,

$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^- + OH^-$ ($K_{b1} = 10^{-14} / 5,96 \times 10^{-7} = 1,68 \times 10^{-8}$) ye daha sonra da,

$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_2M + OH^-$ ($K_{b2} = 10^{-14} / 1,2 \times 10^{-2} = 8,3 \times 10^{-13}$) dönüşür.

K_{b2} çok küçük olduğundan bütün OH^- 'nin K_{b1} 'den geldiği düşünülebilir.



$$1,68 \times 10^{-8} = \frac{[OH^-]^2}{0,033 - [OH^-]}$$

$$[OH^-] = 2,35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pOH = 4,62$$

$$pH = 9,38$$

2 dengeden gelen $[OH^-]$ 'yi ihmal etmiştik ihmal geçerli.

(e) 51,00 mL NaOH ilave edilince pH=?

Önce K_{a1} dengesi tepkimeye girer, sonra K_{a2} .



1,00 mL NaOH artar.

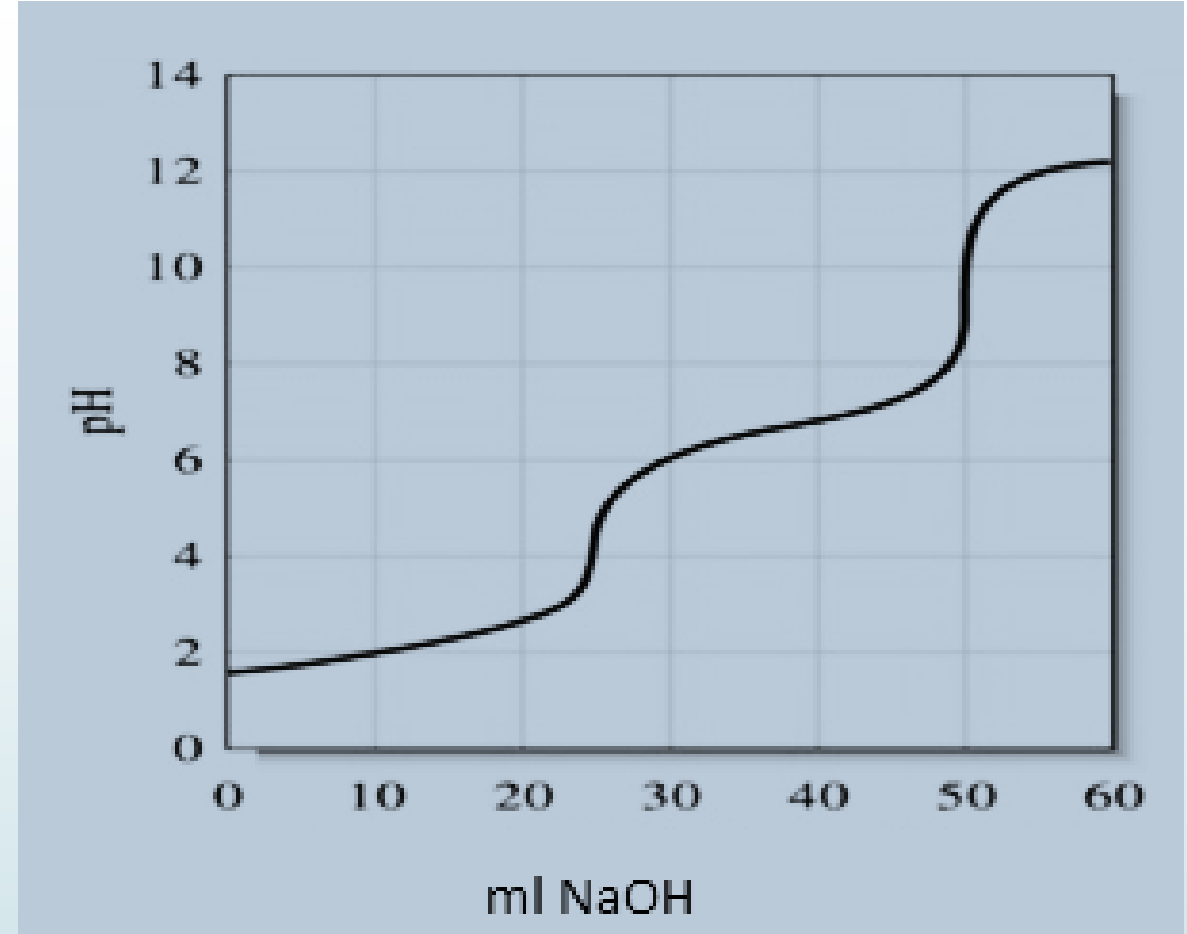
Şimdi ortamda $(0,100 \text{ mmol/mL} \times 1,00 \text{ mL}) / 76,0 \text{ mL} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ M NaOH}$ ve M^{2-} var.

K_{a1} ve K_{a2} çok küçük olduğundan buradan gelen OH^- 'ler ihmal edilirse OH^- 'nin tamamının NaOH dan geldiğini söyleyebiliriz.

Bu durumda $pOH = -\log 1,33 \times 10^{-3}$

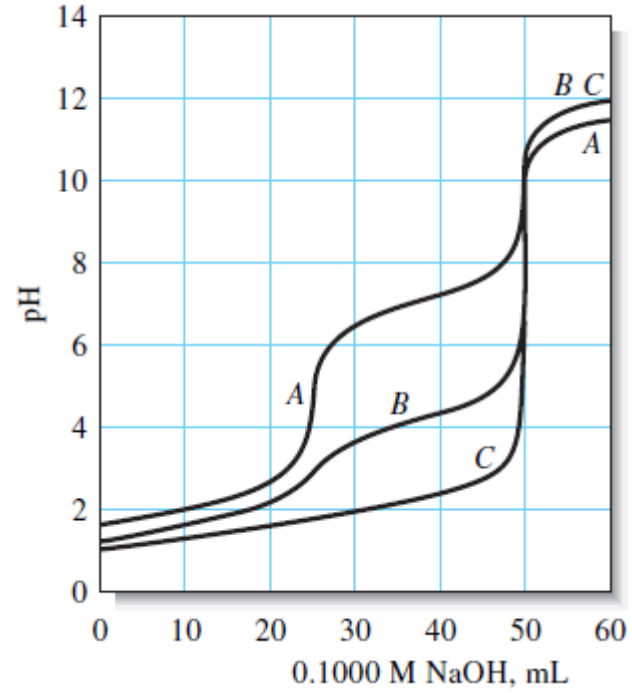
$$pOH = 2,88$$

$$pH = 11,12$$



Bazı poliprotik asitlerin titrasyon eğrilerinin karşılaştırılması

134



A) K_{a1}/K_{a2} ve K_{a2}/K_{a3} oranları yaklaşık 105 olduğundan 2 ayrı belirgin noktayla titrasyon yapılır. $K_{a3} = 10^{-13}$ olduğundan 3. H_3O^+ yı titre etmek pratikte mümkün değildir.

$HPO_4^- + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_3O^+$
oldüğünden titrasyon yapılamaz.

$$K = K_{a3}/K_{su} = 4,5 \cdot 10^{-13} / 10^{-14} = 45$$

B) Oksalik asitin K_{a1}/K_{a2} oranı yaklaşık 1000 olduğundan 2 dönüm noktası görünmesine karşın ilk dönüm noktası bir indikatörle belirlenemeyecek kadar küçük bir sıçrama noktasına sahiptir. Bundan dolayı doğrudan 2. dönüm noktasına kadar titrasyon yapılır.

C) Sülfürik asidin protonlarından ilki tamamen iyonlaşırken, ikincisi kısmen iyonlaşır. İki iyonlaşmanın toplanabilirliğinden dolayı tek bir dönüm noktası görülür.

Poliprotik asitlerin 0,1000M NaOH ile titrasyon eğrileri

A: 25 mL 0,1000 M H_3PO_4 $K_{a1}: 7,11 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2}: 6,32 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3}: 4,5 \cdot 10^{-13}$

B: 25 mL 0,1000 M $H_2C_2O_4$ $K_{a1}: 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2}: 5,42 \cdot 10^{-5}$

C: 25 mL 0,1000 M H_2SO_4 K_{a1} : kuvvetli, $K_{a2}: 1,02 \cdot 10^{-2}$

Karbonat/hidroksit Karışımlarının tayini

Sodyum karbonat(Na_2CO_3), sodyum hidrojen karbonat (NaHCO_3) ve sodyum hidroksitten (NaOH) birini veya bunların uygun karışımlarını içeren bir çözeltide, bunların nitel veya nicel tayini, karışımların analizinde nötralleşme titrasyonlarının nasıl kullanılacağına, ilginç bir örnektir. Herhangi bir çözeltide, bu üç bileşenin en fazla ikisi önemlice miktarda bir arada bulunabilir. Çünkü, aralarındaki reaksiyon üçüncüyü yok edecektir. Buna göre, sodyum hidroksiti sodyum hidrojen karbonatla karıştırınca, orijinal reaktiflerin ikisinden biri (veya her ikisi de) tükeninceye kadar sodyum karbonat oluşur. Sodyum hidroksit tükenmiş ise, çözelti sodyum karbonat ve sodyum hidrojen karbonat içerir; sodyum hidrojen karbonat tükenmiş ise, geride sodyum hidroksit ve sodyum karbonat kalır; sodyum hidrojen karbonat ve sodyum hidroksitin eş molar miktarları karıştırılırsa, başlıca çözünen tür sodyum karbonat olur.

Böyle karışımların analizinde iki titrasyon yapılır: Bunlardan birisi fenolftalein gibi bazik bölge indikatörü, diğeri ise bromokrozol yeşili gibi asidik bölge indikatörü ile yapılır. Daha sonra çözeltinin bileşimi, numuneden alınan eşit hacimleri titre etmek için gerekli olan asidin bağıl hacimlerinden bulunabilir (Çizelge). Çözeltinin bileşimi bulunduktan sonra, artık numunedeki her bir bileşenin derişimlerini tayin etmek için hacim verileri kullanılabilir.

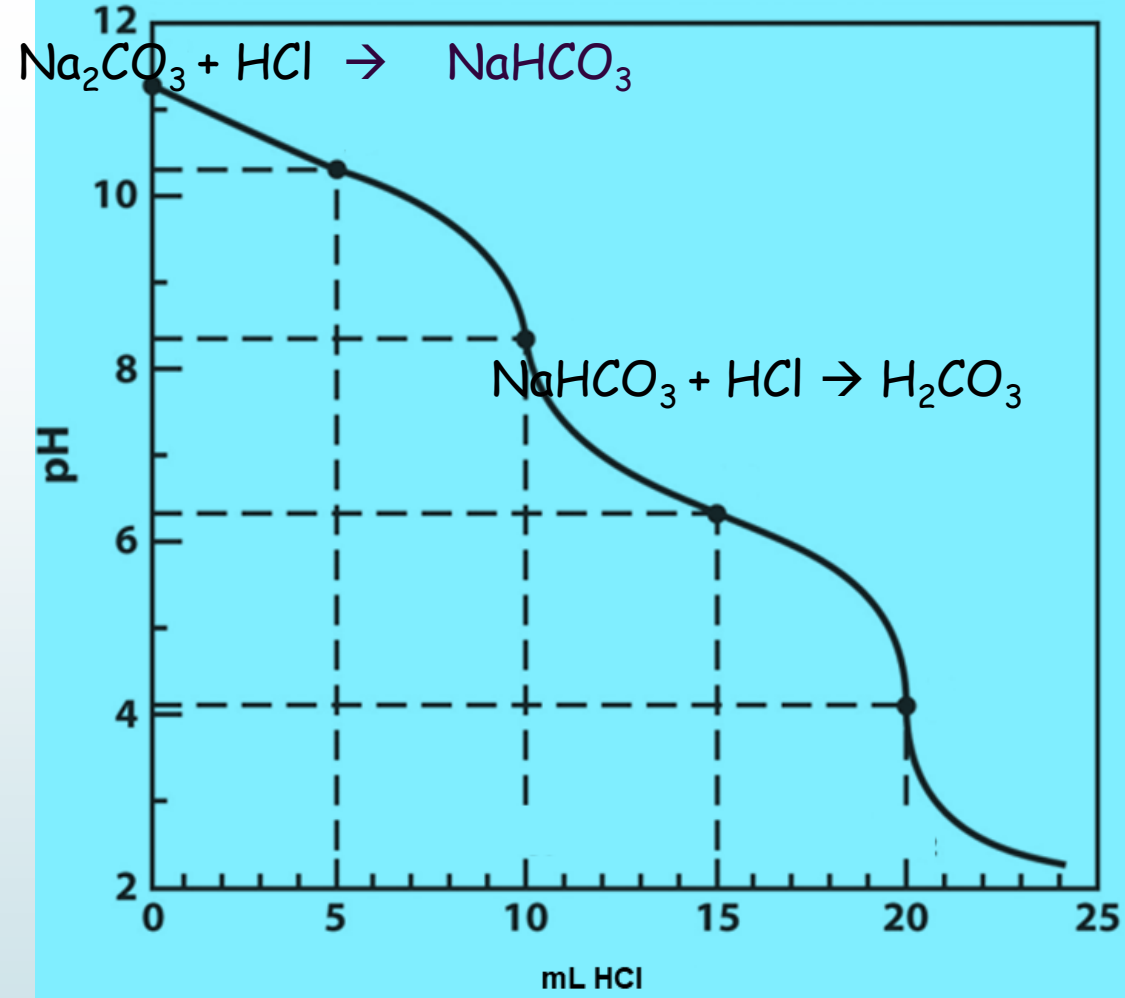
ÇİZELGE: Hidroksit, Karbonat ve Hidrojen Karbonat İyonları İçeren Karışımların Analizinde Asit Hacmi Eşit Hacimde Numunenin Titrasyonunda

Numunedeki Bileşenler	V_{ff} ve V_{bky} Arasındaki İlişki*
NaOH	$V_{ff} = V_{bky}$
Na_2CO_3	$V_{ff} = \frac{1}{2} V_{bky}$
$NaHCO_3$	$V_{ff} = 0; V_{bky} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{ff} > \frac{1}{2} V_{bky}$
Na_2CO_3 , $NaHCO_3$	$V_{ff} < \frac{1}{2} V_{bky}$

- V_{ff} = Bir fenolftalein dönüm noktası için gerekli asit hacmi;
- V_{bky} = bromokrezol yeşili dönüm noktası için gerekli asit hacmi.

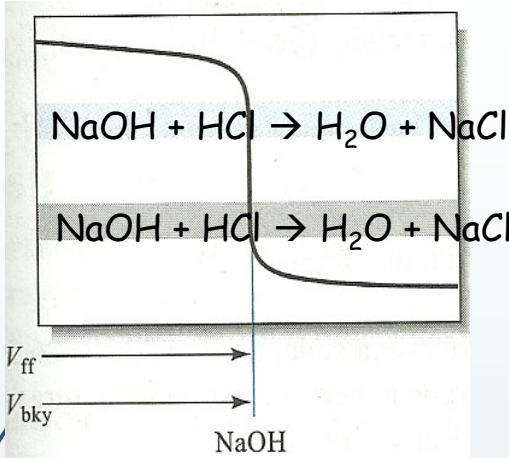
İndikatör
Fenolftaleyn
Brom Kresol yeşili
Metil oranj

pH geçiş aralığı
(8,3-10,0)
(3,8-5,4)
(3,1-4,4)



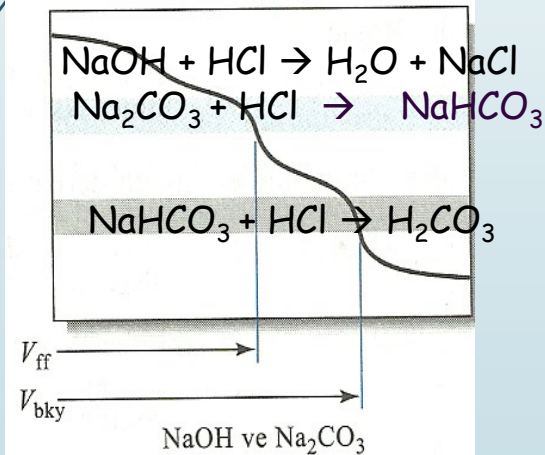
25 mL 0,01M Na_2CO_3 in 0,1 M HCl ile titrasyonu

Ortamda sadece NaOH varsa



$$n_{OH^-} = (V_{ff}) \cdot M_{HCl} \quad n_{OH^-} = (V_{bky}) \cdot M_{HCl}$$

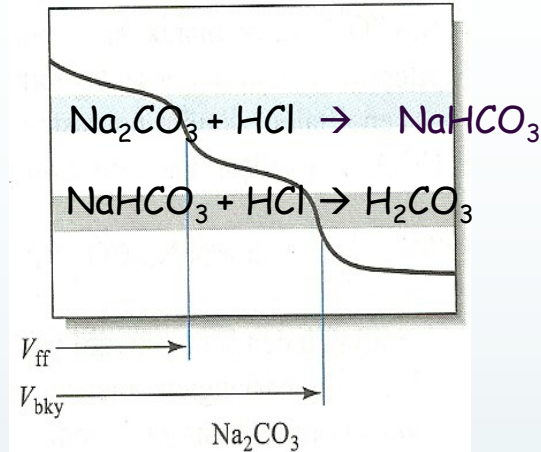
Ortamda NaOH ve Na₂CO₃ varsa



$$n_{CO_3} = (V_{bky} - V_{ff}) \cdot M_{HCl}$$

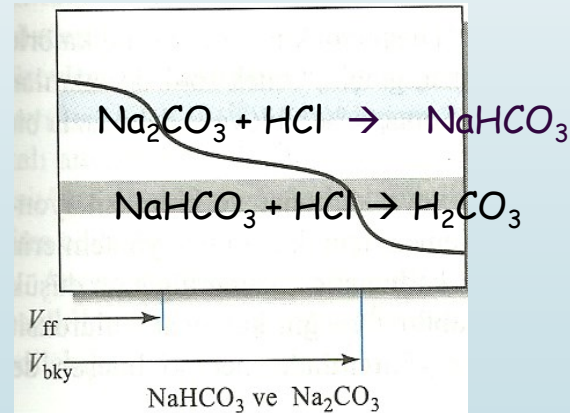
$$n_{OH^-} = [V_{bky} - 2(V_{bky} - V_{ff})] \cdot M_{HCl}$$

Ortamda sadece Na₂CO₃ varsa



$$n_{CO_3} = (V_{ff}) \cdot M_{HCl} = (\frac{1}{2} V_{bky}) \cdot M_{HCl}$$

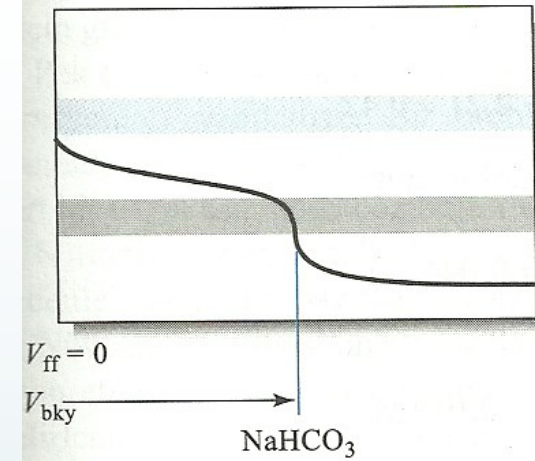
Ortamda Na₂CO₃ ve NaHCO₃ varsa



$$n_{CO_3} = (V_{ff}) \cdot M_{HCl}$$

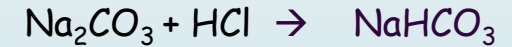
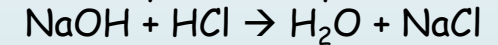
$$n_{HCO_3} = [V_{bky} - 2V_{ff}] \cdot M_{HCl}$$

Ortamda sadece NaHCO₃ varsa

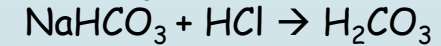
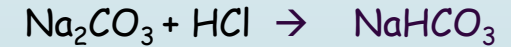
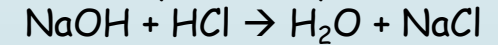


$$n_{HCO_3} = (V_{bky}) \cdot M_{HCl}$$

F.F yanında tepkimeler



M.O veya B.K.Y yanında



Fenolftalein geçiş aralığı

Bromokrozol yeşili geçiş aralığı

İndikatör

Fenolftaleyn

Brom Kresol yeşili

Metil oranj

pH geçiş aralığı

(8,3-10,0)

(3,8-5,4)

(3,1-4,4)

Örnek: Bir çözelti NaHCO_3 , Na_2CO_3 , ve NaOH 'tan sadece birini veya bunların bir karışımını içermektedir.

Bu çözeltiden alınan 50,0 mL'lik bir kısmın fenolftalein(ff) dönüm noktasına kadar titrasyonu için 22,1 mL 0,1200 M HCl harcanmaktadır. İkinci bir 50,0 mL'lik bir kısım ise bromokrezol yeşili (bky) indikatörünün dönüm noktasına kadar titre edildiğinde 50,6 mL HCl gerekmektedir.

- Çözeltinin bileşimini bulunuz.
- Çözünen türlerin molar derişimlerini hesaplayınız.

a)Çözelti;

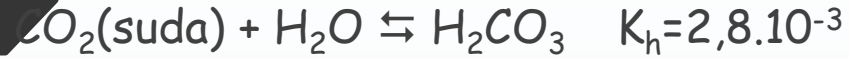
- sadece NaOH içerseydi, $V_{ff}=V_{bky}$ olacaktı,
- sadece Na_2CO_3 olsaydı $V_{bky}=2V_{ff}$ olacaktı,
- sadece NaHCO_3 olsaydı, $V_{ff}=0$ olacaktı,
- Na_2CO_3 ve NaOH karışımından ibaret olsaydı $V_{ff} > \frac{1}{2} V_{bky}$ olacaktı,
- Na_2CO_3 ve NaHCO_3 karışımından ibaret olsaydı $V_{ff} < \frac{1}{2} V_{bky}$ olacaktı, ($22,1 < \frac{1}{2} 50,6$ bu şartı sağlamaktadır.

b) $n_{\text{CO}_3}=(V_{ff}). M_{\text{HCl}}$ $n_{\text{HCO}_3}=[V_{bky}- 2V_{ff})). M_{\text{HCl}}$

$$n_{\text{CO}_3}= 22,1\text{mL} \times 0,1200\text{M} = 2,652 \text{ mmol} \quad C_{\text{CO}_3}= 2,652\text{mmol}/ 50 \text{ mL} = 0,05304\text{M}$$

$$n_{\text{HCO}_3} = (50,6-2 \times 22,1) \times 0,1200 \text{ M} = 0,768 \text{ mmol} \quad C_{\text{HCO}_3} = 0,768/50 = 0,01536 \text{ M}$$

- Örnek: Havada hacimce %0,04 CO_2 bulunmaktadır. Yağmur suyunun asitliği çoğunlukla havadaki CO_2 den oluştuğuna ve 25°C 'de suda $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ CO_2 çözüldüğüne göre yağmur suyunun pH'sını hesaplayınız.



- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-4}$
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$
- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{su} = 1 \cdot 10^{-14}$

- Kütle denkliği; $C_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2(\text{suda})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
- $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{CO}_2(\text{suda})]$ (K değerlerinin küçüklüğü nedeniyle)
 - $C_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2(\text{suda})] = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Yük denkliği; $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
 - $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \ll [\text{HCO}_3^-]$ den $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$
- 1. ve 2. dengeyi toplarsak, 3. dengeden gelen asitliği ihmal edersek.
- $\text{CO}_2(\text{suda}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_3 = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-7} \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$

$$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-7} = \frac{[x]^2}{1,36 \cdot 10^{-5} - x} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,19 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,66$$

25°C 'de CO_2 'nin Henry sabiti $k = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.atm}$

$$P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \cdot P_T$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,0004 \cdot 1 \text{ atm} = 0,0004 \text{ atm}$$

$$C_{\text{CO}_2} = k P_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.atm} \cdot 0,0004 \text{ atm}$$

$$C_{\text{CO}_2} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

CO_2 ayrışması ihmal edilirse
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,39 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,62$