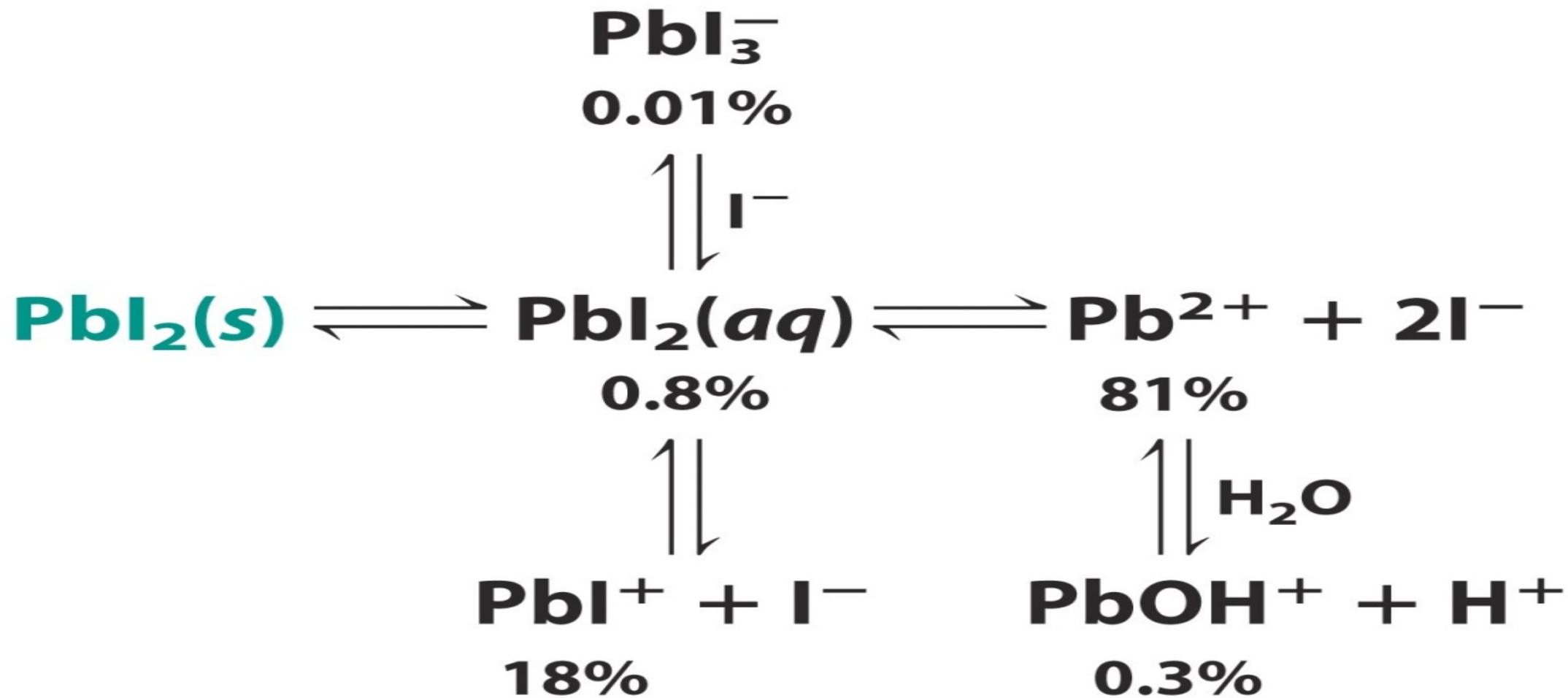


Karmaşık Sistemlerde Denge Problemlerinin Çözümü



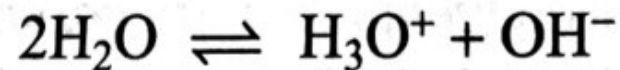
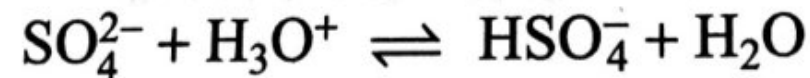
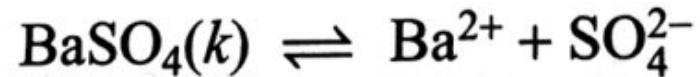


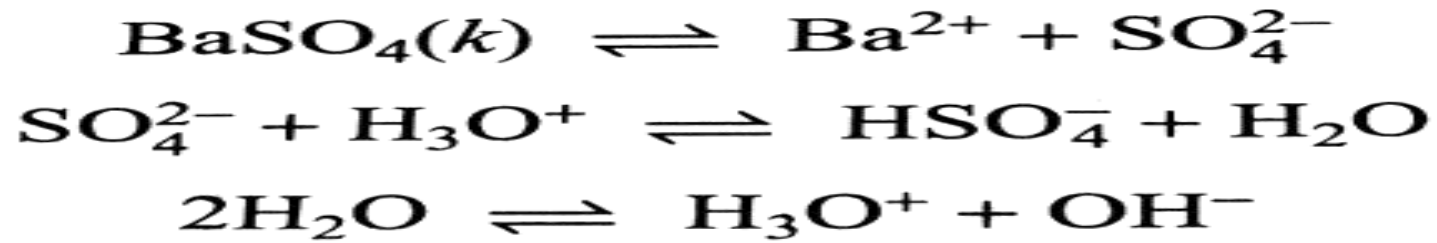
Çoklu Denge Problemlerinin Çözümü İçin Sistematik Yöntem

* Kütle Denkliği Eşitlikleri

Örnek 11-1: Katı BaSO_4 'ün aşırısı ile dengede olan 0,0100 M HCl çözeltisi için kütle denkliği ifadelerini yazınız.

Çözüm: Bu çözeltide aşağıda verilen üç denge kurulur:





Kütle denkliği ifadeleri bu eşitliklere dayanarak aşağıdaki şekilde yazılabilir:

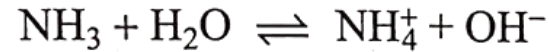
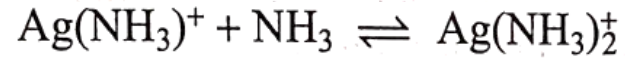
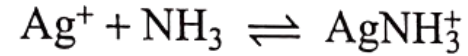
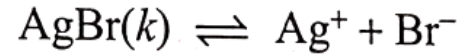
$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad \text{Kütle denkliği}$$

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

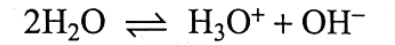
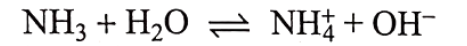
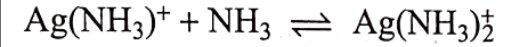
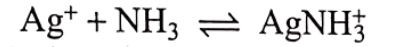
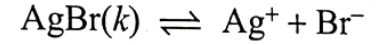
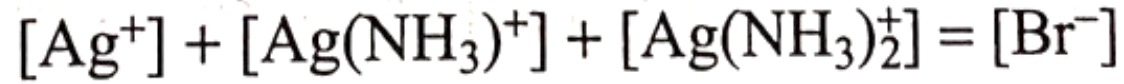
Kütle denkliği

Örnek 11-2: 0,010 M NH_3 çözeltisi AgBr ile doyurulduğunda oluşan sistem için kütle denklığı ifadelerini yazınız.

Çözüm: Buradaki mevcut eşitlikler aşağıdaki gibidir:



Br⁻, Ag⁺ ve Ag(NH₃)⁺ ve Ag(NH₃)₂⁺'nin tek kaynağı AgBr'dür ve başlangıç maddesinde gümüş ve bromür iyonları 1:1 oranında bulunduğundan, bir kütle denkliği eşitliği şu şekilde yazılabilir:



Amonyak içeren türlerin tek kaynağı ise 0,010 M NH₃'dir. Böylece:



Son iki dengeden, her bir NH₄⁺ ve her bir H₃O⁺ için bir hidroksit iyonu oluştuğunu görülebilir.



• Yük Denkliği Eşitliği

Pozitif yükün mol/L sayısı = Negatif yükün mol/L sayısı

0,100 M magnezyum klorür çözeltisi için pozitif ne negatif yüklerin molaritelerini hesaplayalım;



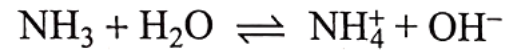
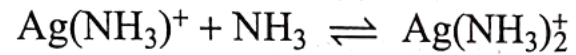
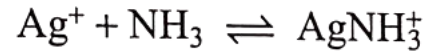
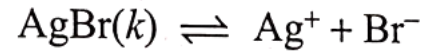
$$\text{mol/L pozitif yük} = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 0,100 + 1,0 \times 10^{-7}$$

$$\text{mol/L negatif yük} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 2 \times 0,100 + 1,0 \times 10^{-7}$$

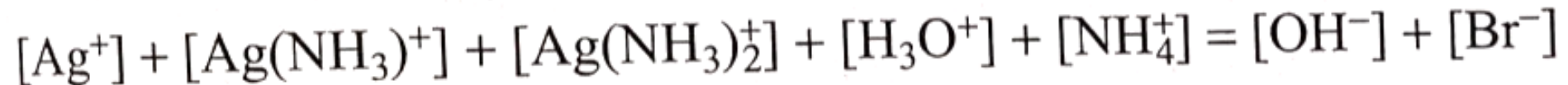
* Yük denklığı eşitliğini elde etmek için pozitif yükün derişimini negatif yükün derişimine eşitleriz:

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 0,200 + 1,0 \times 10^{-7}$$

Örnek : Aşağıdaki sistem için bir yük denklığı eşitliği yazınız.

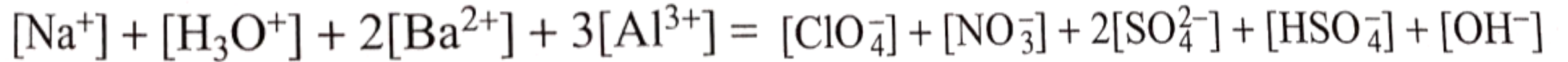


Yük denklığı ifadesi: Pozitif yükün mol/L sayısı = Negatif yükün mol/L sayısı



Örnek :

Sulu NaCl, Ba(ClO₄)₂ ve Al₂(SO₄)₃ içeren bir çözelti için yük denklığı eşitliğini yazınız.



Birden Çok Denge İçeren Problemlerin özümü İçin Adımlar

Adım 1. Bütün dengeler için denkleştirilmiş kimyasal eşitlikleri yazınız.

Adım 2. Aranan türü, denge derişimleri cinsinden ifade ediniz.

Adım 3. Bütün dengeler için denge sabiti ifadelerini yazınız

Adım 4. Sistem için kütle denkliği ifadelerini yazınız.

Adım 5. sistem için bir yük denkliği ifadesi yazınız.

Adım 6. Eşitliklerdeki bilinmeyen derişimlerini sayıp bağımsız eşitlik sayısı ile karşılaştırınız. Bilinmeyen sayısı, eşitlik sayısına eşitse, problem bçözülebilir.

Adım 7 Yaptığınız yaklaştırma ve ihmâllerin geçerli olup olmadığını kontrol ediniz.

Denge Hesaplamalarının Çözümünde Yaklaştırmaların Yapılması

* Sadece **kütle denkliği** ve **yük denkliği** eşitlikleri basitleřtirilebilir.

pH'nın Çözünürlüğe Etkisi

Bazik özellik gösteren bir anyon, asidik özellik gösteren bir katyon veya her ikisini içeren çökeltilerin çözünürlüğü pH'ya bağlı olacaktır.

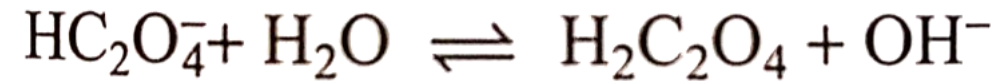
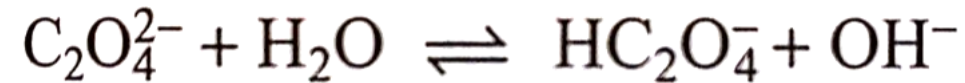
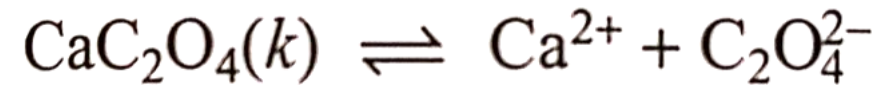
pH Sabit ve Biliniyorsa Çözünürlük Hesaplamaları

Analitik çöktürmeler, genellikle pH'nın önceden belirlenen ve bilinen değere ayarlandığı tampon çözeltilerde gerçekleştirilir.

pH Değişken Olduęunda özünürlük Hesaplamaları

- * pH değişken olduğunda çözünürlük hesaplamaları daha karışıktır.
- * Saf suda çözünürlük hesaplanırken OH^- ve H_3O^+ derişimlerindeki değişimler hesaba katılmalıdır.

* CaC_2O_4 'ün saf sudaki çözünürlüğü hesaplanırken ele alınması gereken 4 denge vardır;



* CaC_2O_4 'ün sudaki çözünürlüğünü hesaplamak için gerekli cebirsel ifadeler

$$\text{çözünürlük} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,7 \times 10^{-9}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5,42 \times 10^{-5}$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5,60 \times 10^{-2}$$

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

Kütle denkliği ifadesi:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Yük denkliği ifadesi:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-]$$

6 bilinmeyen ve 6 eşitlik
✓ Çözüm mümkün.

Çözünürlük Hesaplarına İyonlaşmamış Çözünenin Etkisi

- * Gümüş klorürün doygun çözeltisinde gümüş ve klorür iyonları yanında önemli miktarda iyonlaşmamış gümüş klorür molekülleri de bulunur. Böyle bir sistem için;



= K paydaki terim sabittir ve eşitlik şöyle yazılabilir;

$$[\text{AgCl}(suda)] = K[\text{AgCl}(k)] = K_s = 3,6 \times 10^{-7}$$

$$= K_d = 5,0 \times 10^{-4}$$

Bu iki sabitin çarpımı çözünürlük çarpımına eşittir.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_d \times K_s = K_{\text{çç}}$$

ÖRNEK Suda AgCl'nin çözünürlüğünü hesaplayınız.

$$\text{çözünürlük} = S = [\text{AgCl}(suda)] + [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = K_{\text{çç}} = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

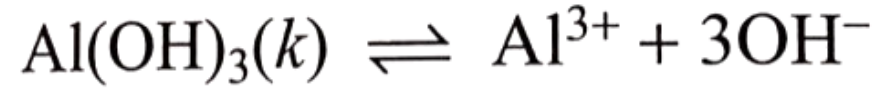
Bu değer ve K_s , Eşitlik 11-25'de yerine konur:

$$S = 1,35 \times 10^{-5} + 3,6 \times 10^{-7} = 1,38 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Komplekstirici Reaktifler Varlığında Çökeltilerin Çözünürlüğü

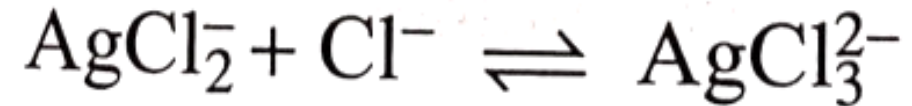
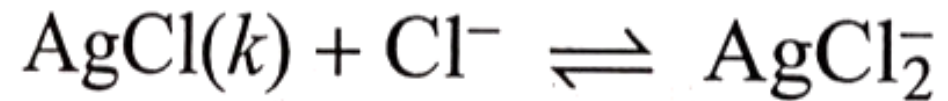
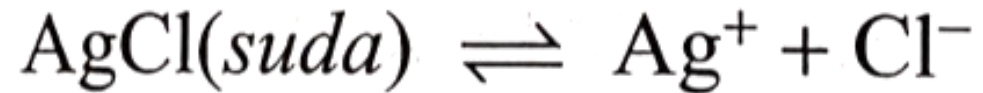
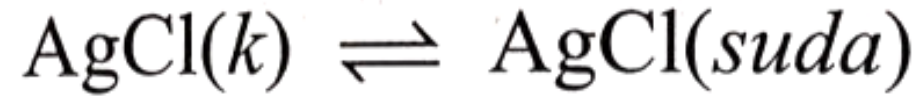
- * Bir çökeltinin çözünürlüğü, çökeltinin anyonu veya katyonu ile kompleks oluşturan reaktiflerin varlığında önemli derecede artabilir.

Örneğin;



+





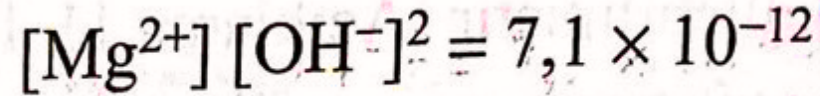
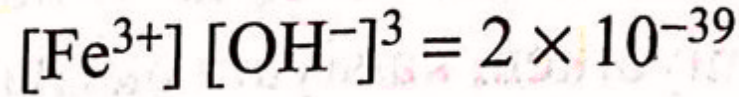
Çöktürücü Reaktifin Derişiminin Kontrolü ile İyonların Ayrılması

- Birçok çöktücü reaktif, çözünürlük farklarına dayanarak iyonların ayrılmasında kullanılır.
- Böyle ayırmalar, aktif reaktif derişiminin uygun ve önceden tayin edilen seviyede tutulmasının sıkı kontrolünü gerektirir.
- Bu tür kontrol uygun tamponlarda çözeltinin pH'sı kontrol edilerek sağlanır.

Ayirmaların Olabilirliđinin Hesaplanması

Örnek : Her bir katyondan 0,10 M içeren bir çözeltide Fe^{3+} ve Mg^{2+} , hidroksitleri halinde nicel olarak ayrılabilirler mi? Ayırma mümkünse, OH^- derişimi hangi aralıkta tutulmalıdır?

İki çökeltinin çözünürlük sabitleri şöyledir:



Önce çöker!!!

- * (1) Fe^{3+} iyonunu nicel olarak çöktürmek için gerekli OH^- derişimi
- * (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin tam çökmeye bağladığı andaki OH^- derişimini hesaplanır.

- * Fe^{3+} derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ M olduğunda çökmenin nicel olduğu (tamamlandığı) kabul edilir.

$$(1,0 \times 10^{-4})[\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$
$$[\text{OH}^-] = [(2 \times 10^{-39}) / (1,0 \times 10^{-4})]^{1/3} = 3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

OH^- derişimi yaklaşık $3,0 \times 10^{-12}$ değerinde tutulursa, Fe^{3+} derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ M değerine düşürülebilir. Bu durum için ortamın oldukça asidik olması gerektiğine dikkat ediniz.

Sülfür ile Ayırmalar

- * Sülfür iyonu ağır metal katyonları ile çözünürlük çarpımları 10^{-10} ile 10^{-90} arasında değişen çökeltiler oluşturur.
- * Hidrojen sülfürün pH'sı kontrol edilerek S^{2-} iyonu derişimi 0,10 M ile 10^{-22} M arasında değiştirilebilir.