

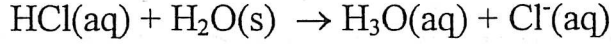
DENEY 6 : ASİT – BAZ REAKSİYONLARI

Gelişmiş ülkelerde çevre kontrol kurumları vardır. Günün her saniyesinde havadaki asit konsantrasyonları bu kurumlarca ölçülür ve sonuçlar bir merkez istasyonuna elektronik olarak gönderilir. Ölçümler burada maksimum emniyet konsantrasyonları ile karşılaştırılır. Endüstride, asitliği izlemek yetmez; asit düzeyi kontrol altında da tutulmalıdır. Basit tüketim maddelerinin asitliği bile sürekli kontrol edilir. Mesela, hazır çorba ambalajlarındaki her bir porsiyonun asitliği aynı olmalıdır; aksi halde lezzet değişir. Vücudumuz da kanımızdaki asitliği otomatik olarak kontrol eden etkin bir fabrika gibi fonksiyon görmektedir. Otomatik kontrol sekteye uğrarsa ölürüz. Açıkçası, asitler ve bazlar insanlık için oldukça önemli olan bileşiklerdir.

İlk kimyacılar, keskin veya ekşi tadı olan bileşikleri asit terimi ile tanımlamışlardır. Mesela sirke, asetik asit, (CH_3COOH) içermektedir. Baz adı verilen ve aynı zamanda alkali olarak da bilinen maddelerin sulu çözeltileri, elde bıraktıkları sabunsu kayganlıkla tanınırlar. Ancak, bileşiklerin sınıflarını tayin etmek amacıyla bunları tatmak veya elle dokunmak çok tehlikelidir; bir laboratuardaki kimyasal maddelerin çözeltilerine asla dokunmamak ve bunların tadına bakmamak gerekir. Aslında asit ve bazların tanınmasında daha az tehlikeli yollar mevcuttur. Mesela, asitler ve bazlar, indikatör adıyla bilinen bazı boyaların rengini değiştirirler. En yaygın indikatörlerden bir tanesi likenlerden elde edilen turnusoldur. Asitlerin sulu çözeltisi mavi turnusolu kırmızıya çevirir.

SULU ÇÖZELTİDE ASİTLER VE BAZLAR

Bir asit molekölü suda çözüdüğü zaman bir su molekölüne bir hidrojen iyonu H^+ , verir ve hidronyum iyonu, H_3O^+ , meydana gelir. Mesela hidrojen klorür, HCl , suda çözüdüğü zaman, bir hidrojen iyonu verir ve elde edilen çözeltili hidronyum iyonu ve klorür iyonlarından meydana gelmiştir:



Bütün asitler sulu çözeltilerinde hidronyum iyonu meydana getirirler. Bir tür, aşağıda belirtildiği gibi davranıyorsa asit olarak sınıflandırırız:

Bir asit, hidrojen içeren ve su ile reaksiyonunda hidronyum iyonlarını meydana getiren bir moleköl veya çok atomlu bir iyonudur. (Bu tanım İsveçli kimyacı Svente Arrheius tarafından yapılmıştır)

Bir çok asit çözümlenme işleminden önce moleköl bir bileşiktir, fakat su içinde elektrolit çözeltiler vermektedir.

Hidrojen klorür, (HCl) ve nitrik asit, (HNO_3), asittir. Her ikisi de hidrojen içerir ve suda hidronyum iyonu oluşturur; her ikisi de turnusolu kırmızıya çevirir. Hidrojen klorürün sulu çözeltilisine, ($HBr(aq)$) hidroklorik asit denir; diğer hidrojen halojenürler benzer isimlere sahiptir; mesela, HBr hidrobromik asittir. Metan (CH_4), bir asit değildir. Her ne kadar bu madde hidrojen içeriyor ise de, suda hidrojenlerini serbest bırakmaz ve turnosol üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Asetik asit, CH_3COOH , su içinde bir tane hidrojenini serbest bırakır (oksijen atomuna bağlı hidrojeni), bu sebeple bir asittir.

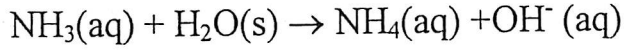
Bir bileşikteki asidik hidrojen atomu, suda hidrojen katyonu halinde serbest bırakılabilen hidrojen atomudur. Bu atom, çoğu zaman, bir molekül formülünde, HCl, HNO₃ ve HClO₄'de olduğu gibi ilk element olarak yazılır. Ancak, asetik asit gibi organik asitlerin formüllerinde, asidik hidrojeni taşıyan formüllerin karboksil grubunun, COOH, formülün sonunda yazılması daha yaygın bir gelenektir; bu gruptaki hidrojen atomlarının asidik olduğunu unutmamak gerekir. Karboksil grubu içeren bileşiklere karboksilik asitler adı verilir.

Biz genellikle asit olan bileşikleri, molekül formüllerinin hidrojen ile başlamasından veya, bunlar organik bileşikse, karboksil grubu içermesinden tanırız. Buna göre, HCl, H₂CO₃ (karbonik asit), H₂SO₄ (sülfirik asit) ve C₆H₅COOH (benzoik asit)in asit olduğunu, ancak CH₄ ve NH₃ (amonyak) ve CH₃OO⁻₂ (asetat iyonunun) olmadığını hemen anlarız.

Şimdi bazları inceleyelim. Bütün bazlar çözeltilerinde hidroksit iyonlarını oluştururlar ve aşağıda belirtilen şekilde davranan her tür, baz olarak sınıflandırılır:

Baz, suda hidroksit iyonu oluşumuna yol açan bir molekül veya iyondur.

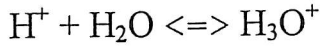
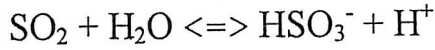
İyonik bir bileşik olan sodyum hidroksit, NaOH, suda çözüldüğü zaman iyonları birbirinden ayrılır ve sudaki hidroksit iyonu konsantrasyonu artar; bu yüzden sodyum hidroksit bir bazdır. Moleküler bir bileşik olan amonyak, (NH₃), hidroksit iyonu içermemektedir. Ancak bu molekül suda çözüldüğü zaman, komşu su molekülündeki bir hidrojen iyonuna yönelerek onu bağlar ve amonyum iyonunu, NH₄⁺, meydana getirir:



Hidrojen iyonunun sudan amonyağa taşınmasının bir sonucu olarak, çözeltilerdeki hidroksit iyonu konsantrasyonu artar, bu yüzden amonyağı bir baz olarak sınıflandırırız.

Bu düzeyde aşağıdaki genellemeyi yapabiliriz:

Suda çözüldükçe H_3O^+ iyonları oluşumuna yol açan maddeler asit, OH^- oluşumuna yol açan maddeler bazdır. Asit bir H_2O molekülüne bir H^+ vererek H_3O^+ oluşturabilir ve genel olan da budur. Fakat CO_2 ve SO_2 gibi bazı maddeler, sudan OH^- iyonları bağlayıp H^+ açığa çıkarabilir ve bu H^+ iyonları da başka H_2O moleküllerine tutunarak H_3O^+ verebilir:



KUVVETLİ VEYA ZAYIF ASİTLER VE BAZLAR

Asit ve bazların sulu çözeltileri elektrolittir ve iyonlaşma oranlarına göre sınıflandırılırlar:

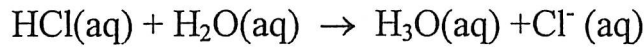
Kuvvetli asit çözeltilerde pratikçe tamamen iyonlaşır.

Zayıf asit çözeltilerde kısmen iyonlaşır.

Burada geçen “iyonlaşma” terimi, asit molekülünden bir su molekülüne hidronyum iyonu oluşturmak üzere bir hidrojenin aktarılması anlamındadır. “Tamamen iyonlaşma” terimi ile, bütün asit moleküllerinin veya iyonlarının,

yapılarındaki asidik hidrojen atomlarını, hidrojen iyonu halinde bir su molekülüne aktardığını ifade etmekteyiz. “Kısmen iyonlaşma” terimi ile de, asit moleküllerinin veya iyonlarının, yapılarındaki asidik hidrojen atomlarının sadece bir kısmını (genellikle çok büyük bir kesrini) kaybettiğini anlatmaktayız.

Hidroklorik asit kuvvetli bir asittir. Hidrojen klorür ve sudan meydana gelen bir çözelti hidronyum iyonları ve klorür iyonları içermekte ve pratikçe hiç HCl molekülü içermemektedir:



Diğer taraftan asetik asit zayıf bir asittir. Yani bu madde, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi su içinde iyonlaşır:



Ancak, bu zayıf bir asit olduğundan dolayı, çözelti esas olarak CH_3COOH moleküllerini ve sadece küçük bir oranda hidronyum iyonları, H_3O^+ , ve asetat iyonlarını, CH_3CO_2^- , içermektedir.

Kuvvetli asitlerin sayısı azdır ve bunların yaygın olanlarının hepsi aşağıdaki Çizelge’de listelenmiştir. Gördüğümüz gibi, bu liste, laboratuvarlarda reaktif olarak çoğu zaman bulunan ve isimleri, hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfirik asit olan üç asiti içermektedir. Bu listede yer almayan birçok asit zayıftır. Mesela, 0,1 M’lık asetik asitin sudaki çözeltisi, ortamdaki her yüz tane asetik molekülüne başına sadece bir tane asetat iyonu içermektedir.

Kuvvetli asitler (Çizelgede verilenler) suda tamamen iyonlaşır; zayıf asitler (bütün diğer asitler) kısmen iyonlaşır.

Bazlar da kuvvetli ve zayıf olarak sınıflandırılırlar:

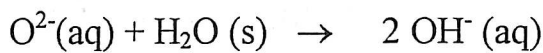
Kuvvetli baz suda tamamen iyonlaşır. NaOH, KOH, Ba(OH)₂, ve Ca(OH)₂ kuvvetli bazlardır.

Zayıf baz suda kısmen iyonlaşır. NH₄OH (NH₃ çözeltisi) ve Mg(OH)₂ kuvvetli bazlardır.

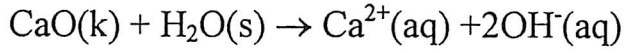
Çizelge: Suda kuvvetli asit ve bazlar

Kuvvetli asitler	Kuvvetli bazlar
perklorik asit, HClO ₄	Lityum hidroksit, LiOH
sülfürik asit, H ₂ SO ₄ (HSO ₄ ⁻)	Sodyum hidroksit, NaOH
hidroiyodik asit, HI (aq)	Potasyum hidroksit, KOH
hidrobromik asit, HBr (aq)	Baryum hidroksit, Ba(OH) ₂
hidroklorik asit, HCl(aq)	Stronsiyum hidroksit, Sr(OH) ₂
nitrik asit, HNO ₃	Kalsiyum hidroksit, Ca(OH) ₂
klorik asit, HClO ₃	

Kuvvetli bazların hatırlanması kolaydır: bunlar, sodyum hidroksit, kalsiyum oksit ve baryum hidroksit gibi, alkali metal ve toprak alkali metal oksitleri ve hidroksitleridir. Metal oksitleri oksit iyonlarını (O)⁻, içermektedir. Ancak çözeltide, oksit iyonları su ile tamamen reaksiyona girecek hidroksit iyonlarını oluştururlar:

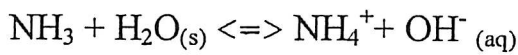


Kalsiyum oksit sönmemiş kireç adı ile de bilinir ve su ile şiddetle reaksiyon verir:



Reaksiyon o kadar şiddetlidir ve bu sırada o kadar çok ısı açığa çıkar ki, eskiden sönmemiş kireç taşınmasında kullanılan ağaçtan yapılmış kayıkların, deliklerden su sızdırdığı zaman yanmalarına sebep olurdu. Sönmüş kireç adı verilen katı kalsiyum hidroksit, Ca(OH)_2 , sönmemiş kirecin, (CaO) , alabileceği kadar suyun tamamıyla reaksiyona girmesi (kireç söndürme) sonucu elde edilir. Sönmüş kireç ziraatte toprağın asitliğinin ayarlanması ve kilin parçalanması amacıyla kullanılır. Metal hidroksitler bazdır, çünkü suda çözüldükleri zaman hidroksit iyonları salarlar.

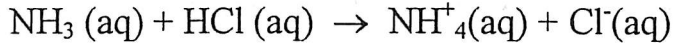
Zayıf bazlar için en tipik örnekler, Mg(OH)_2 , Fe(OH)_2 gibi suda az çözünen metal hidroksitleridir. Amonyak da zayıf bir bazdır. Amonyak suda çözüldüğü zaman, çözeltilde bol miktarda NH_3 molekülleri ve çok küçük bir oranda –genellikle yüz tane molekülde birden daha az- NH_4^+ katyonları ve OH^{-} anyonları bulunur.



Düşük orandaki bu iyonlaşma nedeniyle amonyağın sudaki çözeltisine “amonyum hidroksit çözeltisi” de denir. Aslında amonyum hidroksit bileşiği saf olarak elde edilememiştir. Amonyak çözeltisini böyle adlandırmak da kısmen doğrudur.

Ne zamana amonyak gibi zayıf bir bazın çözeltisini düşünecek olsak, bu çözeltinin hemen hemen tamamının H_2O molekülleriyle sarılmış (hidratize halde) nötral NH_3 moleküllerinden meydana geldiğini bilmeliyiz. Bazın sadece

çok küçük bir oranı katyon (NH_4^+) ve buna eşit sayıda OH^- iyonları halinde bulunmaktadır. Bu iyonlar, asit veya su molekülünden amonyağa aktarılan hidrojen iyonlarının bir sonucudur. Unutmamak gerekir ki, suda iyonlaşma az olsa bile NH_3 çözeltisinin HCl çözeltisi ile reaksiyonu yüzde yüz verimle yürür. Çünkü HCl kuvvetli asittir:



Kuvvetli bazlar (metal oksitleri ve hidroksitleri) çözeltide tamamen iyonlaşırlar, oksit iyonları hidroksit iyonlarına dönüşür. Zayıf bazlar (amonyak ve bunun organik türevleri olan aminler) çözeltide sadece kısmen iyonlaşırlar.

KANTİTATİF ANALİZ

Bir maddenin miktarını bulmak için yapılan analize “kantitatif analiz” denir. Maddenin tanınması yani kimliğinin belirlenmesi için yapılan analizler ise, “kalitatif analiz” adını alır.

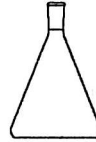
Kantitatif analizde bir cihaz kullanılıyorsa yapılan işlem bir “enstrümental analiz” dir; yani cihazlı analizdir. Ölçme aracı olarak sadece terazi kullanılıyorsa kullanılan teknik “gravimetrik analiz” dir. Analiz sırasında sıvı veya gaz hacimlerini ölçmek de söz konusu ise, o zaman analiz tekniğimize “volumetrik analiz” denir.

Bu deneyde de, asitlerin ve bazların miktarlarının volumetrik teknikle bulunması konusu ele alınacaktır. Bunun için, önce miktarları belirlenecek olan maddenin bir çözeltisi hazırlanacak, sonra bu çözelti başka bir maddenin derişimi bilinen başka bir çözeltisi ile reaksiyona sokulacaktır.

Çözelti hacmini ölçmek için kullanılan ve altta şekli görülen musluklu gereçlere “büret”, çözeltilerle çalışılırken kullanılan yarı konik cam kaplara da “erlen” denir.

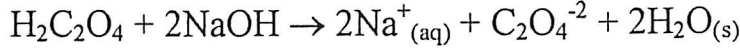


büret



erlen

Sözgelişi, bir numunedeki okzalik asit ($H_2C_2O_4$) miktarını volumetrik yoldan bulmak için aşağıdaki reaksiyondan faydalanabiliriz:



Tayin (yani kantitatif analiz) yapılırken, önce $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ü içeren örnek suda çözülür. Böylece tayin edilecek maddenin (analitin) bir çözeltisi hazırlanmış olur.

Reaksiyonda kullanılacak NaOH'ın derişimi bilinen (ayarlı) bir çözeltisi hazırlanır. Derişimi bilinen çözeltiye "titrant" denir. Titrant çözeltisi bir bürete doldurularak, musluk yardımı ile çözelti üst yüzeyi büretin sıfır çizgisine denk getirilir. Analit çözeltisi ise erlene konur ve erlen, büretin altına yerleştirilir.

Kantitatif analizde kullanılan reaksiyonun sonlandığı noktayı bilmek çok önemlidir. Çünkü bu, ayarlı çözeltinin gerekli olan hacmini ölçmek için esastır. Reaksiyonların tam sona erdiği noktaya "eşdeğerlik noktası", büretten ayarlı çözelti ilavesinin kesildiği noktaya da "sonlanma noktası" denir. İdeal bir işlemde eşdeğerlik noktası ile sonlanma noktası aynıdır. Pratikte bu iki nokta birbirine çok yakın olmalıdır.

Sonlanma noktasını yakalamak için, asidik ortamdaki rengi, bazik ortamdakinden farklı olan maddelerden yararlanılır. Böyle maddelere "belirteç" veya "indikatör" denir. İndikatör bize, ayarlı çözelti ilavesini durdurmamız gereken noktayı yakalama imkanı verir; bu noktada eklenen titrantın hacmi, analit ve titrant arasındaki stokiyometrik oranın gerektirdiği değere çok yakındır. Örneğin, eğer içinde birkaç damla fenol ftalein bulunan okzalik asit çözeltisi titre edilirse, stokiyometrik noktadan sonra bazın fazlasında, indikatörün rengi pembe olur. İndikatörün renk değişimi keskin olduğundan, stokiyometrik nokta ile sonlanma noktası çok yakındır. Burada indikatörün

renginin deđiřtiđi anda okunan titrant hacmi “reaksiyon için gerekli eşdeğer hacim”e eşit kabul edilir.

Bir titrasyonun yorumlanması için, denkleştirilmiş denklemden, stokiyometrik bağıntıyı bilmek gerekir. Bağıntı için, mol oranlarında kullanılan yol kullanılır. Burada yeni basamak, özeltelerin molaritelerini kullanarak, reaktiflerin mol sayıları ve titrant ile analitin hacimleri arasında ilişki kurmaktır.

Volumetrik analizlere “titrasyon” da denir. Titrasyonlardaki sonlanma noktası, indikatörler yardımı ile belirlenebileceği gibi çözeltinin pH değerini ölçülerek de bulunabilir. Asit-baz titrasyonlarında, eşdeğerlik noktası civarındaki pH değişimini çok hızlı olur. Bu özellik kullanılarak, titrant hacminin eşdeğer hacme çok yakın olduğu bir an yakalamak mümkündür.

Analit ve titrant türleri arasındaki stokiyometrik bağıntı, titrantın molaritesi ile birlikte kullanılarak analitin molaritesi bulunur.

Titrasyon Sonuçlarının Yorumu

Tipik bir titrasyonda bilinen veriler, analitin hacmi, titrantın molaritesi ve stokiyometrik noktaya ulaşabilmek için gerekli titrantın hacmidir. Amacımız analitin miktarını (ve hacmini biliyorsak molaritesini) bulmaktır. Bunun için üç basamaklı bir strateji izlenir.

1. adım: Titrantın molaritesi ve hacmi kullanılarak büretten eklenen titrantın mol sayısı hesaplanır:

Titrantın mol sayısı n ise,

$$n = [\text{titrantın hacmi (L)}] \cdot [\text{molaritesi (mol/L)}]$$

olur.

2. *adım*: Titrant ve analit türleri arasındaki stokiyometrik bağıntı, denkleme bakılarak yazılır ve titranton mol sayısına karşı gelen analit mol sayısı bulunur.

Bu örnek için analit/titrant oranını reaksiyon denkleminde bulup, bu oranı dönüşüm faktörü olarak alırız ve sonra bu oranı kullanarak analitin mol sayısını buluruz

$$\text{Analitin mol sayısı} = (\text{titrantın mol sayısı}) \times (\text{dönüşüm faktörü})$$

3. *adım*: Analitin mol sayısı orjinal çözeltinin hacmine bölünerek (biliniyorsa) analitin molaritesi hesaplanır.

$$\text{Analitin molaritesi} = \frac{\text{Analitin mol sayısı}}{\text{çözeltinin hacmi (L)}}$$

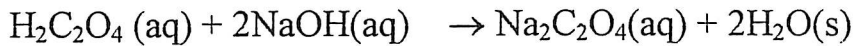
Örneğin; 25,00 mL'lik bir okzalik asit çözeltisinin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.500M NaOH (aq) ile titre edildiğini ve sonlanma noktasının 38,0 mL baz eklendiğinde görüldüğünü varsayalım. Bu durumda okzalik asidin molaritesi nedir?

1 *adım*: Eklenen NaOH'ın mol sayısı bulunur. NaOH'ın mol sayısı

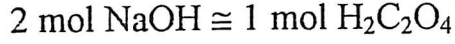
$$= (38,0 \times 10^{-3} \text{L}) (0,500 \text{ mol L}^{-1})$$

$$= 1,90 \times 10^{-2}$$

2. *adım*: Nötralizasyon reaksiyonu



Aşağıdaki stokiyometrik oran yazılabilir.



Böylece; orijinal analit çözeltisindeki $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün mol sayısı bulunabilir

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün mol sayısı

$$= (1,90 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}) \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol NaOH}}$$

$$= 9,50 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

3. adım: Buradan, asidin molaritesi bulunur.

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 'ün molaritesi} = \frac{9,50 \times 10^{-3}}{25,00 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

Sonuç olarak orijinal çözelti, 0,380 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (aq) çözeltisidir.

ASİT-BAZ TİTRASYONLARI

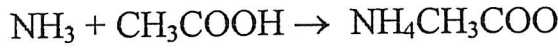
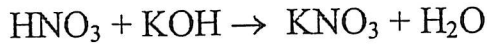
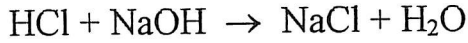
(NÖTRALİMETRİ)

Sulu ortamda bir asitle bir baz arasında meydana gelen,

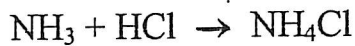
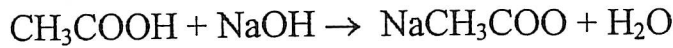


reaksiyonuna, nötralleşme reaksiyonu, bu reaksiyon üzerine kurulu tayin metoduna da nötralimetri denir. Tanım her ne kadar reaksiyon sonunda ortamın nötral olmasını ima ederse de, bu hale (nötral olma) her zaman rastlanmaz.

Aşağıdaki asit ve bazların verdiği reaksiyonlarda ortam nötraldir. Çünkü, asit ve bazların iyonlaşma dereceleri birbirine çok yakındır.



Aşağıdaki reaksiyonlara da nötralleşme reaksiyonları denirse de, ama gerçekte eşdeğerlik anındaki ortamlar nötral değil, birincide bazik, ikincide ise asidiktir. Nötralleşme reaksiyonlarının çoğunda, eşdeğerlik anındaki ortam zayıf asidik veya zayıf bazik olur.



AYARLI ÇÖZELTİLER

Her asit ve baz, titrimetride titrant olarak kullanılamaz. Bu amaçla kullanılacak asit ve bazlarda aranan başlıca özellikler şunlardır:

- 1- Sulu ortamda önemli ölçüde iyonlarına ayrılmaları
- 2- Seyreltik çözeltilerinde uçucu olmamaları
- 3- Seyreltik çözeltilerinin hava ve ışıktan kolaylıkla etkilenmemesi
- 4- Seyreltik çözeltilerinin kuvvetli yükseltgen veya indirgen olmaması
- 5- Titrasyon sırasında oluşturacakları tuzların suda çözünmeleri gerekir.

TİTRİMETRİDE KULLANILAN BAŞLICA ASİT VE BAZLAR

ASİTLER

Ayarlı veya standart çözeltileri yapılarak titrasyon işlerinde kullanılan başlıca asitler hidroklorik asit, perklorik asit, asetik asit, sülfirik asit ve nitrik asittir.

Hidroklorik Asit Çözeltisi: Yükseltgen veya indirgen özelliği olmadığı için HCl, asit-baz titrasyonlarında ideal bir asittir. Bu asitin başka bir üstün yönü de, klorür tuzlarının suda bol çözünmesidir. Bu özellik, titrasyon esnasında renkli (veya beyaz) çökelek oluşmaması açısından önemlidir. Çözünmeyen başlıca klorür tuzları AgCl, Hg₂Cl₂, ve PbCl₂'dir; bu tuzlarında asit baz reaksiyonlarında oluşması ender bir haldir.

Perklorik Asit Çözeltisi: Perklorik asit, seyreltik halde ve soğukta yükseltgen olmadığından çok kullanılır. Suda kolay çözünen ve iyonlarına ayrılan bir asittir. Potasyum ve amonyum perklorotlar hariç, tuzları genel olarak suda bol çözünür.

Sülfirik Asit Çözeltisi: Sülfirik asit, suda çok çözünen ve iyonlarına ayrılan bir asittir. Seyreltik halinde, hiçbir yükseltgenme etkisi yoktur. Havadan etkilenmez. Toprak alkali ve kurşun sülfatlar hariç, sülfatlar genel olarak suda bol çözünürler.

Nitrik Asit Çözeltisi: Nitrik asit çözeltisi seyreltik halinde bile yükseltgendir. Işık ve sıcaktan etkilenir. Bundan dolayı ancak özel hallerde titrasyon için kullanılır. Ortama konan indikatörler üzerine de yükseltgen etkisi vardır.

BAZLAR

Ayarlı veya standart çözeltileri yapılarak titrasyon işlerinde kullanılan başlıca bazlar, sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve potasyum hidroksittir.

Sodyum Hidroksit: Sodyum hidroksit kuvvetli bir bazdır. Havadan kolaylıkla karbondioksit ve nem kaptığı için yapısı derişimi zamanla değişir. Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltisi %50'lik NaOH çözeltisinden hazırlanır. Bu çözelti içinde sodyum karbonat pek az çözüdüğünden çöker. Çökeleğın üstündeki berrak çözelti alınarak, karbonatsız sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanır. Sodyum hidroksit çözeltisi, içinde bulunduğu cam kaba etki ederek silikatkarı oluşturur. Bu yüzden derişik baz çözeltileri uzun süre saklanamaz.

Potasyum Hidroksit: Kuvvetli bir bazdır. Havadan kolaylıkla nem kapar. Karbonatsız potasyum hidroksit çözeltisi hazırlamak, K_2CO_3 'ın kalevi

ortamda bile çok çözünmesinden dolayı mümkün değildir. KOH, çözeltisi içinde bulunduğu cam kaba kolaylıkla etki eder. Aynı zamanda, sodyum hidrokside nazaran daha pahalıdır. Bu sebeplerden ötürü çok seyrek kullanılır.

Sodyum Karbonat: Sodyum karbonatın çözeltisi özellikle, kuvvetli asit titrasyonları için yapılır. Sodyum karbonatı ucuz ve çok saf olarak elde etmek mümkündür.

ASİT VE BAZLARIN AYARLANMASI

Bir asit veya baz genellikle iki şekilde ayarlanır.

- a) Direkt metotlar: Primer standart olarak bulunabilen asit veya bazdan 0,1000 N bir çözelti elde etmek için, maddenin eşdeğer kütlelerinin onda biri, üçüncü ondalığa kadar doğru şekilde tartılıp, bir balon jöje içinde çözülür; saf suyla litreye tamamlanır.
- b) İndirekt metotla; Primer standart olarak bulunamayan maddeler indirekt metotla hazırlanır. İndirekt metotla hazırlama da iki şekilde yapılır.

1- Ayarlanacak madde asit ise, yaklaşık normalitede hazırlanır ve kendisinden alınan belli bir miktar, daha önce primer standardından hazırlanmış ayarlı bir bazla titre edilir. Böyle bir titrasyonda,

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlikten de ayarlanacak maddenin N_1 normalitesi hesaplanır.

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

NV çarpımına milieşdeğer sayısı veya normal çözeltinin olarak mililitre sayısı denir. Bu sayının, maddenin milieşdeğer kütlesi ile çarpımı, o maddenin gram olarak miktarını verir. Yani;

$$NV \times \frac{M_A}{Z} \times 10^{-3} = m$$

yazabiliriz. Burada M_A maddenin mol kütlesi, z tesir değeri ve m ise gram cinsinden kütlesidir. $M_A/z \times 10^{-3}$ terimi ise eşdeğer kütleyle eşittir.

2- Gene asit ayarlamak istediğimizi ve ayarlı baz çözeltisi bulunmadığını buna karşılık, primer standart baz bulunduğunu varsayalım. Bu taktirde primer standart bazdan belirli bir kütle alınır ve normalitesi yaklaşık olan asitle titre edilir. Buna göre,

$$NV = m \times z / M_A$$

eşitliği kullanılır. Aslında bununla yukarıdaki eşitlik arasında hiçbir fark yoktur. Çünkü, bir maddenin gram olarak kütlesinin milieşdeğer kütlesine bölümü, o maddenin, milieşdeğer sayısını verir. Milieşdeğer sayısı da daha önce görüldüğü üzere NV'dir.

Örnek : Yaklaşık 0,1 N HCl çözeltisinin ayarlanmasında 0,3000 gram Na_2CO_3 kullanılmış ise milieşdeğer sayısı nedir?

Cevap: Na_2CO_3 bileşiğinin milieşdeğer kütlesi (m_{eq})

$$m_{eq} = \frac{M_A}{z \times 1000} = \frac{106,0}{2 \times 1000} = 0,053 \text{ gx(eşd)}^{-1}$$

olacaktır.

Buna göre bu miktar sodyum karbonat çözeltisi olsaydı, eşdeğer sayısı,

$$\frac{0,300}{0,053} = 5,47eşd$$

olacaktı. Birbiriyle reaksiyon veren ayarlı çözeltilerde,

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

bağıntısı mevcuttur. $N_1 V_1 = N_2 V_2$ ifadesi herhangi bir çözeltinin, normal çözelti cinsinden mililitre veya milieşdeğer sayısını verir. Herhangi bir bazın 1 milieşdeğeri, herhangi bir asidin 1 milieşdeğerini nötrleştirir. Milieşdeğer sayısının, milieşdeğer kütle ile çarpımı gram olarak madde kütlelerini verir. Aksine, bir maddenin gram miktarının milieşdeğer kütleyle oranı, çözeltisinin normal çözelti olarak mililitre sayısını verir.

$$NVx\left(\frac{M_A}{z} \times 10^{-3}\right) = m$$

Öte yandan

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Olduğundan,

$$N_2 V_2 x (\text{milieşd.kütle}) = m$$

dir. Demek ki, sarfedilen asidin mL sayısı ile normalitesinin çarpımı, primer standart maddeden alınan tartımın, gene primer standart maddenin milieşdeğer kütlelerinin oranına eşittir.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 = 5,47$$

$$N_2 = \frac{5,47}{54,10}$$

$$N_2 = 0,1011 \text{ eşd/L}$$

Not: Titrasyonlarla bulunan normaliteler, yaklaşık binde 1-2 kadar hatalı çıkar. Bu hata, titrasyonlarda dönüm noktasının iyi tayin edilememesinden ileri gelir. Hatayı mümkün olduğu kadar küçük tutmak için, titrasyonda kullanılan çözeltinin 40-50 mL'den az olmaması gerekir.

AYARLI ASİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Laboratuarlarda kullanılan ayarlı asit, genellikle hidroklorik asittir. Bu asit, saf (HCl) haliyle bir gazdır. Piyasada sulu çözeltisi halinde satılır. Ticari HCl çözeltileri %36-%38 derişimlidir ve su çekebilirler; HCl buharı kaybedebilirler; bu yüzden derişimleri tam olarak bilinemez.

Ticari HCl çözeltisi, uygun oranda seyreltilerek yaklaşık 0,1M derişim sağlanınca, HCl buharı kaybı problemi olmaz; nem çekme özelliği de ihmal edilebilir. Fakat şişedeki derişik HCl'den çıkarılarak hazırlanan çözeltilerin derişimleri yaklaşık değerlerdir. Çünkü şişedeki ana çözeltinin derişimi yaklaşıktır.

Yaklaşık derişimi 0,1M olan HCl'nin tam derişimini bulabilmek için iyi saflaştırılabilen bir baz gerekir. bu iş için çok uygundur. Ayar için kullanılacak Na_2CO_3 önce 270 °C'de yarım saat kadar kurutulur. Bu şekilde kurutulmuş olan sodyum karbonat, nem çekmeyecek şekilde muhafaza edilir. Saf Na_2CO_3 ile HCl çözeltisi ayarı için bir uygulama deney kısmında verilmiştir.

BAZLARIN AYARLANMASI

Potasyum hidroksit, baryum hidroksit gibi bazların ayarlı çözeltileri hazırlanabilir, fakat en çok hazırlanan ve kullanılan ayarlı baz çözeltisi sodyum hidroksit çözeltisidir. NaOH ve diğer bazlar saf olarak muhafaza edilemediklerinden, primer standart olarak kullanılamazlar. Diğer bir deyimle, eşdeğer kütlelerini çözüp hacmi litreye tamamlamakla normal çözeltileri elde edilemez.

Ticarette bulunan en saf sodyum hidroksit bile (yüzeyinden nem ve karbondioksit kapması neticesi) az çok kirlidir. Bundan dolayı sodyum hidroksit çözeltisi yaklaşık derişimde hazırlanır ve ondan sonra bir asit çözeltisiyle ayarlanır.

Deney I: Saf Na_2CO_3 ile HCl Çözeltilerinin Ayarlanması

Dördüncü hanesine kadar doğru tartılmış 0,2-0,3 gramlık bir numune, 250 ml'lik erlene alınır. 100 ml karbon dioksitsiz suda çözülür. Bundan sonra birkaç damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir. İndikatörün fazlasından sakınmak gerekir. Çünkü indikatörler ya zayıf organik asit veya zayıf organik bazlardır. İndikatörün fazlasında, dönüm noktası da kesinlikle gözetlenemez.

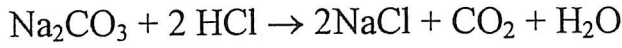
Yaklaşık 0,1 N HCl çözeltisi, 10 mL derişik (12 N) hidroklorik asidin litreye tamamlanmasıyla elde edilir. Erlen içinde çözülmüş olan karbonat, ayarlı bürete konmuş olan yaklaşık 0,1N HCl asit çözeltisiyle titre edilir. Titrasyon esnasında büretin ucu, mümkün olduğu kadar erlenin ağzından içeri girmeli ve musluğu baş parmakla şehadet parmağı arasına gelecek şekilde sol elle, erlen de sağ elle muntazam bir şekilde tutulmalıdır. Titrasyon, kap içeriği devamlı çalkalanarak ve büretten damla damla çözelti aktarılarak yapılır. Bu

oldukça dikkat isteyen bir işlemdir. Çözeltinin sıçramamasına ve kabın iç cidarında fazla dağılmamasına dikkat edilir.

Titrasyona, çözeltinin rengi hafif kırmızı olana kadar devam edilir. Bundan sonra, çözelti CO₂'in uzaklaşması için ısıtılır. Bu arada, çözeltinin çalkalanması gerekir. Böylece, CO₂'nin çıkması kolaylaşır. CO₂, asit olduğu için ortamda bulunması yanlışığa sebep olur. Bundan sonra soğutulan çözelti üzerine, rengi tekrar hafif kırmızı olana kadar asit ilave edilir.

Hesaplama

Titrasyonda,



reaksiyonu cereyan eder. Bir mol sodyum karbonat, iki mol hidroklorik asitle reaksiyona girer. O halde sodyum karbonatın eşdeğer kütlesi, mol kütlelerinin yarısı yani, 53 g/eşd, milieşdeğer kütlesi ise $53/1000 = 0,0530$ mg/eşd'dir. Ayrıca böyle bir tepkimede;

$$\text{milieşdeğer gram (tepkimeye giren asit)} = \text{milieşdeğer gram (tepkimeye giren baz)}$$

ve

$$NVx \frac{M_A}{Z} x 10^{-3} = m$$

eşitliği hatırlanırsa

Burada :

N : Asitin normalitesi

V : Titrasyonda sarfedilen asitin hacmi, mL

M_A : Na_2CO_3 'ün mol kütlesi, 106 g/mol

Z : Na_2CO_3 'ün tesirdeğerliği, 2

m : Na_2CO_3 'ün kütlesi, g

$N_{\text{baz}} V_{\text{baz}} = 0,053 \text{ g/eşd.g}$

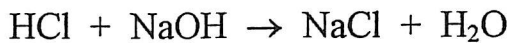
Olduğuna göre asitin normalitesi, N hesaplanabilir.

Deney II : Ayarlı HCl çözeltisi ile NaOH çözeltisinin ayarlanması

Katı NaOH'ten yaklaşık 4 g'lık bir tartım, 250 mL'lik bir behere konularak saf suda çözülür ve 1 L'lik bir balon jøjeye aktarılarak hacmi saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Yaklaşık 0,1 N olarak hazırlanmış bu baz çözeltisi kuru ve temiz bir titrasyon büretine sıfır ayar çizgisine dikkat edilerek doldurulur. Ayrıca temiz ve kuru bir erlene bir pipet yardımıyla hacmi tam olarak bilinen yaklaşık 12 mL-13 mL ayarlı HCl çözeltisi konularak üzerine 1-2 damla metil kırmızısı ilave edilir ve rengi hafif kırmızı olana kadar daha önce anlatıldığı şekilde baz çözeltisi ile titre edilir.

Hesaplama

Titrasyonda



tepkimesi gerçekleştiğine göre;

$$N_{\text{asit}} V_{\text{asit}} = N_{\text{baz}} V_{\text{baz}}$$

eşitliği hatırlanırsa bazın derişimi kolaylıkla hesaplanabilir.

Deney III : Derişimi bilinen (ayarlı) NaOH çözeltisi ile

okzalik asit miktarının kantitatif olarak tayini

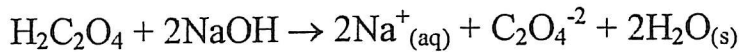
Ayarlı NaOH çözeltisi önceden temizlenmiş ve kurutulmuş bürete, sıfır çizgi ayarına dikkat edilerek doldurulur. Büret spor yardımıyla sabitlenir. Erlenide bulunan katı numune (okzalik asit, $H_2C_2O_4$) yaklaşık 100 mL saf su ile çözülür ve üzerine 1-2 damla belirteç çözeltisinden ilave edilir. Erlenin boyun kısmından sağ el ile tutulurken sol el ile de büretin musluğu uygun şekilde kavranır (görevli asistandan yardım isteyiniz). Dönüm noktası yaklaşırken, çözeltinin baz damlatılan bölgesinde kırmızı rengi turuncuya döner; sonra yeniden kırmızılaşır. Bu andan itibaren ayarlı NaOH çözeltisi ilavesi yavaşlatılır ve rengin sarıya döndüğü ana kadar titrasyona devam edilir. Sarfedilen baz miktarı kaydedilir.

Hesaplama: Dönüm noktasına kadar sarf edilen NaOH'ın bilinen derişimi "a" mol/L ve hacmi "b" mL ise,

$$\text{NaOH'ın mol sayısı} = (a \text{ mol/L}) \times (b \cdot 10^{-3} \text{ L}) = ab \text{ mol}$$

olur.

Nötralizasyon reaksiyonu;



olduğundan dolayı;

2 mol NaOH, 1 mol $H_2C_2O_4$ ' ü nötralleştirmiştir. Buna göre,

$H_2C_2O_4$ 'ün mol sayısı = $ab/2$ mol olacaktır.

$H_2C_2O_4$ 'ün kütlesi = $(ab/2 \text{ mol}) \times 90 \text{ g/mol}$ olacaktır.

Ancak numune, hacmi bilinen bir çözelti halinde (c mL) hazırlanmışsa numunenin derişimi de aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$H_2C_2O_4 \text{ 'ün molaritesi} = \frac{ab / 2 \text{ mol}}{c \times 10^{-3} L}$$