

# *KİM0219 Analitik Kimya I*

*Sulu Çözeltiler ve Kimyasal Denge*

## Sulu Çözeltilerin Kimyasal Bileşimi

Su azda olsa kendi kendine iyonlaşır ve elektriği iletir.



Çözelti ortamında elektrik iyonlar tarafından taşınır. Bir çözeltinin elektriği iletebilmesi için maddenin iyonlarına ayrışması gerekir.

**Elektrolit;** çözüldükleri zaman iyonlaşarak elektriği saf sudan daha iyi ileten madde örneğin NaCl

**Elektrolit çözeltileri;** Elektriği saf sudan daha iyi ileten çözeltiler

Elektrolit olmayan maddeler suda iyonlarına ayrılmadan moleküler halde çözünürler. Örnek üre, şeker...

**Kuvvetli elektrolit;** bir çözücüde tamamen iyonlaşarak çözünürler.

**Zayıf elektrolit;** bir çözücüde kısmen iyonlaşarak çözünürler.

## Asitler ve Bazlar

Brønsted-Lowry teorisine göre;

**Asit**, proton veren, **baz** ise proton alan maddedir.

Bir asit, ancak ortamda bir proton alıcısı (bir baz) olduğu zaman proton verir.

Bir baz, ancak ortamda bir proton vericisi (bir asit) olduğu zaman proton alır.

Bir madde ancak bir bazın bulunduğu ortamda asit; bir asidin bulunduğu ortamda ise baz gibi davranır.

Tuz, bir asit ile bir bazın reaksiyonu sonucu oluşur.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ...

## Konjuge asit ve bazlar

Brønsted-Lowry tanımına göre; **bir asidin** iyonlaşarak oluşturduğu türe kendisini oluşturan asidin **konjuge (eşlenik) bazı** denir ve proton alma meylindeydir.

**Konjüge baz**, bir asitin proton vermesi ile oluşan türdür.



Her **baz** bir proton alarak kendisinin **konjuge (eşlenik) asidini** oluşturur.

**Konjüge asit**, bir bazın proton alması ile oluşan türdür.

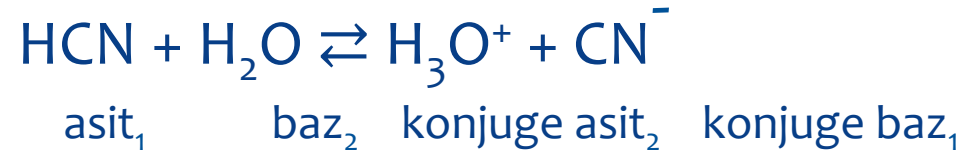
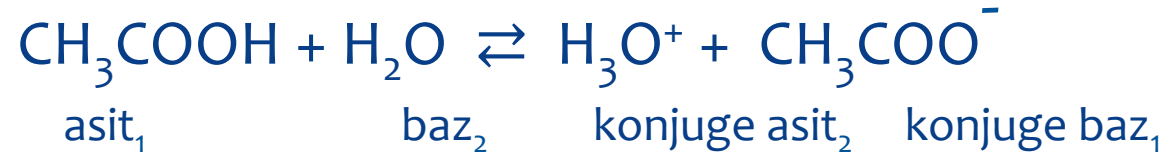


Bu iki eşitlik birleştirildiği zaman elde edilen eşitlik asit-baz veya nötralleşme reaksiyonudur.



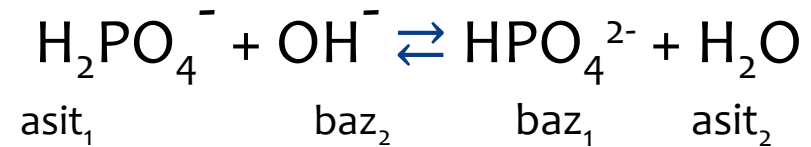
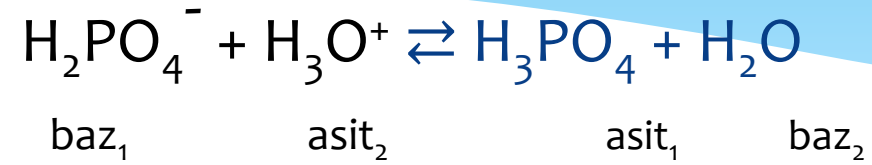
Reaksiyonun hangi yönde yürüyeceği iki asidin proton verme veya bazların proton alma eğilimine bağlıdır.

Çözücülerin çoğu proton alma veya verme eğilimindedir. Bu yüzden çözdükleri maddelerin asitlik bazlık kuvvetlerini belirlerler

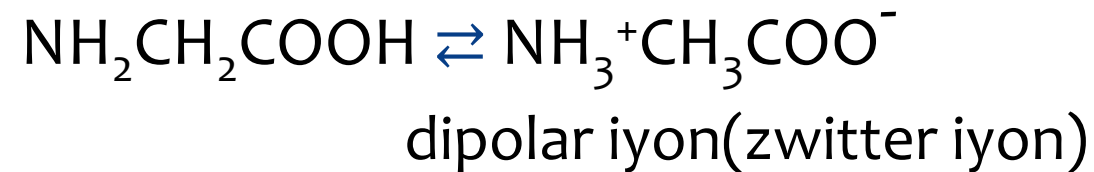


## Amfiprotik Türler

Hem asidik hemde bazik özellik gösteren maddelere amfiprotik madde denir



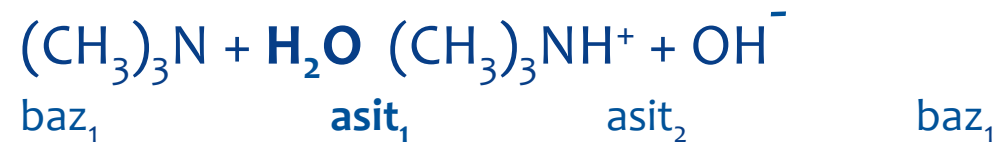
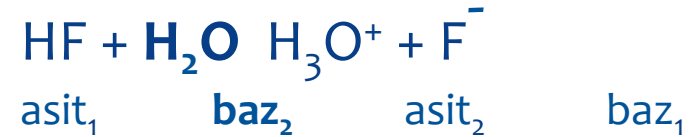
Aminoasitlerin bazıları



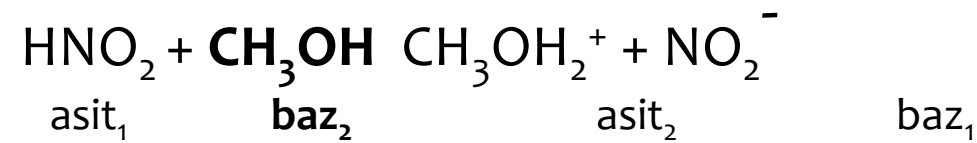
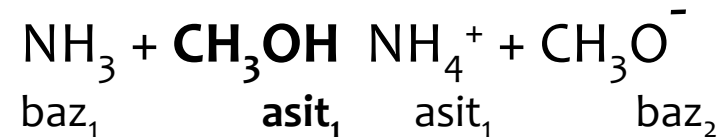
## Amfiprotik Çözücü

Bazik maddelerin varlığında asit; asidik maddelerin varlığında ise baz özelliği gösterirler. Bu tür çözücüler kendi kendine iyonlaşırlar. Su, metanol, etanol, susuz asetik asit...

Çözücü su ise;



Çözücü metanol ise;



## Otoprotoliz (otoiyonlaşma)

Bir maddenin moleküllerinin kendiliğinden reaksiyona girerek bir çift iyon oluşturmasıdır.





## Asitlerin ve bazların kuvvetleri

\* **Kuvvetli asit;** bir çözücüde çözündükleri zaman tamamen iyonlaşırlar.

En çok kullanılan kuvvetli asitler HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deki ilk proton, HBr, HI ve organik sülfonik asitler (RSO<sub>3</sub>H)' dir.

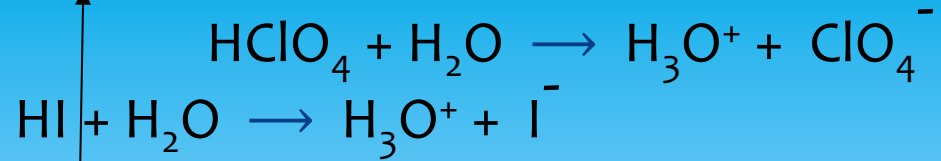
\* **Zayıf asit;** bir çözücüde çözündükleri zaman kısmen iyonlaşırlar. Çözeltide hem iyonlaşmamış asit molekülü hem de onun konjuge bazı bulunur.

\* **Kuvvetli baz;** bir çözücüde çözündükleri zaman tamamen iyonlaşırlar.

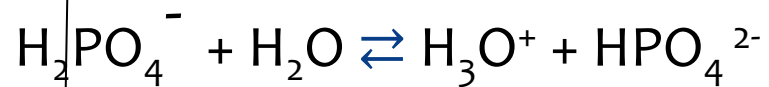
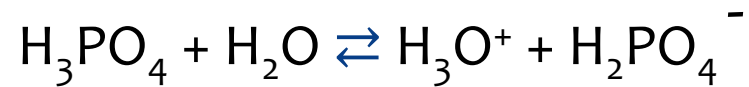
Çok kullanılan kuvvetli bazlar arasında NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> ve kuarterner amonyum hidroksit (R<sub>4</sub>NOH) sayılabilir.

\* **Zayıf baz;** bir çözücüde çözündükleri zaman kısmen iyonlaşırlar. Çözeltide hem iyonlaşmamış baz molekülü hemde onun konjuge asidi bulunur.

Kuvvetli asit



Zayıf baz



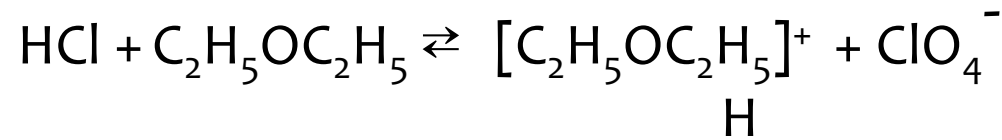
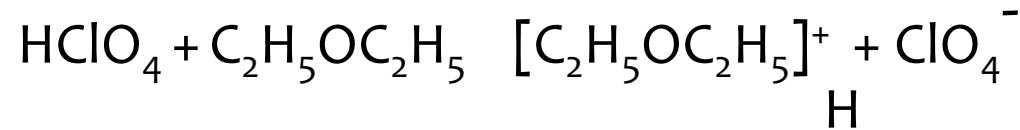
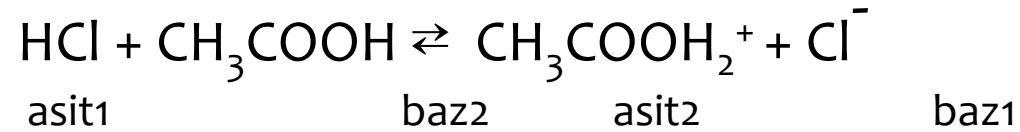
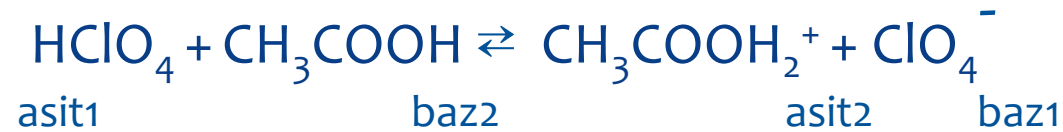
Zayıf asit

Kuvvetli baz

Asit ve bazların kuvvetleri çözüdüğüleri çözücüye göre belirlenir. Çözücü su ise  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deki ilk proton tamamen iyonlaşırlar çok kuvvetli asitlerdir. Kuvvetlerinde fark gözlenmez. Bu etkiye çözücünün **seviyeleme etkisi** denir.

**Seviyeleme çözücüsünde**, asitler tamamen iyonlaştığı için kuvvetleri arasında fark gözlenmez.

**Farklılandırıcı çözücüde**, çeşitli asitler farklı derecelerde iyonlaşırlar ve farklı kuvvete sahiptirler.



## Kimyasal Denge

Kimyasal reaksiyonların çoğu tersinirdir. İleri ve geri yöndeki reaksiyonun hızı birbirine eşit olduğu anda kimyasal denge durumuna ulaşılır. Denge durumunda reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyon oranları sabittir.

Bir kimyasal reaksiyondaki denge durumu (dengedeki derişim ilişkisi) dengeye ulaşma yolundan bağımsızdır.

**Le Chatelier** ilkesine göre; dengedeki bir sisteme dışardan bir etki uygulanırsa, sistem bu etkiyi yok edecek yöne doğru kayar.

- \* Sıcaklık değişimi etkisi
- \* Basınç deęiřimi etkisi
- \* Derişim deęiřimi etkisi

Reaksiyonda yer alan türlerden birinin miktarının değiştirilmesi ile ortaya çıkan denge kaymasına **kütle etkisi** denir.

## Denge Sabiti İfadeleri

Denge durumundaki reaktifler ile ürünler arasındaki ilişkiyi veren ifadeye Denge Sabiti denir.



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Burada köşeli parantezler içindeki terimler

Tür çözünmüş bir tür ise, molar derişim

Tür gaz ise, molar derişim yerine o gazın atmosfer cinsinden kısmi basıncı olmalıdır.

Reaktif veya ürünlerden biri veya daha fazlası sıvı, katı veya çözücü ise denge sabitinde yer almaz. Örneği Z nin sıvı, katı veya çözücü olduğunu düşünelim.



$$K =$$

Denge sabiti ifadesinde saf sıvı ve saf katıların gösterilmeyişinin nedeni, saf sıvı ve saf katıların aktivitelerinin 1 olarak tanımlanmasıdır.

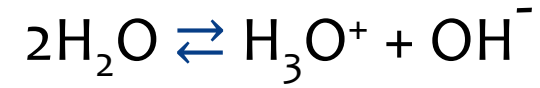
Denge sabiti aslında aktiflikler kullanılarak hesaplanır ve **termodinamik denge sabiti** adını alır. Denge sabiti sıcaklığa bağlıdır.



$a$  : her bir türün aktivitesi

$$K =$$

## Suyun İyonlar Çarpımı Sabitinin Uygulaması



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

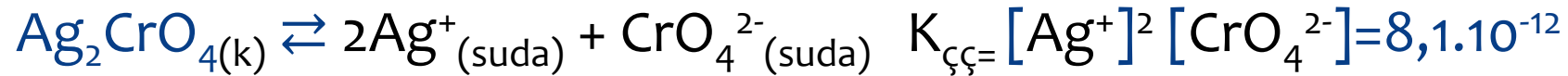
$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{su}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$



## Çözünürlük Çarpımı Sabitlerinin Uygulaması

Çok çözünen tuzların hemen hepsi, doymuş sulu çözeltilerde tamamen iyonlaşır.

Kısmen çözünen tuz çözeltisinde ise çözeltiye geçen tuz tamamen iyonlaşır.



$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4(k)]}$$

$$K \cdot \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(k)} = K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$K_{\text{çç}}$  çözünürlük sabiti veya çözünürlük çarpımı adını alır.

## **Bir Çökeleğin Çözünürlüğüne Ortak İyon Etkisi**

Ortak iyon etkisi, reaksiyonda yer alan türlerden birinin miktarının değiştirilmesi ile ortaya çıkan denge kaymasıdır. (Le Chatelier prensibine göre kütle etkisi)

## Asit ve Baz İyonlaşma Sabitlerinin Uygulamaları



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Burada  $K_a$ , nitroz asit için iyonlaşma sabiti adını alır.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Burada  $K_b$ , amonyak bazının iyonlaşma sabiti adını alır.

## Konjüğe Asit/Baz Çiftleri İçin İyonlaşma Sabitleri



$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{su}$$

$$K_a \times K_b = K_{su}$$

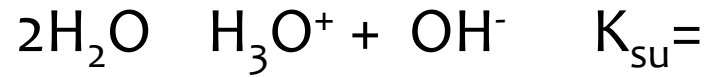
Bu eşitlik, bütün konjüğe asit/baz çiftleri için geçerlidir.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_{su} / K_a = 1,00 \cdot 10^{-14} / 5,70 \cdot 10^{-10} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

## Zayıf Asit Çözeltilerinde Hidronyum İyonu Derişimi

Zayıf asit çözeltilerinde iki dengeden söz edilir.



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Toplam}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Asit}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Suyun iyonlaşması}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Toplam}} = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Asitin iyonlaşmasından gelen  $\text{H}_3\text{O}^+$ un yanında sudan gelen çok azdır ve ihmal edilebilir.  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-]$

Asitin analitik derişimi  $C_{\text{HA}}$

$$C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$$C_{\text{HA}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}]$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \quad K_a =$$

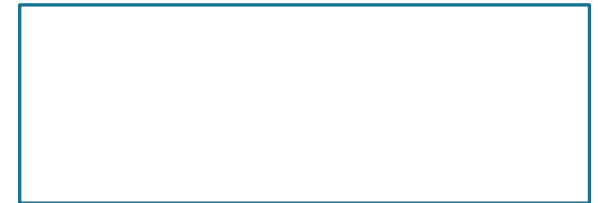
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

$$x^2 + ax - ab = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}$$

İyonlaşma çok az ise;  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_{\text{HA}}$  ve  $C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_{\text{HA}}$  yazılabilir.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}}$$



## Zayıf Baz Çözeltilerinde Hidronyum İyonu Derişimi



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$$

amonyağın analitik derişimi

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,100 - [\text{OH}^-]}$$

## TAMPON ÇÖZELTİLER

Bir çözeltinin pH ını belirli bir seviyede hemen hemen sabit tutmak gerektiği zaman tampon çözelti kullanılır.

**Tampon çözelti**, konjüge asit/baz çiftinin bulunduğu ve pH değişimlerine karşı direnç gösteren çözelti olarak tarif edilir

Bir tampon çözeltide iki bileşen vardır.

- \* Dışarıdan gelebilecek veya ortamda oluşacak bazları nötralleştirecek asit
- \* Dışarıdan gelebilecek veya ortamda oluşacak asitleri nötralleştirecek baz

Tampon çözeltiler 2 çeşittir,

1. Asidik tampon çözeltiler; Zayıf bir asit ve konjüge baz çiftini içeren tuz Örneğin;  
 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaCH}_3\text{COO}$
2. Bazik tampon çözeltiler; Zayıf bir baz ve konjüge asit çiftini içeren tuz  
Örneğin;  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$



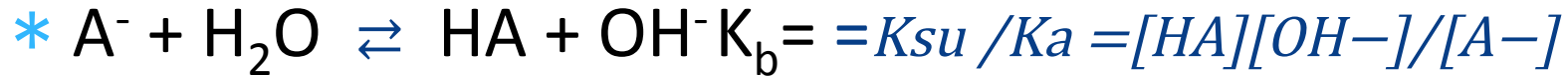
## Tampon Çözeltilerin pH'sının Hesaplanması

- \* Zayıf asit/ Konjüğe Baz Tamponları

- \* Bir **HA** zayıf asiti ve bunun konjüğe bazı olan **A<sup>-</sup>** türünü, içeren bir çözelti, aşağıdaki yarışmalı iki dengenin durumuna bağlı olarak asidik, nötral veya bazik olabilir:



Çözelti asidik olur

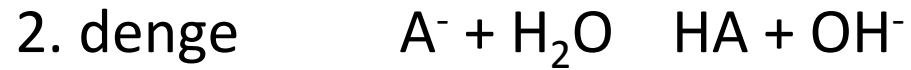


Çözelti bazik olur

Bu iki dengeden hangisi daha fazla sağa doğruysa çözeltinin pH ı o duruma göre( asidik veya bazik) olur. Yani pH ı  $K_a$  ve  $K_b$  nin büyüklüğüne bağlıdır.

## Zayıf asit/ Konjüge Baz Tamponları

HA asidi ve NaA tuzunu içeren tampon çözeltide



Denge derişimleri yerine analitik derişimleri  $C_{HA}$  ve  $C_{NaA}$  kullanılabilir.

$$[HA] = C_{HA} - [OH^-]$$

$$[A^-] = C_{NaA} + [OH^-]$$

ve  $[OH^-]$  asit ve konjüge bazın derişimleri yanında çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. ( $K_a$  ve  $K_b$   $10^{-3}$  ve derişimler çok küçük ise ihmal edilemez.)

$$[HA] \approx C_{HA}, [A^-] \approx C_{NaA}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a$$

## Henderson Hasselbalch Eşitliği

$$[H_3O^+] = K_a \frac{CHA}{CNaA}$$

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{CHA}{CNaA}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{CHA}{CNaA}$$

## Zayıf Baz/ Konjüğe Asit Tamponları



Bir zayıf baz ve bunun konjüğe asiti olan bir çözeltiden hazırlanır



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_b$$

$$-\log K_b = -\log \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

## Seyrelmenin etkisi

$[H_3O^+]$  ve  $[OH^-]$  asit ve konjuge bazın derişimleri yanında ihmal edilemeyeceği sınıra kadar seyrelmeyle tampon çözeltinin pH ı değişmez.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{CHA}{CNaA}$$

$CHA/CNaA$  oranı sabittir.

## İlave Edilen Asit veya Bazın Etkisi

\* Asit ilavesinde;



\* Baz ilavesinde



## pH in Fonksiyonu Olarak Tampon Çözeltilerin Bileşimi

### Alfa Değerleri

Tampon çözeltilerin bileşimi; çözeltinin pH ına karşı konjuge asit/baz çiftinin bağıl denge derişimlerinin grafiğe geçirilmesiyle gösterilir. Bağıl denge derişimleri **alfa değerleri** olarak adlandırılır. Bir türün bağıl denge derişimi; denge derişiminin onu oluşturan türlerin toplam analitik derişimlerine oranıdır.



$$C_T = C_{\text{HOAc}} + C_{\text{NaOAc}}$$

$$\alpha_0 = ; \quad \alpha_0 =$$

$$\alpha_1 = ; \quad \alpha_1 =$$

Bir çözeltide;

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \dots =$$

## Tampon Kapasitesi

Bir tampon çözeltinin 1,00 litresinin pH ını 1,00 birim değiştirmek için gerekli olan kuvvetli asit yada kuvvetli bazın mol sayısına tampon kapasitesi ( $\beta$ )adı verilir.

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = - \frac{dc_a}{dpH} \quad \begin{array}{l} dc_b \text{ ve } dc_a \text{ ilave edilen asit veya bazın mol} \\ \text{sayısı} \end{array}$$

- $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$  ise  $\beta$  en yüksek değerdedir. 1 e ne kadar yakınsa o kadar yüksektir.
- Tampon kapasitesi pozitif bir değerdir.
- Tampon aralığı  $pH = pK_a \pm 1$  dir