

# *KiM0219 Analitik Kimya I*

## Nötralleşme Titrasyonlarının İlkeleri

## Asit/Baz Titrasyonları için Çözeltiler ve İndikatörler

### Standart Çözeltiler

Nötralleşme titrasyonlarında tam olarak reaksiyona girebildikleri için kuvvetli asit ve bazlar kullanılır. Böylece reaksiyonun tamamlanabilirliği yüksek olduğundan dönüm noktaları keskindir. Zayıf asitler ve bazlar, analit ile tamamen reaksiyona girmediği için hiçbir zaman standart reaktif olarak kullanılmaz.

Asit baz titrasyonlarında en çok kullanılan asitler



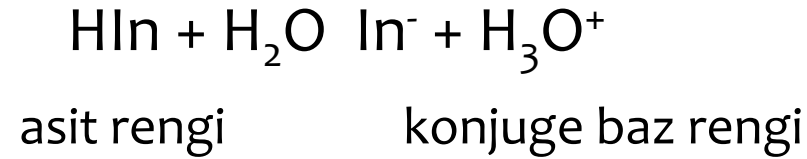
$\text{HNO}_3$  yükseltgeme özelliği olduğu için yan reaksiyonlara neden olur ve kullanılamaz.

## Asit/Baz İndikatörleri

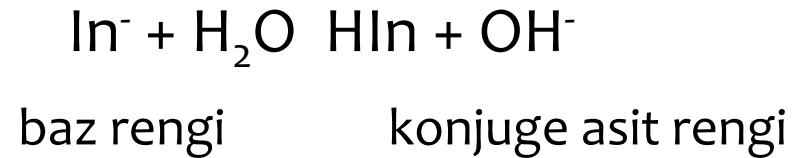
Asit baz indikatörleri içinde buldukları çözeltinin pH na göre renk değiştiren bileşiklerdir. Bir asit/baz indikatörü renkli zayıf organik asit veya bazlardır.

İyonlaşmamış türünün(HIn) rengi ile konjüge bazının (In<sup>-</sup>) rengi birbirinden farklıdır.

Asit tipi indikatör



Baz tipi indikatör





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

oranı ortamdaki  $\text{H}_3\text{O}^+$  tarafından belirlenir. 10

ise asit rengi

ise baz rengi gözlenir.

$$-\log = -\log K_a - \log$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log = \text{p}K_a + 1$$

İndikatörün renk değiştirme aralığı  $\text{p}K_a \pm 1$

## **Asit/Baz İndikatörlerinden kaynaklanan Titrasyon Hataları**

- \* Sistematik hata : Eşdeğerlik noktası pH ına uygun indikatörler seçilememesi,
- \* Rastgele hata: İndikatör renk değişim aralığı gözle yakalayamama

## Kuvvetli Asitler Ve Kuvvetli Bazlar İçin Titrasyon Eğrileri

Nötralleşme titrasyonlarının titrasyon eğrileri titrant hacmine karşı pH ın grafiğe geçirilmesiyle elde edilir.

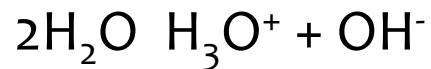
### Kuvvetli Asitlerin Kuvvetli Bir Baz İle Titrasyonu

Kuvvetli asitlerin sulu çözeltilerindeki hidronyum iyonunun 2 kaynağı vardır:

- \* Asitin su ile reaksiyonu



- \* Suyun iyonlaşması



$1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  dan daha düşük kuvvetli asit çözeltilerinde sudan gelen  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları ihmal edilebilir ve asitin derişimine eşit kabul edilir.

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

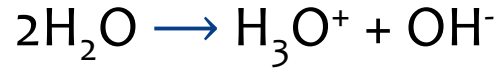
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}}$$

Kuvvetli baz çözeltilerinde de  $\text{OH}^-$  in iki kaynağı vardır.

- \* Bazın su ile reaksiyonu



- \* Suyun iyonlaşması



$1.10^{-6} \text{ M}$  dan daha düşük kuvvetli baz çözeltilerinde sudan gelen  $\text{OH}^-$  iyonları ihmal edilebilir ve bazın derişimine eşit kabul edilir.

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

$$[\text{OH}^-] \approx C_B$$

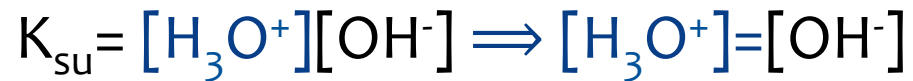
## Kuvvetli Bir Asitin Kuvvetli Bir Bazla Titrasyonu

Kuvvetli bir asit çözeltisinin, kuvvetli bir bazla titrasyon grafiğini çizmek için, üç çeşit hesaplama yapmak gerekir.

\* Eşdeğerlik noktasına kadar;

$C_{\text{asit}} = \text{asitin başlangıç mol sayısı} - \text{eklenen bazın mol sayısı} / \text{çözeltinin toplam hacmi}$

\* Eşdeğerlik noktasında;  $1.10^{-14}$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{su}}} = \sqrt{1.10^{-14}} = 1.10^{-7} \text{ M}$$

\* Eşdeğerlik noktası sonrası;

$C_{\text{baz}} = \text{eklenen bazın başlangıç mol sayısı} - \text{asitin mol sayısı} / \text{çözeltinin toplam hacmi}$



Örnek: 40,00 mL 0,100 M HCl 'nin 0,100 M NaOH ile titrasyonu için titrasyon eğrisini çiziniz.

Eşdeğerlik noktası 40 mL

1- Başlangıç noktası

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,100 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1$$

2- 20 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktasına kadar)

$$C_{\text{asit}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 3,33 \cdot 10^{-2} = 1,48$$

3- 40 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktası)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

4- 60 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktası sonrası)

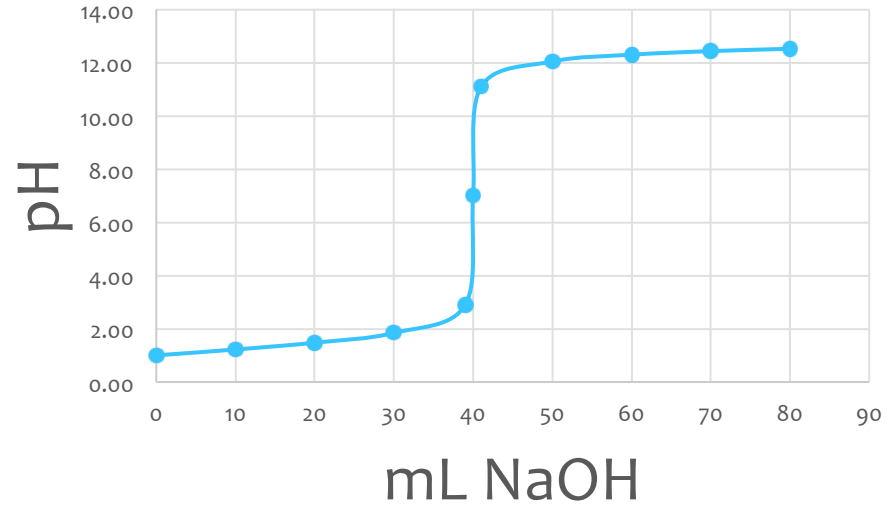
$$C_{\text{baz}} = 0,100 \text{ mol/L} - 1,0,060 \text{ L} - 0,100 \text{ mol/L} - 1,0,040 \text{ L} / 0,100 = 0,020 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,020 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 0,020 = 1,70$$

$$\text{pH} = 14 - 1,70 = 12,30$$

NaOH Hacmi	pH
0	1,00
10	1,22
20	1,48
30	1,85
39	2,90
40	7,00
41	11,09
50	12,05
60	12,30
70	12,44
80	12,52



Örnek: 40,00 mL 0,100 M NaOH 'nin 0,100 M HCl ile titrasyonu için titrasyon eğrisini çiziniz.

Eşdeğerlik noktası 40 mL

1- Başlangıç noktası

$$[\text{OH}^-] = 0,100 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1 \quad \text{pH} = 14 - 1 = 13$$

2- 20 mL HCl ilavesi (Eşdeğerlik noktasına kadar)

$$C_{\text{baz}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log 3,33 \cdot 10^{-2} = 1,48 \quad \text{pH} = 14 - 1,48 = 12,52$$

3- 40 mL HCl ilavesi (Eşdeğerlik noktası)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 7$$

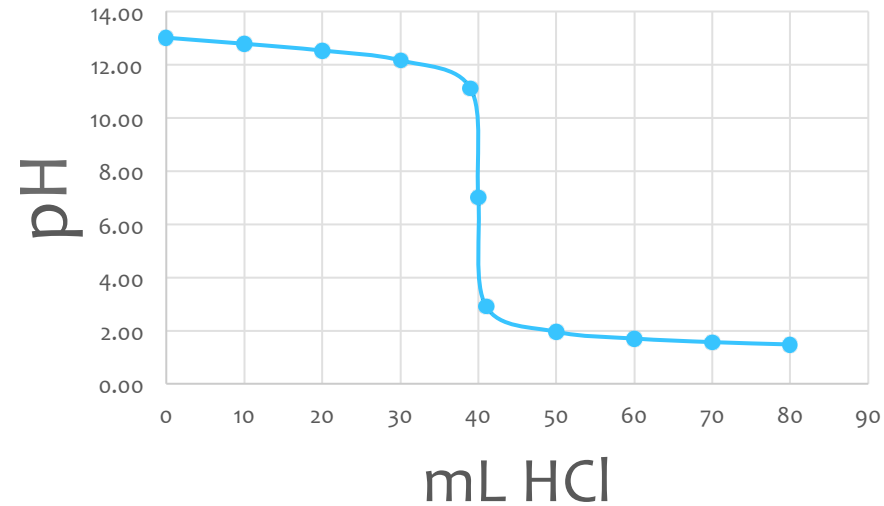
4- 60 mL HCl ilavesi (Eşdeğerlik noktası sonrası)

$$\text{Casit} = 0,100 \text{ mol/L} - 1,0,060 \text{ L} - 0,100 \text{ mol/L} - 1,0,040 \text{ L} / 0,100 = 0,020 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,020 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 0,020 = 1,70$$

HCl in hacmi	pH
0	13,00
10	12,78
20	12,52
30	12,15
39	11,10
40	7,00
41	2,91
50	1,95
60	1,70
70	1,56
80	1,48



## Zayıf Asitlerin Titrasyon Eğrileri

Zayıf bir asit çözeltisinin, kuvvetli bir bazla titrasyon grafiğini çizmek için, dört çeşit hesaplama yapmak gerekir.

\* Başlangıç noktasında;

Çözelti yalnız asit içerir. pH asitin konsantrasyonu ve iyonlaşma sabiti yardımıyla hesaplanır.

\* Eşdeğerlik noktasına kadar;

$C_{\text{asit}} = \frac{\text{asitin başlangıç mol sayısı} - \text{eklenen bazın mol sayısı}}{\text{çözeltinin toplam hacmi}}$

pH asitin konsantrasyonu ve iyonlaşma sabiti yardımıyla hesaplanır.

\* Eşdeğerlik noktasında;  $1.10^{-14}$

$$K_{su} = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{su}} = \sqrt{1.10^{-14}} = 1.10^{-7} \text{ M}$$

\* Eşdeğerlik noktası sonrası;

$C_{baz} = \text{eklenen bazın başlangıç mol sayısı} - \text{asitin mol sayısı} / \text{çözeltinin toplam hacmi}$

Örnek: 40,00 mL 0,100 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in 0,100 M NaOH ile titrasyonu için titrasyon eğrisini çiziniz.  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Eşdeğerlik noktası 40 mL  $C_{\text{HA}}$

1- Başlangıç noktası

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,100} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

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

2- 20 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktasına kadar)

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,040 \text{ L} - 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,020 \text{ L}}{0,060} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,020 \text{ L}}{0,060} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{3,33 \cdot 10^{-2}}{3,33 \cdot 10^{-2}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

M

$$\text{pH} = -\log 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

3- 40 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktası)



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,100 \text{ mol/L} - 1,0,040\text{L} / 0,080 = 0,050 \text{ M}$$



$$[OH^-]^2 / 0,050 = K_{su} / K_a = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

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

$$pOH = -\log 5,34 \cdot 10^{-6} = 5,27$$

$$pH = 14 - 5,27 = 8,73$$

4-60 mL NaOH ilavesi (Eşdeğerlik noktası sonrası)

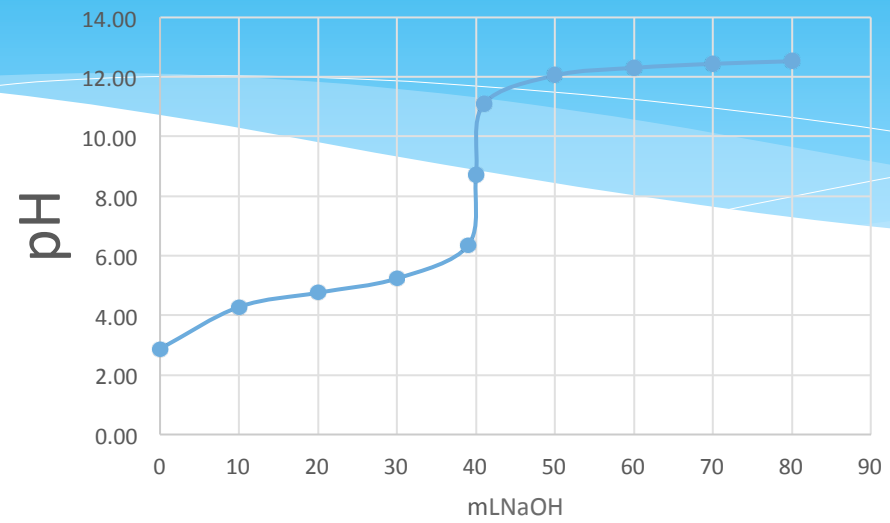
$$C_{baz} = 0,100 \text{ molL} - 1,0,060 \text{ L} - 0,100 \text{ molL} - 1,0,040 \text{ L} / 0,100 = 0,020 \text{ M}$$

$$[OH^-] = 0,020 \text{ M}$$

$$pOH = -\log 0,020 = 1,70$$

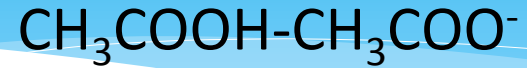
$$pH = 14 - 1,70 = 12,30$$

NaOH hacmi	pH
0	2,88
10	4,28
20	4,76
30	5,23
39	6,35
40	8,73
41	11,09
50	12,05
60	12,30
70	12,44
80	12,52



## Asit Baz Titrasyonlarında Çözeltilerin Bileşimi

Titrasyonlarda çözelti bileşimindeki değişimler  $\alpha$  değerleri ile belirlenir.



$$C_T = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\alpha_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] / C_T; \quad \alpha_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)$$

$$\alpha_1 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / C_T; \quad \alpha_1 = K_a / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$