

KONDÜKTOMETRİK YÖNTEMLER

Ref. Enstrümantal Analiz

Bir elektrolit çözeltisindeki elektrik iletimi, pozitif yüklü taneciklerin katoda, negatif yüklü taneciklerin de anoda göç etmeleri olayıdır. "İletkenlik" akım ölçüsüdür ve çözeltideki yüklü taneciklerin sayısı ile doğru orantılıdır. İyonların tümü iletkenliğe katkıda bulunur; herhangi bir taneciğin taşıdığı bir akım, o taneciğin konsantrasyonuna ve ortamdaki hareket yeteneğine bağlıdır.

Analizlerin doğrudan doğruya iletkenlik ölçümlerine dayanılarak yapılması, taneciklerin özellikleri nedeniyle, sınırlıdır. Bir çözeltinin toplam iletkenliğine çözeltideki her tür iyonun katkıda bulunması nedeniyle iyon karışımlarının bulunduğu çözeltilerde doğrudan iletkenlik ölçümünün seçici özelliği yoktur. Ancak yöntemin hassasiyeti yüksek olduğundan bazı uygulamalarda çok önemlidir. En fazla kullanıldığı alan distile veya deiyonize suyun saflığının kontrolüdür. Saf suyun öz iletkenliği $5 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kadardır; eser miktardaki iyonik safsızlıklar iletkenliği önemli derecede artırır.

İletkenlik ölçümleri bir tek kuvvetli elektrolit içeren (alkaliler veya asitler gibi) çözeltilerin konsantrasyonlarının saptanmasında uygulanır. Bu tür analizlerde kalibrasyon eğrileri kullanılır. Ölçüm, ağırlıkça %20 ye kadar madde bulunan çözeltilerde yapılabilir. Deniz suyunun tuzluluk derecesi de iletkenlik ölçümleri ile saptanabilir. İletkenlik ölçümleriyle, bir veya daha fazla iyonik taneciğin bulunduğu sulu çözeltilerin asosiyasyon ve disosiyasyon özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

Yöntemin en önemli avantajı, çok seyreltik çözeltilere ve reaksiyonun tam olmadığı sistemlere de uygulanabilmesidir. Örneğin, seyreltik fenol ($K_a \approx 10^{-10}$) çözeltisinin, potansiyometrik veya indikatör dönüm noktası yöntemi ile yapılamayan analizi bu yöntemle yapılabilir. Toplam elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla yöntemin doğruluğu azalır. Titrant ilave edildiğinde oluşan akım değişikliği, çözeltideki tuz konsantrasyonu fazla olduğunda maskelenir.

ELEKTROLİTİK İLETKENLİK

Bir çözeltiye potansiyel uygulandığında, çözeltideki iyonlar ters yüklü elektrotlara doğru hareket ederler. Ancak hareket hızları, bu iyonların göç etmeleriyle oluşan sürtünme kuvvetleri tarafından sınırlanır. Metalik bir iletkende olduğu gibi çözeltide de, taneciklerin hızı uygulanan alanla doğrusal bir ilişkidir; yani ohm kanununa uyar.

İletkenlik, G

Bir çözeltinin iletkenliği, elektriksel direncin (R) tersidir ve birimi ohm^{-1} (Ω^{-1}), veya Siemens (S) dir.

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Öz (Spesifik) iletkenlik, k

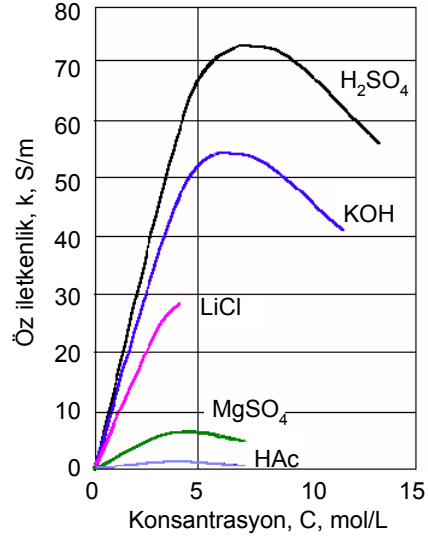
İletkenlik, bir iletkenin kesit alanı (A) ile doğru, uzunluğu (l) ile ters orantılıdır.

$$G = k \frac{A}{l} \quad (2)$$

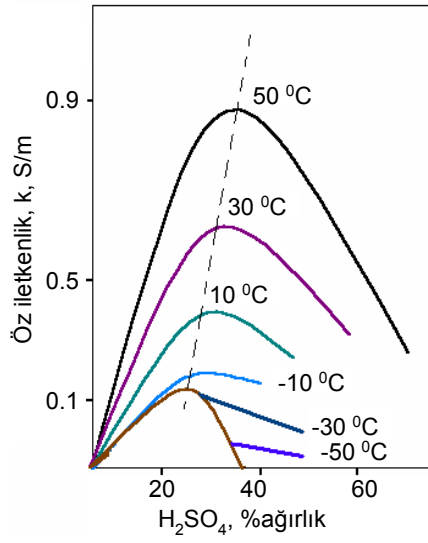
k orantı sabitidir ve "öz iletkenlik" olarak adlandırılır.

A ve l sayısal olarak birbirine eşit olduğu zaman öz iletkenlik iletkenliğe eşit olur ($k = G$). Birimler santimetre cinsinden verildiğinde k, kenarı 1 cm olan bir sıvı küpünün iletkenliğini gösterir. Buna göre öz iletkenliğin birimi $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (S/cm); birimler metre olarak verildiğinde S/m dir.

İletkenlik ölçümleri için sıcaklık katsayısı $\%2/^\circ\text{C}$ kadardır; bu nedenle, kondüktometrik bir ölçüm yapılırken sıcaklık kontrolüne gerek vardır. Deneylerin sabit bir sıcaklıkta yapılması tavsiye edilir, ancak bazı durumlarda sıcaklık kontrolüne gerek olmaz. Pek çok hallerde hücre, oda sıcaklığındaki bir su veya yağ banyosuna daldırılarak, ayrıca bir sıcaklık kontrolüne gerek kalmaz.



Şekil-1: Bazı bileşiklerin öz iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi



Şekil-2: Farklı konsantrasyonlardaki H₂SO₄'ün öz iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Eşdeğer (Ekivalan) İletkenlik, Λ

Eşdeğer iletkenlik (Λ), birbirinden 1 cm uzaklıktaki iki elektrot arasında bulunan 1 eşdeğer gram maddenin iletkenliği olarak tarif edilir.

Burada çözeltinin hacmi ve elektrotların alanları belirtilmez; bunlar koşullara göre değişir. Örneğin, çözelti 1 N (litrede 1.0 eşdeğer gram) ise her bir elektrot yüzeyin alanının 1000 cm² olması gerekir; çözeltinin 0.1N olması halinde ise 10000 cm² 'lik yüzey alanlı elektrotlar gerekir. Bu nedenle, doğrudan eşdeğer iletkenlik ölçümüne dayanan analizler pek sık yapılmaz. Bunun yerine, eşdeğer iletkenlik değeri öz iletkenlik verisinden dolayı olarak bulunur.

Tarife göre, aralarında 1 cm mesafe bulunan iki elektrot arasında 1 eşdeğer gram madde varsa Λ değeri G'ye eşit olur. 1 eşdeğer gram madde içeren çözeltinin hacmi (V, cm³),

$$V = \frac{1000}{C}$$

eşitliği ile verilir. Burada C, her bir litredeki konsantrasyonu (eşdeğer olarak) gösterir. Hacim, hücrenin boyutlarına göre de tarif edilebilir.

$$V = l A$$

l = 1 cm olarak sabit tutulduğunda,

$$V = A = \frac{1000}{C}$$

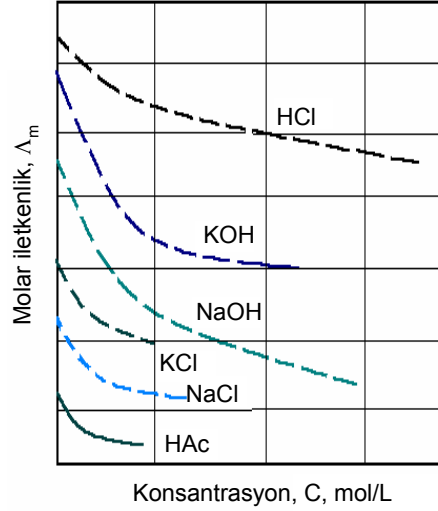
yazılır. Bu ifade denklem(2)'de yerine konularak aşağıdaki eşitlik çıkarılır.

$$\Lambda = \frac{1000 k}{C} \quad (3)$$

Molar İletkenlik (Λ_m): Birbirinden 1 m uzaklıktaki iki elektrot arasında bulunan 1 mol elektrolitin iletkenliğini gösterir.

$$\Lambda_m = \frac{k}{C}$$

Bu eşitlikler kullanılarak konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin deneysel olarak bulunan k değerinden eşdeğer veya molar iletkenlikleri hesaplanabilir.



<http://www.chemnew.sdu.edu.cn/cce/news/images/upfile/73.ppt#18>

Şekil-3: Bazı bileşiklerin molar iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi

Sonsuz Seyrelmedeki Eşdeğer İletkenlik

Çözeltideki bir iyonun hareketliği dört kuvvetin etkisindedir. "Elektriksel kuvvet", elektrotun potansiyeli ve iyonun yükünden oluşan elektrik kuvvetidir; taneciklerin elektrotlardan sadece birine doğru hareket etmesini sağlar. "Sürtünme kuvveti", her iyon için karakteristik bir özelliktir; elektriksel kuvveti kısmen dengeler. Bu iki kuvvet seyreltik bir çözeltinin iletkenliğinin tayininde çok önemlidir; bu kuvvetlerin bulunduğu ortamda bir tuzun eşdeğer iletkenliği konsantrasyonuna bağımlı değildir. Çok seyreltik olmayan konsantrasyonlarda iyon hareketliliğini etkileyen iki kuvvet daha ortaya çıkar, bunlar "elektroforetik" ve "relaksasyon" kuvvetleridir. Bu kuvvetler, maddenin konsantrasyonu arttıkça eşdeğer iletkenliğin azalmasına yol açar. Sodyum klorür çözeltisinin konsantrasyonla gösterdiği eşdeğer iletkenlik değişimi Tablo- 1'de görülmektedir.

Elektroforetik etki, analizi yapılacak iyonu saran zıt yüklü iyonların hareketliğinden kaynaklanır. Bunlar beraberlerinde çözücü moleküllerini de taşırlar; ana taneciğin hareketi, çözücünün ters yöndeki akışı ile yavaşlatılır. Relaksasyon kuvveti de, taneciği saran iyonik atmosferin hareketliliği ile ilgilidir; hareketli taneciğin arkasında toplanan zıt işaretli yük, iyonun hareketini yavaşlatır.

Kuvvetli elektrolitlerde eşdeğer iletkenlik ile konsantrasyonun kare kökü arasında doğrusal bir bağıntı vardır. Bu bağıntıdan elde edilen doğrunun sıfır konsantrasyona ekstrapole edilmesiyle sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlik (Λ_0) bulunur. Zayıf bir elektrolitin benzer şekilde elde edilen eğrisi bir doğru vermez ve Λ_0 in elde edilmesi de mümkün olmaz.

Tablo-1: Eşdeğer İletkenliğe Konsantrasyonun Etkisi

NaCl 'ün konsantrasyonu, eşd./L	Λ_0	NaCl 'ün konsantrasyonu, eşd./L	Λ_0
0.1	106.7	0.001	123.7
0.01	118.5	sonsuz seyrelme	126.4 (Λ_0)

Tablo-2: Eşdeğer İyonik İletkenlikler, 25 °C

Katyon	λ_+^0	Anyon	λ_-^0	Katyon	λ_+^0	Anyon	λ_-^0
H ₃ O	349.8	OH ⁻	199.0	½ Mg ⁺²	53.1	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	40.9
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.3	½ Ca ⁺²	59.5	½ SO ₄ ⁻²	80.0
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.1	½ Ba ⁺²	63.6	½ CO ₃ ⁻²	69.3
K ⁺	73.5	I ⁻	76.8	½ Pb ⁺²	69.5	½ C ₂ O ₄ ⁻²	74.2
NH ₄ ⁺	73.4	NO ₃ ⁻	71.4	½ Fe ⁺³	68.0	½ Fe(CN) ₆ ⁻⁴	110.5
Ag ⁺	61.9	ClO ₄ ⁻	67.3	½ La ⁺³	69.6	-	-

Sonsuz seyrelmede iyonlar arasındaki çekim kuvvetleri sıfırdır; bu halde, çözeltinin toplam iletkenliği her bir iyonik eşdeğer iletkenliğin toplamına eşittir.

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

λ_+^0 ve λ_-^0 tuzun sonsuz seyrelmedeki katyon ve anyonunun eşdeğer iyonik iletkenlikleridir. İyonik iletkenliklerin her biri, diğer elektrolitik ölçmelerden bulunabilir; bazı iyonların eşdeğer iletkenlikleri Tablo-2'de verilmiştir. ½ Mg⁺², 1/3 Fe⁺³ ve ½ SO₄⁻² gibi semboller, konsantrasyonun eşdeğer/L cinsinden verildiğini gösterir.

Çeşitli taneciklerin eşdeğer iyonik iletkenliklerinin farklı olması, büyüklüklerinin ve hidrasyon derecelerinin değişik olmasından dolayıdır (Tablo-2).

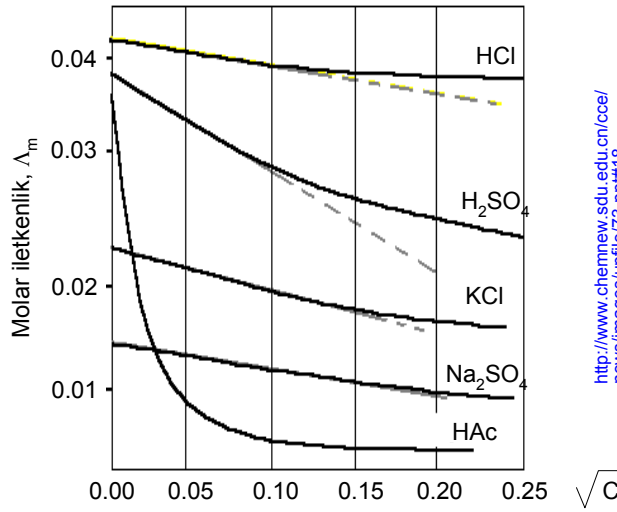
Eşdeğer iyonik iletkenlik, elektriksel bir kuvvet alanı altındaki bir iyonun hareket

yeteneğini gösterir ve tabii iyonun elektrik nakletme kapasitesinin de bir göstergesidir. Örneğin, bir potasyum iyonunun iyonik iletkenliği bir klorür iyonununki ile hemen hemen aynıdır; sonuçta, bir potasyum klorür çözeltisinden geçen elektrik çözeltideki potasyum ve klorür iyonları tarafından eşit olarak taşınır. Oysa hidroklorik asit durumunda olay farklıdır; hidrojen iyonunun hareket yeteneği çok büyük olduğundan elektrolizde elektriğin büyük bir bölümü $[350/(350+76) = 0.82]$ hidrojen iyonu tarafından taşınır.

İyonik iletkenlik verileriyle çeşitli maddelerin relatif iletkenlikleri kıyaslanabilir. Örneğin, 0.01 N hidroklorik asidin 0.01N sodyum klorürden daha fazla iletken olabilir, çünkü hidrojen iyonunun iyonik iletkenliği çok büyüktür. Bu bilgiler kondüktometrik titrasyonda başarılı olmak için çok önemlidir.

Sonsuz Seyrelmedeki Molar İletkenlik, Λ_m^∞

Kohlrausch, elektrolit konsantrasyonunun $C < 0.002 \sim 0.003$ olması halinde, Λ_m ve $C^{1/2}$ arasına doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir.



Şekil-4: Molar iletkenlik Λ_m ve $C^{1/2}$ arasındaki ilişki

Kohlrausch'un molar iletkenlik deneysel formülü:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A C^{1/2}$$

Eşitliği ile verilir.

$$C = 0 \text{ olduğunda,}$$

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$$

Λ_m^∞ : sonsuz seyrelmedeki sınır değeridir; buna, "sınır molar iletkenlik" denir.

Bir Hücredeki Değişken (Alternatif) Akımlar

Bir çözelti-elektrot yüzeyi boyunca doğru akım(dc) elektrik iletimi faradaik bir işlemdir; yani iki elektrottan birinde yükseltgenme ve diğerinde de indirgenme reaksiyonunun olması gerekir. Oysa alternatif akım(ac) için elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyona gereksinim yoktur; bundaki elektrik akımı, faradaik olmayan işlemler sonucunda gerçekleşir. Faradaik iletkenlikle ilgili değişiklikler hücrenin elektriksel özelliklerini de değiştirdiğinden kondüktometrik ölçmeler faradaik olmayan işlemlere göre yürütülür.

Düşük frekanslarda, bir elektrolitten ac elektrik iletimi iyonların elektrotlara doğru ve elektrotlardan da ters yöne doğru olan periyodik hareketlerinden kaynaklanır. Radyo frekanslarında, taşınan elektriğin bir kısmı "tesir ve düzenlenme polarizasyonu" nedeniyle dielektrik akım şeklindedir. Bu etkiden kurtulmak için iletkenlik ölçümleri, çoğunlukla, düşük frekanslarda yapılır. "Osilometre" denen bir cihazda ise radyo frekansları kullanılır; bunda dielektrik akım önemlidir.

İLETKENLİĞİN ÖLÇÜLMESİ

İletkenlik ölçümü için bir elektrik güç kaynağına, çözeltilinin bulunduğu bir hücreye, ve çözeltilinin direncini ölçebilen uygun bir köprüye gereksinim vardır.

Güç Kaynakları

Alternatif akım kullanılmasıyla faradaik akımlardan kaynaklanan etkiler yok edilir. Bunun için uygulanan frekansların hem üst hem de alt limitleri kontrol edilmelidir; 1000 Hz dolayında sinyaller veren ses osilatörleri bu amaç için en uygun kaynaklardır.

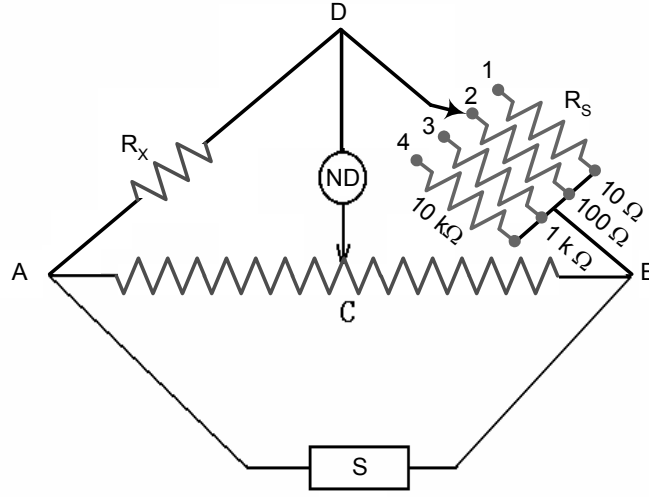
Hassasiyetin daha az olabileceği çalışmalarda kademeli olarak 110 V'dan 10V'a kadar inebilen 60 saykılık bir akım kullanılabilir. Böyle bir akımla yapılan çalışmalarda iletkenlik ölçümleri, faradaik işlemler nedeniyle, sınırlıdır. Ancak, 60 saykılık bir gücün kolay bulunabilir olması bu yöntemin avantajlı tarafıdır.

1000 Hz gibi yüksek frekanslı güç kaynakları kullanıldığında bazı sorunlarla karşılaşılır. Burada, hücre kapasitansı ve devrenin diğer kısımlarındaki parazit kapasitansları akımda faz değişikliklerine yol açarlar, ve bunların uyumlu hale getirilmesi de oldukça zordur.

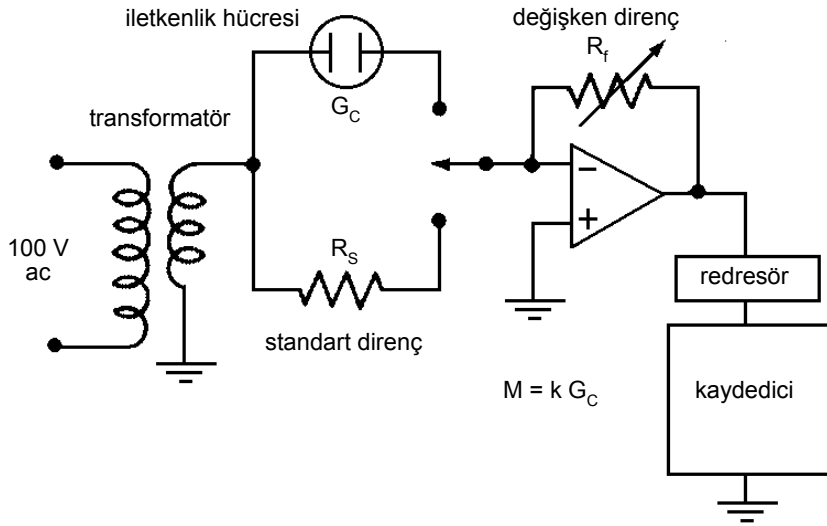
Direnç Köprüleri

İletkenlik ölçmelerinde kullanılan tipik bir sistem Wheatstone köprüsüdür (Şekil-5). Güç kaynağı S, 6-10 V potansiyelde, 60-1000 Hz frekans aralığında bir alternatif akım verir. R_{AC} ve R_{BC} dirençleri C nin konumundan hesaplanabilir. Bilinmeyen R_x dirençli hücre köprüünün üst sol kolu üzerine, hassas değişken R_s direnci de sağ kol üzerine yerleştirilir. D ve C arasında akımın bulunmadığını göstermek için ND sıfırlama dedektörü kullanılır. Kulak, 1000 Hz frekansı algılayabildiğinden dedektöre bir çift kulaklık takılabilir; veya kulaklık yerine bir "göz" tüpü, bir katot ışını tüpü, veya bir mikroometre bulunabilir. R_s 'deki değişken kapasitörle (kondansatör) R_x 'deki (yüksek dirençler ölçülürken hassasiyet kaybolmasına neden olan) kapasitans etkileri giderilir.

İletkenlik ölçmelerinde, iletkenliğin bir doğru akım aletinden veya kaydediciden okunduğu , basit bir elektronik devre de kullanılabilir (Şekil-6).



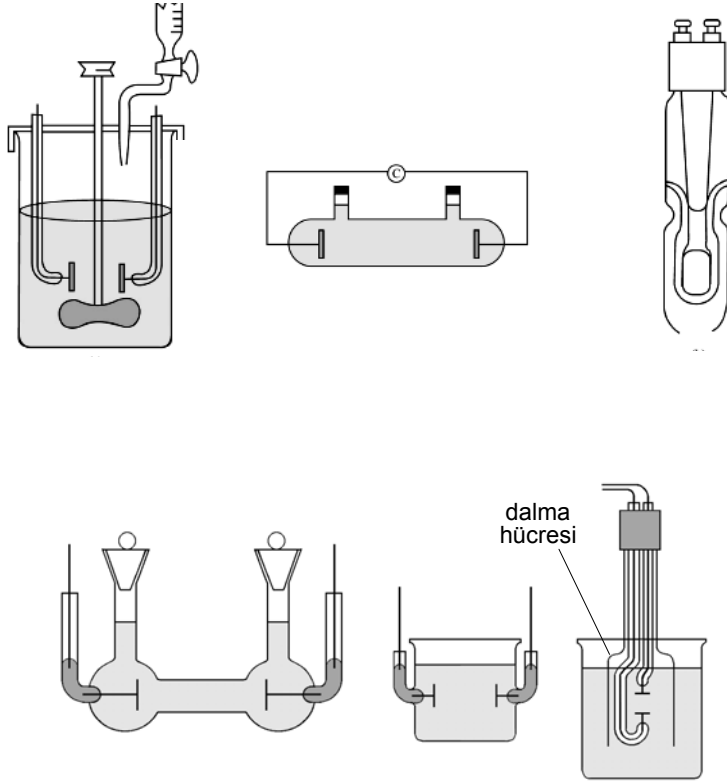
Şekil-5: Direnç ölçümünde kullanılan bir Wheatstone köprüsü



Şekil-6: İletkenlik ölçümünde kullanılan basit bir devre

Hücreler

Şekil-7'de iletkenlik ölçümlerinde kullanılan bazı hücre tipi görülmektedir. Bunların her birinde, geometrik olarak birbirine belirli ve sabit bir konumda olacak şekilde yerleştirilmiş birer çift elektrot vardır. Elektrotlar, etkin yüzeylerinin artırılması için, platinlenmişlerdir ve tabii kapasitansları da yüksektir; bunun sonucu olarak faradaik akımlar en düşük düzeydedir.



http://ocg.ignou.ac.in/wiki/images/e/ed/Unit_4_Conductometric_Titrations.pdf

Şekil-7: İletkenlik ölçümlerinde kullanılan tipik hücreler

Hücre Sabitinin Saptanması

Denklem(2)ye göre öz iletkenlik k , ölçülen iletkenlik G den, elektrotları birbirinden ayıran mesafenin (l), yüzey alanına (A) bölünmesiyle elde edilen oran kadar farklıdır. Bu oran her bir hücre için sabit bir değerdir ve "hücre sabiti" olarak adlandırılır.

Değeri, genellikle tayin edilmez; bunun yerine öz iletkenliği bilinen bir çözeltinin iletkenliği ölçülür, sonra hücre sabiti hesapla bulunur. Hücre kalibrasyonunda, çoğunlukla, potasyum klorür çözeltileri kullanılır. Tipik veriler Tablo-3'de görülmektedir. Hücre sabiti bir defa tayin edildikten sonra, denklem(2) ile, iletkenlik verileri kolayca öz iletkenliğe çevrilir.

Tablo-3: Hücre Kalibrasyonunda Kullanılan Çözeltilerin İletkenlikleri

100 g çözeltideki g KCl (vakumda)	Öz iletkenlik, 25 °C, $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
71.1352	0.111342
7.41913	0.0128560
0.745263	0.00140877

KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLAR

Kondüktometrik ölçmelerde dönüm noktaları titrasyon işleminin içinde bir noktada bulunur. Titrasyon eğrisinin çizilmesi için eşdeğerlik noktasından önce ve sonra en az 3-4 ölçüm yapılmalıdır. Hacim düzeltmesinden sonra bulunan iletkenlik verileri, titrant hacminin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Çizilen iki doğru ektropole edilerek kesiştikleri nokta eşdeğerlik noktası olarak saptanır.

Reaksiyonlar tamamlanmaya yaklaştıkça yavaşladığından kondüktometrik titrasyon eğrileri, eşdeğerlik bölgesinde doğrusallıktan saparlar. Reaksiyonların zayıflığı artıkça ve çözeltinin konsantrasyonu azaldıkça eğri şeklindeki bölgeler daha geniş olur. Eğrinin doğru şeklindeki kısımları eşdeğerlik noktasından yeteri kadar uzaktaki kısımlarda daha kesin ve doğru olarak belirlenir, çünkü tayin edilen

iyonun reaksiyonu bu kısımlarda hemen hemen tamamlanmıştır. Bu nedenle, potansiyometrik ve indikatör yöntemlerinin tersine, kondüktometride dönüm noktalarının belirsiz olduğu analizler bile başarıyla yapılabilir. Oysa potansiyometrik ve indikatör titrasyonlarla bu tip reaksiyonlar doğru olarak izlenemez. Kondüktometrik dönüm noktası spesifik bir nokta değildir.

Her tip volumetrik reaksiyonlara uygulanabilir olmasına rağmen, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında kullanımı sınırlıdır; bu tip reaksiyonlarda fazla miktarda hidrojen bulunması nedeniyle, volumetrik reaksiyonlar sonucu oluşan iletkenlik değişiklikleri, hidrojen tarafından maskelenir.

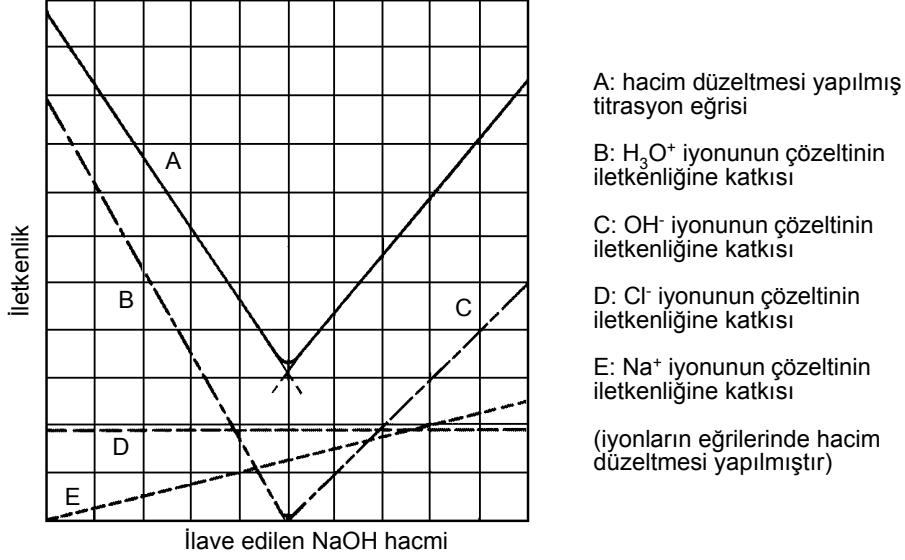
Asit- Baz Titrasyonları

Kondüktometri, nötralizasyon titrasyonlarında dönüm noktasının belirlenmesinde başarıyla uygulanabilir; çünkü hidrojen ve hidroksil iyonlarının iyonik iletkenlikleri çok büyüktür.

Kuvvetli Asitlerin veya Bazların Titrasyonu

Şekil-8'deki kesikli çizgi, hidroklorik asidin sodyum hidroksit ile titrasyonunu gösterir (hacim düzeltmesi yapıldıktan sonra). Nötralizasyon sırasında, hidrojen iyonları eşdeğer miktardaki daha az hareketli sodyum iyonları ile yer değiştirir. Bu değişim sonucunda iletkenlik düşük değerlere iner. Eşdeğerlik noktasında hidrojen ve hidroksil iyonları konsantrasyonları en az seviyededir ve çözeltinin iletkenliği de en düşük değeri gösterir. Sodyum ve hidroksil iyonu konsantrasyonunun artırılmasıyla, eğrinin eğimi tersine döner. Tam eşdeğerlik noktasının bulunduğu bölgenin dışında, iletkenlik ile ilave edilen bazın hacmi arasında çok güzel doğrusal bir bağıntı vardır; sonuç olarak, bir analiz için eşdeğerlik noktasının her iki tarafında üç veya dört gözlem noktası alınması yeterlidir.

Kuvvetli bir asitin veya bazın titrasyonu sırasında iletkenliğin % değişimi, çözeltinin konsantrasyonuna bağlı değildir. Bu da çok seyreltik çözeltilerin de konsantre çözeltiler kadar sağlıklı bir şekilde analiz edilebileceğini gösterir.



Şekil- 8: Kuvvetli bir asitin, kuvvetli bir baz ile kondüktometrik titrasyonu

Zayıf Asitler veya Bazların Titrasyonu

Şekil-9(a)'da çok zayıf bir asit olan borik asitin ($K_a = 6 \times 10^{-10}$) kuvvetli bir bazla titrasyonundaki kondüktometrik dönüm noktası tayini görülmektedir. Bu reaksiyon tamamlanan bir reaksiyon olmadığından potansiyometrik veya indikatör dönüm noktası yöntemlerine uygulanamaz. Titrasyonun başlarında hızla bir tampon ortam oluşur ve çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonu hemen hemen sabit kalır. İlave edilen hidroksil iyonları bu tampon tarafından tüketilir ve dolayısıyla iletkenliğe doğrudan bir katkıda bulunamazlar. Ortamdaki borat ve sodyum iyonlarının artmasıyla iletkenlikte de yavaş bir artış gözlenir. Eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında artık daha fazla borat iyonu oluşmadığından, ilave edilen bazın çok hareketli olan hidroksil iyonu nedeniyle iletkenlikte hızlı bir artış başlar.

Şekil-9(b)'de orta derecede zayıf bir asit olan asetik asitin ($K_a = 10^{-5}$) sodyum hidroksitle titrasyon eğrisi çizilmiştir. Titrasyon eğrisinin başlangıcında gözlenen doğrusal olmayan bölge, dönüm noktasının saptanmasını zorlaştırır. Çözeltinin başlangıçtaki hidrojen iyonu konsantrasyonu orta derecelerdir ($\sim 10^{-3}$ M). Baz

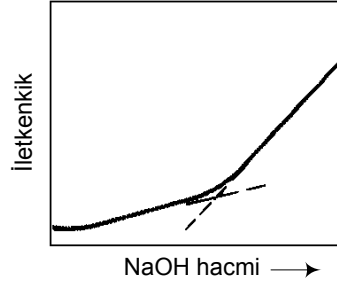
ilave edildiğinde bir tampon sistemi oluşur ve hidrojen iyonu konsantrasyonu daha da düşerken sodyum iyonu ile asitin konjuge bazının konsantrasyonu artar. Hidrojen iyonunun azalması ile, başlangıçta, iletkenlikte bir düşme gözlenir. Titrasyon ilerledikçe, tampon oluşumu nedeniyle pH kararlı hale gelir ve bu durumda ortamdaki tuz miktarı önemli olur; tuzun konsantrasyonu artıkça iletkenlikte de doğrusal bir yükselme başlar. Eşdeğerlik noktasından sonra ortama ilave edilen bazın çok hareketli hidrosil iyonları hakim olur ve iletkenlikteki doğrusal artış hızlanır.

İlke olarak, zayıf asitler veya bazların tüm titrasyon eğrileri Şekil-9(b)'deki gibi bir görümedirler. Çok zayıf taneciklerin iyonizasyonu çok yavaş olduğundan, tampon bölgenin oluşmasıyla ya hafif bir eğri bölge meydana gelir veya böyle bu bölge hiç gözlenemez. Asitin (veya bazın) kuvveti artıkça titrasyon eğrisinin ilk kısmı daha uzun olur. Disosiyasyon sabitleri 10^{-5} den daha büyük olan zayıf asitler ve bazlar için bir dönüm noktasının gözlenmesi imkansızlaşır.

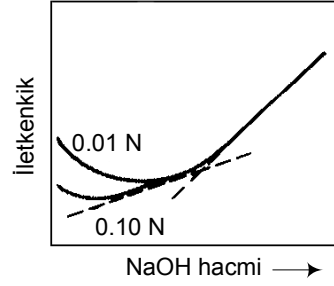
Şekil-9(c)'de, Şekil-9(b)'deki zayıf asitin (asetik asit) sulu amonyakla yapılan titrasyon eğrisi görülmektedir. Burada titrantın zayıf bir elektrolit olması nedeniyle eğri, eşdeğerlik noktasından sonra yatay bir görünüm almıştır. Titrant olarak sodyum hidroksit gibi kuvvetli bir baz yerine sulu amonyak (zayıf bir baz) çözeltisi kullanılması halinde ekstrapolasyon fazla sağlıklı olmaz.

Şekil-9(d)'deki eğri, asetat iyonu gibi, zayıf bir bazın standard bir hidroklorik asit çözeltisiyle titrasyonunu göstermektedir. Ortama kuvvetli asit ilave edilmesiyle sodyum klorür ve disosiyasyon olmamış asetik asit oluşmaya başlar. Asetat iyonlarının yerini alan klorür iyonları daha hareketli iyonlar olduğundan iletkenlikte hafif bir yükselme gözlenir. Dönüm noktası geçildikten sonra ortamda fazla hidrojen iyonları bulunacağından iletkenlikte de hızlı bir yükselme başlar. Kondüktometrik yöntem, asidik veya bazik karakteri çok zayıf olduğundan indikatörlerle iyi bir dönüm noktası bulunamayan tuzların analizine çok uygundur.

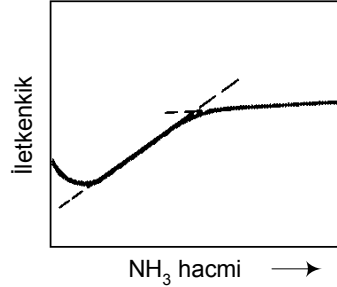
İyonlaşma dereceleri birbirinden farklı olan iki asit karışımının titrasyon eğrisi Şekil-9(e)'de görülmektedir. Bu tip karışımlarda, potansiyometrik yöntemlere kıyasla, kondüktometrik analizlerde çok daha doğru sonuçlar alınır.



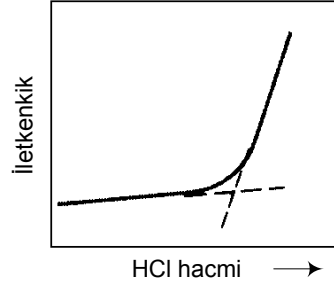
(a) Çok zayıf bir asitin ($K_a \approx 10^{-10}$) NaOH ile titrasyonu



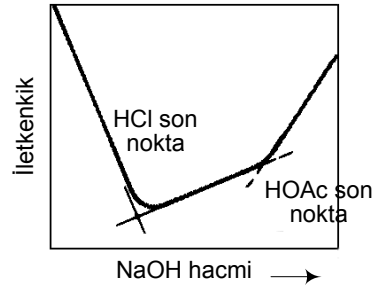
(b) Zayıf bir asitin ($K_a \approx 10^{-5}$) NaOH ile titrasyonu (0.01 N çözelti için, iletkenlikx10 değerleri alınmıştır)



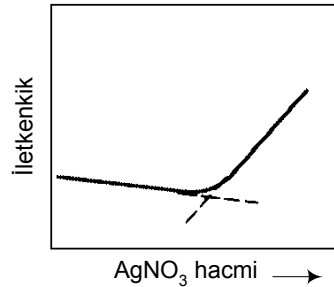
(c) Zayıf bir asitin ($K_a \approx 10^{-5}$) sulu NH_3 ile titrasyonu



(d) Zayıf bir asitin tuzunun HCl ile titrasyonu



(e) HCl ve CH_3COOH karışımının NaOH ile titrasyonu



(f) Klorür iyonunun $AgNO_3$ ile titrasyonu

Şekil-9: Tipik kondüktometrik titrasyon eğrileri

Çökelme ve Kompleks-Oluşumu Titrasyonlar

Şekil-9(f)'deki eğri sodyum klorürün gümüş nitrat ile titrasyonundaki iletkenlik değişimini gösterir. Titrantın ilavesiyle çözeltideki klorür iyonları, daha az hareketli nitrat iyonlarıyla yer değiştirmeye başlar; iletkenlikte, bu nedenle, az bir düşme gözlenir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra gümüş nitratın fazlası iletkenliğin hızla yükselmesine yol açar.

Çökelme veya kompleks-oluşumu reaksiyonlarına dayanan kondüktometrik yöntemler, nötralizasyon reaksiyonlarında olduğu kadar yaygın değildir. Hiç bir iyon, hidrojen veya hidroksil iyonunun iletkenliği kadar yüksek bir iletkenliğe sahip olmadığından asit-baz reaksiyonlarının dışındaki reaksiyonlarda iletkenlik değişiklikleri oldukça küçüktür (nadiren aynı seviyededir). Çökelme reaksiyonlarında ayrıca, çökeleğin çözünürlüğü de bir sorun kaynağıdır.

Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981