

Örnekler:

1) 0,25 M $\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (bütirik asit) çözeltisinde pH : 2,72 dir. Bütirik asidin K_a değerini hesaplayınız?

2) 0,100 M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ çözeltisindeki pH değerini bulunuz?

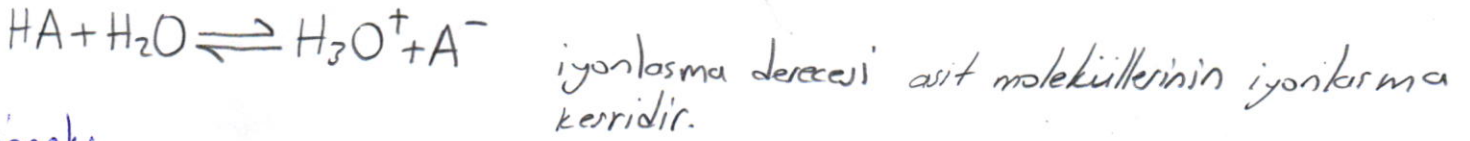
3) 0,00250 M CH_3NH_2 (aq) çözeltisinin pH =? $K_b: 4,2 \cdot 10^{-4}$

Sadeleştirme Sınırı

$$\frac{M_A \text{ veya } M_B}{K_a \text{ veya } K_b} > 100 \text{ ihmal yapılır.}$$

İyonlaşma Yüzdesi:

Zayıf asit HA, konjuge bazı A^-



Örnek:

1,00M HA asidinin iyonlaşması $[H_3O^+] = [A^-] = 0,05M$

$$\text{iyonlaşma derecesi} = \frac{0,05}{1,00} = 0,05$$

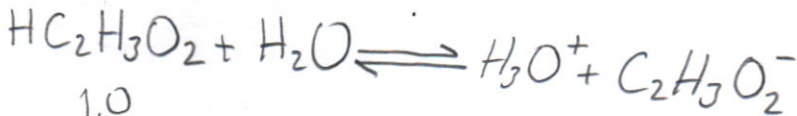
iyonlaşma derecesi 0,05 ise iyonlaşma yüzdesi %5

$$\text{iyonlaşma \%} = \frac{\text{HA'dan gelen } [H_3O^+] \text{ molaritesi}}{\text{HA'nın başlangıç molaritesi}} \times 100$$

Zayıf bir asit ve bir bazın çözelti seyreltikçe iyonlaşma yüzdesi artar

Örnek:

1,0 M, 0,10M ve 0,010M $HC_2H_3O_2$ çözeltilerinin iyonlaşma %leri nedir?



baş.	1,0	0	0
deg.	-x	x	x
denge	1,0-x	x	x

$$\frac{1}{1,8 \cdot 10^{-5}} > 100 \text{ (ihmal)}$$

$$K_a = \frac{x^2}{1,0-x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{x^2}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5}} = 4,2 \cdot 10^{-3} M$$

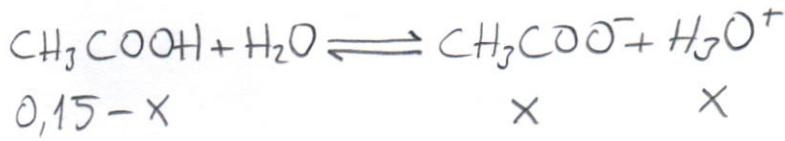
$$\% \text{ iyonlaşma} = \frac{[H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{1} \times 100 = \%0,42$$

b) 0,10M $HC_2H_3O_2$ %1,3

c) 0,010M $HC_2H_3O_2$ %4,2



1) 0,15 M Asetik asit (CH_3COOH) çözeltisinin pH 'i ve iyonlaşma yüzdesi nedir? ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,15 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

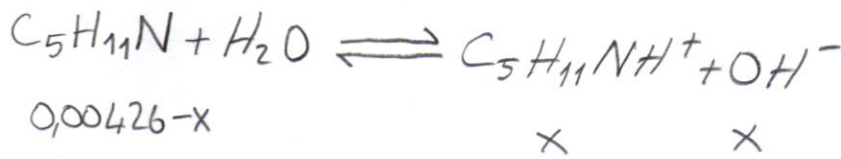
$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}x - 2,7 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$[x] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,634 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [1,634 \cdot 10^{-3}] = 2,78$$

$$\text{iyonlaşma yüzdesi} = \frac{1,634 \cdot 10^{-3}}{0,15} \cdot 100 = \%1,09$$

2) Piperidin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) aşağıdaki tepkimeye göre iyonlaşmaktadır. 114 mg piperidin 315 mL'lik sulu çözeltisinin pH 'i nedir? $K_b = 1,6 \cdot 10^{-3}$ (C:12; H:1; N:14 g/mol)



$$M_{\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}} = \frac{(0,114 / 85)}{0,315} = 0,00426 \text{ M}$$

$$1,6 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,00426 - x}, \quad x = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$x = [\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,71$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 11,28$$

Çok Protonlu Asitler:

Bunların moleküllerinde birden çok H atomu bulunsan bile iyonlaşabilen bir tek H atomları bulunur. Böyle asitlere çok protonlu asitler denir.

Fosforik Asit:

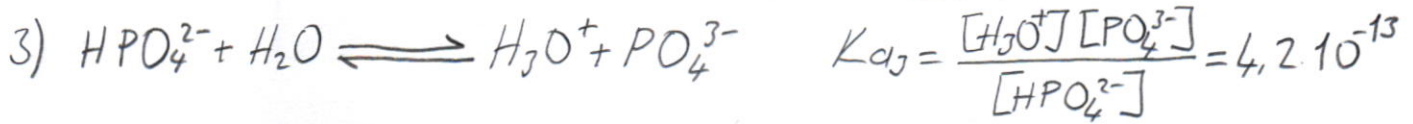
H_3PO_4 molekülünde iyonlaşabilen üç H atomu vardır. Üç protonlu bir asittir. üç basamakta iyonlaşır.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

iki durum vardır.

1) K_{a1} değeri K_{a2} ve K_{a3} 'den çok daha büyüktür ve çözeltideki H_3O^+ iyonunun çok büyük bir kısmı 1. iyonlaşmadan ileri gelir.

2) Birinci iyonlaşmadan sonra oluşan H_2PO_4^- nin çok az bir kısmı iyonlaştığından çözeltideki $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ alınabilir.

3) Asidin molaritesi ne olursa olsun $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx K_{a2}$ kabul edilir.

Gök protonlu asitlerin K_a değerleri bunların basamaklı iyonlaşmalarında büyük ölçüde farklıysa $[\text{H}_3\text{O}^+]$ genellikle K_{a1} ifadesi ile bölünebilir. Bu durumda (2) ve (3) ifadesi geçerli olur. Gök protonlu asitler birinci iyonlaşma basamağında zayıf olduğundan bu basamakta oluşan anyonun derisini asidin molaritesinden çok küçük olur ve ikinci iyonlaşma basamağında oluşturacağı $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ihmal edilebilir.

Örnek:

3,0 M H_3PO_4 çözeltisinde

a) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ b) $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ c) $[\text{HPO}_4^{2-}]$ ve d) $[\text{PO}_4^{3-}]$ derisini hesaplayınız?



baş 3,0
değ. -x
den. 3,0-x

-
x x
-
x x

$K_{a1} \gg K_{a2}$ bütün $[\text{H}_3\text{O}^+]$ birinci iyonlaşmadan gelir. Burada H_3PO_4 tek protonlu bir asit olarak düşünülebilir.

x, 3'ün yanında çok küçük $3,0-x \approx 3,0$ ihmal

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{x \cdot x}{3,0-x} = \frac{x^2}{3} = 7,1 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x^2 = 0,021$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,14 \text{ M}$$

$$b) x = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,14 \text{ M}$$

$$\frac{3,0}{7,1 \cdot 10^{-3}} > 100 \text{ ihmal}$$

c) $[\text{HPO}_4^{2-}]$ ikinci iyonlaşmada oluşur.



baş 0,14 0,14
değ. -y y y
denge 0,14-y 0,14+y y

$$\frac{0,14}{6,3 \cdot 10^{-8}} > 100$$

05367678005

$$[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$$

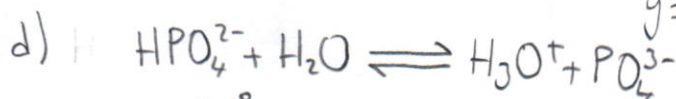
$$\frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a2}$$

$$K_{a2} = \frac{(0,14+y)(y)}{(0,14-y)} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

y 0,14'ün yanında küçük

$$K_{a2} = \frac{0,14y}{0,14} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$$y = [HPO_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-8} M$$



baş	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,14	-
den	-z	+z	+z

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a3} = \frac{(0,14+z)[PO_4^{3-}]}{6,3 \cdot 10^{-8} - z}$$

$$[PO_4^{3-}] = 1,9 \cdot 10^{-19} M$$

H_2SO_4 farkı:

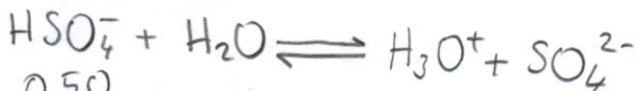
H_2SO_4 'ün birinci iyonlaşması çok büyük (kurvetli asit) ikinci iyonlaşması zayıf asit özelliği gösterir. $H_2SO_4(aq)$ çözeltilerinin pek çoğunda $[H_2SO_4] \approx 0$ dir. Buna göre 0,50 M lık H_2SO_4 çözeltisi demek 0,50 M H_3O^+ ve 0,50 M HSO_4^- demektir. Asidin ikinci iyonlaşma basamağını HSO_4^- nin iyonlaşması olarak ele alır ve bu basamakta oluşan SO_4^{2-} ve ilave H_3O^+ derişimlerini bulabiliriz.

Örnek:

0,50 M lık H_2SO_4 çözeltisinde $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ değerlerini hesapla?



baş	0,5	-	-
değiş.	-0,50	0,50	0,50
den.	0	0,50	0,50



baş	0,50	0,50	-
değiş.	-x	+x	+x
den	0,50-x	0,50+x	x

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,5+x)(x)}{(0,5-x)} = \frac{0,50x}{0,50} = 1,1 \cdot 10^{-2} \Rightarrow x = 0,011$$

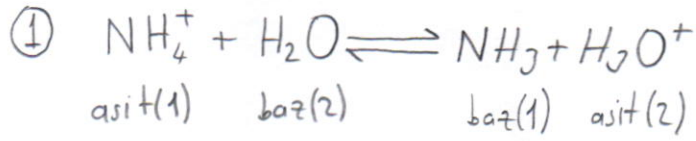
$$[H_3O^+] = 0,50 + x = 0,50 + 0,011 = 0,51 M$$

$$[HSO_4^-] = 0,50 - x = 0,50 - 0,011 = 0,49 M$$

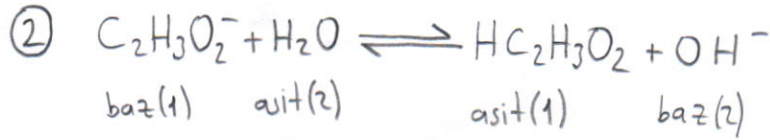
$$[SO_4^{2-}] = [x] = K_{a2} = 0,011 M$$

Asit ve Baz Özelliği Gösteren İyonlar

Buraya kadar olan incelemelerde yükrüz moleküller halinde olan asitler (örn: HCl , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, H_3PO_4) ve bazlar (örn: NH_3 , CH_3NH_2) ele alındı. Şimdi aşağıdaki eşitliklerin birer asit baz tepkimesi olup olmadıklarını araştıralım.

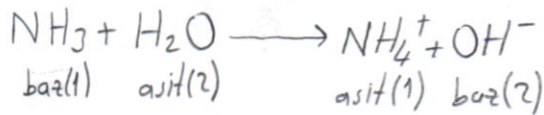


$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$



$$\textcircled{1} \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \rightarrow K_{su}$$

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



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

$$\frac{1}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

$$K_a = \frac{K_{su}}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Bir asidin iyonlaşma sabiti ile onun eşlenik bazının iyonlaşma sabitleri çarpımı suyun iyonlaşma sabitine eşittir.

$$K_a(\text{asit}) \times K_b(\text{asidin eşlenik bazı}) = K_{su} \quad K_b(\text{baz}) \times K_a(\text{bazın eşlenik asidi}) = K_{su}$$

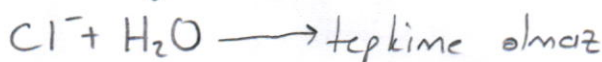
$$\textcircled{2} \quad K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Hidroliz:

25°C de $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $\text{pH} = 7,00$ saf su pH bakımından nötrdür. NaCl suda çözündüğünde tümüyle Na^+ ve Cl^- iyonlarına ayrışır ve pH değeri 7'dir.



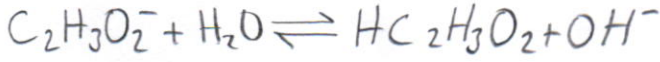
Su içine NH_4Cl ilave edildiğinde pH 7'nin altına iner $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ o zaman $[\text{H}_3\text{O}^+]$ iyonu veren bir tepkiye olmalıdır.



Bir iyonla bir su arasında meydana gelen tepkime sağu zaman hidroliz ⁷ tepkimesi denir. Buna göre amonyum iyonu hidroliz olur, klorür iyonu hidroliz olmaz denir.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, sodyum asetat suda çözündüğü zaman pH değeri 7'nin üstüne çıkar. Çözeltide $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ tepkime olmaz



Tuz Çözeltilerinin pH'

Hidroliz tepkimesi ancak bir zayıf asit yada zayıf baz oluşturan tepkimelerde olur. Aşağıdaki genelleştirmeler hidroliz olayı için büyük yararlar sağlar.

- 1) Kuvvetli asit ve bazların tuzları (örn. NaCl) hidroliz olmaz. Çözeltinin pH'ı 7 dir.
- 2) Kuvvetli baz ve zayıf asitlerin tuzları (örn. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) (sodyum asetat) hidroliz olur. $\text{pH} > 7$ (anyon bir baz gibi davranır)
- 3) Zayıf bazların kuvvetli asitlerle verdiği tuzlar (örn. NH_4Cl) hidroliz olur. $\text{pH} < 7$ (katyon bir asit gibi davranır)
- 4) Zayıf asit ve zayıf bazların tuzları (örn. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) hidroliz olur (Katyonlar asit anyonlar bazdır. Çözeltinin asidik mi, yoksı bazikmi olacağı iyonların K_a ve K_b lerinin bağıl değerlerine bağlıdır.

Örnek:

Aşağıdaki çözeltileri asidik bazik yada nötr diye belirtiniz.

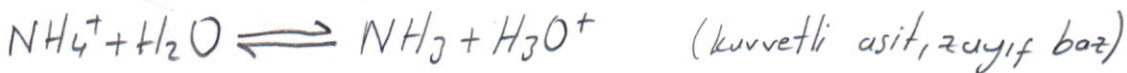
- a) NaOCl(aq) b) KCl(aq) c) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$

- a) Ortamdaki Na^+ hidroliz olmaz. OCl^- iyonu hidroliz olur. OCl^- iyonu HOCl 'nin eşlenik bazıdır ve bazik çözelti oluşturur. $\text{pH} > 7$ (kuvvetli baz, zayıf asit)



- b) K^+ ve Cl^- 'nin ikisinde hidroliz olmaz KCl(aq) nötrdür. $\text{pH} = 7$ (kuvvetli asit ve baz)

- c) NH_4^+ hidroliz olur NO_3^- olmaz (HNO_3 kuvvetli asit)

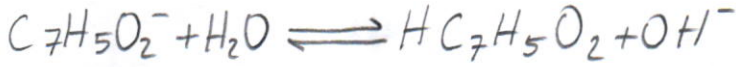


$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ asidik $\text{pH} < 7$

Örnek:

NaNO_2 (sodyum nitrit) ve $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (sodyum benzoat) 'in eşit molaritedeki çözeltilerinin hangisinin pH değeri daha büyük olur?

Her iki bileşikte kuvvetli bir baz (NaOH) ile zayıf bir asidin tuzudur. Bunların anyonları iyonlararak çözeltileri bazik yapar.



$$\text{NO}_2^- \text{ için } K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- \text{ için } K_b = \frac{K_{su}}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$K_b(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-)$ nin $K_b(\text{NO}_2^-)$ değerinden yaklaşık 10 kat fazla olduğu görülmektedir. Öyleyse benzoat iyonu nitrit iyonundan daha fazla yaklaşımda ve ortama daha çok OH^- iyonu vermektedir. Buna göre sodyum benzoat çözeltisi aynı derimdeki sodyum nitrit çözeltisinden daha bazik, yani daha büyük pH'a sahiptir.

Örnek:

NaCN (aq) (sodyum sianür) asidik bazik yada nötr müdür?
0,50 M NaCN (aq) çözeltisinin pH değeri nedir? (Na^+ iyonu hidroliz olmaz, CN^- iyonu bazik bir çözelti verir)



baş	0,5	—	—
değiş.	-x	x	x
denge	0,5-x	x	x

$$K_b = \frac{K_{su}}{K_a(\text{HCN})}$$

$$K_b = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,5-x} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{0,5}{1,6 \cdot 10^{-5}} > 100 \text{ ihmal yapılır.}$$

$$x^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 = 0,80 \cdot 10^{-5}$$

$$x = [\text{OH}^-] = (8,0 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [2,8 \cdot 10^{-3}] = 2,55$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 2,55 = 11,45$$

