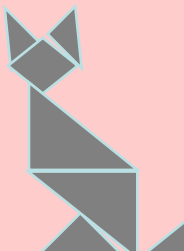


Gravimetrik Analiz & Volumetrik Analiz



Kimyasal analiz; bir maddenin bileşenlerini ve/veya bileşenlerin bağıl miktarlarını tayin etmek için yapılan işlem(ler)dir.

Analiz Yöntemleri

Klasik (Yaş) Yöntemler

Analiz sadece inorganik veya organik kimyasal maddelerin çözeltileri kullanılarak gerçekleştiriyorsa buna yaş analiz denir.

- Gravimetrik analiz
- Volumetrik analiz

Enstrümantal (Aletli) Yöntemler

Analiz kimyasal çözeltilerin yanı sıra cihaz kullanılarak gerçekleştiriliyorsa enstrümantal analiz denir

- Spektroskopik analiz
- Elektrokimyasal analiz
- Kromatografik analiz

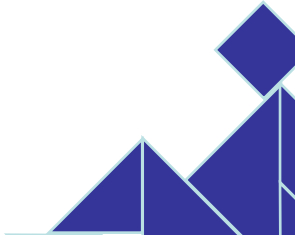
Reaksiyon Stokiyometrisi



2 molekül H_2 1 molekül O_2 ile reaksiyona girer 2 molekül H_2O oluşur

2 mol H_2 1 mol O_2 ile reaksiyona girer ve 2 mol H_2O oluşur

4 gram H_2 32 g O_2 ile reaksiyona girer ve 36 g H_2O oluşur



Gravimetrik Analiz

analit konsantrasyonunun tayini için, kimyasal işlemlerden sonra oluşturulan ürünün kütle ölçümüne dayanan bir metottur.

Uçucu hale getirme metodu,

analiz yapılacak madde veya parçalanma ürünü uçucu hale getirilerek biriktirilir ve ürün tartılır veya ürün kütlesi, numunenin kütle kaybından hesaplanarak madde miktarı tayin edilir.

Çöktürme yöntemi,

analizi yapılacak madde az çözünen bir çökelek halinde çöktürülür, süzülür, safsızlıklar yıkandıktan sonra ısıtılarak işlemlerle bileşimi belirli bir ürüne dönüştürülür ve ürün tartılarak madde miktarı tayin edilir.



Analiz basamakları

- 1- Çöktürme** Analitin eklenen çöktürücü madde ile katı faz oluşturmasıdır
- 2- Olgunlaştırma** Çökelekler oluşuktan sonra karıştırılmadan bir süre ısıtılması ve bekletilmesidir..
- 3- Süzme** Katı fazın çözeltiden ayrılması için yapılır.
- 4- Yıkama** Katı fazdaki safsızlıkları gidermek için çökelti saf su ile yıkanır.
- 5- Kurutma yada Kül etme** Çökelekteki nem ve/veya diğer türler uzaklaştırılarak bileşimi bilinen bir türe dönüştürülür.
- 6- tartma** Oluşan ürünün kütlesi tartılarak, analit miktarı hesaplanır.

Çökelek ve çöktürücülerin özellikleri.

Çöktürücü bir maddeye özgü ve seçici olmalı,

oluşan çökelti ise kolayca süzulebilmeli ve kirlilikler yıkanarak uzaklaştırılabilmeli, yıkama ve süzme sırasında madde kaybı olmaması için çözünürlüğünü az olmalı, atmosfer bileşenleri ile reaksiyona girmemeli, kurutulduktan veya yakıldıktan sonra bilinen bir bileşime sahip olmalıdır.

Çöktürücü	Çöktürülen Element*
NH_3 (suda)	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, Zn (ZnO , veya ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 , As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3 , veya Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Ca, Pb, Ba (hepsi sülfatları halinde)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 , veya Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4)†, Pb (PbMoO_4)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (butil alkolde NaCl olarak), Si (SiO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$]
NaHCO_3	Ru, Os, Ir (sulu oksitleri halinde çöktürülmüş; H_2 ile metal hale indirgenmiş)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$]
NaCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	F (PbClF)
BaCl_2	SO_4^{2-} (BaSO_4)
MgCl_2 , NH_4Cl	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$)

Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	BaCrO ₄
Pb ²⁺	K ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	PbCrO ₄
Ag ⁺	HCl	AgCl	AgCl
Hg ₂ ²⁺	HCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
Al ³⁺	NH ₃	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Be ²⁺	NH ₃	Be(OH) ₂	BeO
Fe ³⁺	NH ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ or CaO
Sb ³⁺	H ₂ S	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃
As ³⁺	H ₂ S	As ₂ S ₃	As ₂ S ₃
Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	HgS
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	PbSO ₄
Sr ²⁺	H ₂ SO ₄	SrSO ₄	SrSO ₄
Be ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ BePO ₄	Be ₂ P ₂ O ₇
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ MgPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Sr ²⁺	KH ₂ PO ₄	SrHPO ₄	Sr ₂ P ₂ O ₇
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇

Analyte	Precipitant	Precipitate Formed	Precipitate Weighed
---------	-------------	--------------------	---------------------

CN ⁻	AgNO ₃	AgCN	AgCN
-----------------	-------------------	------	------

F ⁻	AgNO ₃	AgI	AgI
----------------	-------------------	-----	-----

Br ⁻	AgNO ₃	AgBr	AgBr
-----------------	-------------------	------	------

Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
-----------------	-------------------	------	------

ClO ₃ ⁻	FeSO ₄ /AgNO ₃	AgCl	AgCl
-------------------------------	--------------------------------------	------	------

SCN ⁻	SO ₂ /CuSO ₄	CuSCN	CuSCN
------------------	------------------------------------	-------	-------

SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄	BaSO ₄
-------------------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Reagent	Analyte and form precipitated	Analyte form weighed
NH ₃ (aq)	Be hydrous oxide	BeO
	Al hydrous oxide	Al ₂ O ₃
	Sc hydrous oxide	Sc ₂ O ₃
	Fe hydrous oxide	Fe ₂ O ₃
	In hydrous oxide	In ₂ O ₃
	(NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	U ₃ O ₈
H ₂ S	ZnS	ZnO
	GeS	GeO ₂
	As ₂ S ₃	As ₂ O ₃
(NH ₄) ₂ HPO ₄	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
H ₂ SO ₄	Sr, Cd, Pb and Ba sulphates	sulphates
HCl	AgCl	AgCl
	Si (silicic acid)	SiO ₂
AgNO ₃	AgCl	AgCl
	AgBr	AgBr
	AgI	AgI
BaCl ₂	BaSO ₄	BaSO ₄

Gravimetrik Analizde hesaplamalar

Sonuçların Hesaplanması

$$\% X \text{ maddesi} = \frac{\text{X maddesi kütlesi}}{\text{Toplam numune ağırlığı}} \times 100$$

Gravimetrik faktör: ürün ile aranılan madde arasında reaksiyon stikiyometrisine bağlı bir orandır.

$$GF = \frac{a}{b} = \frac{\text{aranılan madde nin formül ağırlığı}}{\text{tartılan maddenin formül ağırlığı}}$$

$$\% X \text{ maddesi} = \frac{\text{çökelek ağırlığı} \times GF}{\text{toplam numune ağırlığı}}$$

- Soru: Bir tuz karışımında NaCl miktarı tayini için 0,9532g numune suda çözülüp, klorür AgNO_3 ün fazlasıyla çöktürülüyor. Kurutulmuş AgCl çökeltisi 0,7033g olduğuna göre numunedeki NaCl yüzdesi nedir?. (NaCl : 58,44 AgCl : 143,32)

<i>Çöktürme mekanizması</i>	
Çöktürücü çözeltiye eklendikçe önce aşırı doymuş çözelti elde edilir, çekirdekleşme ve tanecik büyümesi sonucunda çökelti oluşur.	
<i>Çekirdekleşme :</i>	çok az sayıda iyon ve molekülün kararlı bir katı faz oluşturmak üzere birleşmeleridir.
<i>Kristal(tanecik) büyümesi:</i>	ortamda bulunan çekirdekler üzerine katı birikmesini ifade eder.
Çökelti oluşurken yeni çekirdeklerin oluşumu ile oluşan çekirdeklerin büyümesi rekabet halindedir,	
Bağıl aşırı doygunluk arttıkça çekirdekleşme artarken (çok sayıda küçük boyutlu tanecik oluşur.)	Bağıl aşırı doygunluk küçük olursa tanecik büyümesi olur. (az sayıda büyük tanecikler oluşur)

Çökeleklerin tanecik boyutu ve süzülebilirlik

Kolloidal çözelti: tanecikleri gözle görülemeyecek kadar küçük çapta olan (10^{-7} - 10^{-4} cm arası) olan çözeltilere kolloidal çözelti denir.

Kristal süspansiyon: tanecikleri 10^{-1} mm mertebesinde olan çözeltilere kristal süspansiyon denir, bunlar hızla çökme eğilimindedirler.

Tanecik büyüklüğüne sıcaklık, madde konsantrasyonları, karıştırma hızı gibi etkenler rol oynar . Tanecik büyüklüğü sistemin bağlı aşırı doyumluğu ile ilgilidir.

$$Q - S$$

Bağlı aşırı doyumluk = -----

$$S$$

Q= çözünenin herhangi bir andaki derişimi

S= çözünen türün dengedeki çözünürlük değeri

Bağlı aşırı doyumluk büyük olduğunda kolloidal çözelti, küçük olursa kristal katı oluşur.

<i>Kolloidal Çökelekler</i>	
<i>Pıhtılaşma</i>	Bir kolloidal çözeltinin süzülebilir bir katıya dönüştürülme işlemine pıhtılaşma (koagülasyon) veya aglomerasyon denir.
	Kısa süreli ısıtma ve karıştırma , Adsorpsiyon sonucu birbirlerine yaklaşmalarını engelleyen net yükün azalması Çözeltiye uygun bir iyonik bileşiğin eklenmesi ile sağlanabilir.
<i>Peptidleşme</i>	Pıhtılaşmış bir kolloidin tekrar çözelti içinde dağılması olayıdır. Yıkama sırasında ortaya çıkabilir. Önlemek için yıkama suyuna HNO ₃ , HCl, NH ₄ Cl gibi elektrolitler eklenir.
<i>Kristal çökelekler</i>	
Aşırı doymun bir çözeltide, madde fazlasının çözeltiden katı bir faz halinde ayrılmasına <i>kristallenme</i> denir.	
Deneysel olarak, yüksek sıcaklıkta, çöktürücüyü yavaş yavaş ekleme ve karıştırma ile bağıl aşırı doymunluk azaltır ve büyük tanecikler elde edilir. Bazen pH ayarlanarak S değeri arttırılarak ta büyük tanecikler elde edilebilir.	

Çökeltinin Saflığı

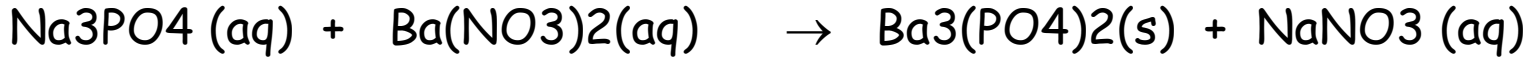
Normal olarak çözeltide kalması istenen bileşiklerin çökeltiye geçmesi safsızlıklara, ürün kütlesinin yanlış tartılmasına dolayısıyla analizde hataya neden olur.

<i>Yüzey Adsorpsiyonu</i>	normal koşullarda çözünen bileşiğin çöken teneciklerin yüzeyinde tutunmasıdır. Koloidal çökeleklerde görülür. Yıkama, Yeniden çötürme ile azaltılabilir.
---------------------------	--

<i>Karışık kristal oluşumu</i>	kristalin yapısında bulunan bir iyonun yerine ortamda bulunan başka bir iyonun yer değiştirerek çökmesidir.
--------------------------------	---

<i>Hapsetme ve Mekanik sürüklenme</i>	kristaller arasındaki boşluklarda bir bileşiğin kalmasıdır. Yavaş çötürme ve bağıl aşırı doygunluk kontrol edilerek azaltılır.
---------------------------------------	--

Soru: sadece AgCl ve AgI içerdiği bilinen bir karışımdan alınan 1,500g numune de indirgenme işlemi ile Ag⁺ iyonları metalik gümüş e dönüştürülmüştür. İşlem sonunda 0,8500 g metalik Ag elde edildiğine göre numunedeki AgCl ve AgI miktarları nedir?(AgCl: 143,32 , AgI: 243,77 , Ag: 107,87)



reaksiyonuna göre 32.8 gNa₃PO₄ gr ile kaç ml 0.02M Ba(NO₃)₂ reaksiyona girer, reaksiyon sonunda kaç gram Ba₃(PO₄)₂ oluşur

(Na₃PO₄ 164g/mol, Ba(NO₃)₂ 261 g/mol, Ba₃(PO₄)₂ 601g/mol)

Titrimetrik Analiz Metotları

konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin analit ile reaksiyona giren miktarının ölçümüne dayanan kantitatif analiz metotlarıdır. Standart çözelti reaksiyon tamamlanıncaya dek ortama yavaş yavaş eklenir.

Volumetrik Titrimetri	Gravimetrik (ağırlık) titrimetri	Kulometrik titrimetri
Standart reaktifin hacminin ölçülmesi temeline dayanan bir titrimetrik metottur	Standart reaktifin kütlesinin ölçülmesine dayanan titrimetrik metottur	Analit ile bir reaksiyonun tamamlanması için gerekli kulon cinsinden yük miktarının ölçüldüğü titrimetrik metottur.
<ul style="list-style-type: none">- İndirgenme-Yükseltgenme reaksiyonları- Asit Baz reaksiyonları- Kompleks oluşum reaksiyonları- Çöktürme titrasyonları		

standart çözelti: titrimetrik analizde kullanılan konsantrasyonu bilinen çözeltidir.

titrasyon: bir analit çözeltisine standart reaktifin reaksiyon tamamlanıncaya kadar eklendiği işleme verilen addır.

Eşdeğerlik noktası: bir titrasyonda eklenen reaktif miktarının analit konsantrasyonuna kimyasal olarak eşit olduğu noktadır.

indikatör: bir çözeltiye katıldığında , titrasyon sırasında çözeltideki bir türün derişimine bağlı olarak eşdeğerlik noktası civarında renk değiştiren maddedir. Titrasyonun sonun belirlemek için kullanılır.

Dönüm noktası: bir titrasyonda kimyasal eşdeğerlik noktasında fiziksel bir değişimin gözlendiği noktadır.

Titrasyon hatası: $E_t = V_{eş} - V_{dön}$

Veş: titrasyonun eşdeğerlik noktasına ulaşmak için eklenmesi gereken standart çözeltinin teorik hacmi.

Vdön. Dönme noktasına kadar eklenen standart çözelti hacmi.

Standart çözeltiler:

Konsantrasyonu bir defa belirlendikten sonra uzun süre deęişmeden kalabilmeli

Analit ile reaksiyonu hızlı olmalı

Analit ile seçici olarak reaksiyona girmeli, reaksiyon basit kimyasal denklemlerle gösterilebilmeli

Analit ile tamamen reaksiyona girmeli ve iyi bir dönüm noktası olmalı

Birincil standart:

bir titrimetrik analizde referans olabilecek çok yüksek saflıkta bir bileşiktir.

Çok saf olmalı
Kararlı olmalı
Hidrat suyu olmamalı
Pahalı olmamalı
Yüksek bir eşdeğer ağırlığı olmalı

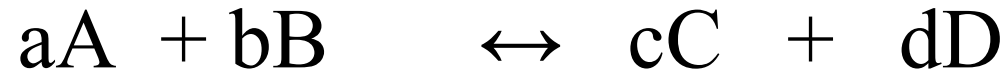
İkincil standart:

saflık derecesi bir kimyasal analizle belirlenmiş olan titrimetrik analizde referans madde olarak kullanılacak bir bileşiktir.

Volumetrik Analizde Hesaplamalar

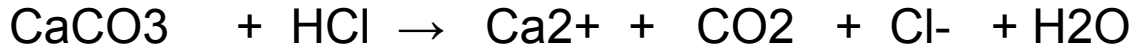
Mol sayısı	$n = \frac{m}{M_A}$
Molarite	$M = \frac{n}{V} \quad \text{mol/L}$

Volumetrik Analizde Hesaplamalar

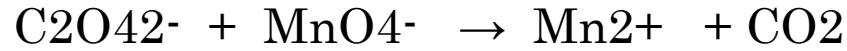


a mol A maddesi ile b mol B maddesi reaksiyona girecektir, eğer A maddesi standart olarak kullanılıyorsa titrasyonda haracanan A maddesinin hacmi ve (konsantrasyonu) molaritesi kullanarak mol sayısı hesaplanır, reaksiyon stokiometrisinden B maddesinin mol sayısı ve gram miktarı bulunur

Soru: antiasit ilaç tabletlerinin anabileşeni CaCO_3 tür. 0.542 gr olarak tartılan bir tablet HCl ile titre edildiğinde, reaksiyonun tamamlanması için 38.5 ml 0.200M HCl harcandığına göre tablet içindeki CaCO_3 yüzdesi nedir?



soru: 0,2879g sodyum okzalati ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) asidik çözeltide aşağıdaki redoks tepkimesine göre titre etmek için 25,12mL KMnO_4 çözeltisi harcandığına göre KMnO_4 ün molaritesi nedir?



- AAS ile yapılan bir Cu analizinde yapılan 16 ölçümün ortalaması 8,53mg/L, yöntemin standart sapması 0,32mg/L olduğuna göre %90 ve %99 güven aralığında sonuçları hesaplayınız.

$$\mu = \bar{x} \pm t_s / (N)^{1/2}$$

df	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$
1	63.66	31.82	12.71	6.31	3.08	1.376
2	9.92	6.96	4.30	2.92	1.89	1.061
3	5.84	4.54	3.18	2.35	1.64	0.978
4	4.60	3.75	2.78	2.13	1.53	0.941
5	4.03	3.36	2.57	2.02	1.48	0.920
6	3.71	3.14	2.45	1.94	1.44	0.906
7	3.50	3.00	2.36	1.90	1.42	0.896
8	3.36	2.90	2.31	1.86	1.40	0.889
9	3.25	2.82	2.26	1.83	1.38	0.883
10	3.17	2.76	2.23	1.81	1.37	0.879
11	3.11	2.72	2.20	1.80	1.36	0.876
12	3.06	2.68	2.18	1.78	1.36	0.873
13	3.01	2.65	2.16	1.77	1.35	0.870
14	2.98	2.62	2.14	1.76	1.34	0.868
15	2.95	2.60	2.13	1.75	1.34	0.866
16	2.92	2.58	2.12	1.75	1.34	0.865
17	2.90	2.57	2.11	1.74	1.33	0.863
18	2.88	2.55	2.10	1.73	1.33	0.862
19	2.86	2.54	2.09	1.73	1.33	0.861