

ÜNİTE 10

Çözünürlük ve Kompleks İyon Dengeleri

Amaçlar

Bu üniteyi çalıştıktan sonra;

- Çözünürlük çarpımı sabiti kavramını öğrenecek,
- Çözünürlük ve K_{çç} arasındaki ilişkiyi kullanarak çözünürlük problemlerini çözebilecek,
- Çözünürlüğü etkileyen faktörleri bilecek
- Çökme koşulunu ve seçmeli çöktürmeyi kavrayacak
- Kompleks iyon dengelerini ve K_{ol} sabitini öğreneceksiniz.

İçindekiler

- Giriş
- Çözünürlük Çarpımı Sabiti, K_{çç}
- Çözünürlük ve K_{çç} Arasındaki İlişki
- Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler
- Çökme Koşulu ve Seçmeli Çöktürme
- Kompleks İyon Dengeleri
- Özet
- Değerlendirme Soruları

Öneriler

- Bu üniteyi çalışmadan önce "Kimyasal Denge" konulu Ünite 8'i gözden geçiriniz.
- Verilen örnekler üzerinde dikkatle durunuz ve üniteye verilen soruları çözünüz.

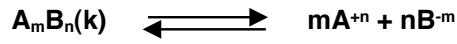
1. GİRİŞ

Ünite 8'de denge, denge sabiti kavramlarını gördünüz. Bildiğiniz gibi denge sabiti kavramı heterojen sistemlerde de geçerlidir. Bu bölümde **az çözünen** ve **katı fazı** oluşturan **bir bileşiğin sıvı fazında** bulunan ve yapısında yer alan **iyonlarla** oluşturduğu **denge** ve **çözünürlük** arasındaki ilişkileri ele alınacaktır.

Ayrıca çözünürlüğü etkileyen faktörlerden birisi olan **kompleks** oluşumu ile ilgili olarak "kompleks iyon" ve "kompleks oluşum dengelerine" de yer verilecektir.

2. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTİ, $K_{çç}$

Az çözünen bir bileşiğin **katı fazdaki** hali ile **çözeltildeki iyonları** arasında bir **denge** vardır. Genel olarak $A_m B_n$ şeklinde formüle edilen az çözünen bir tuzu göz önüne alalım. Bu tuzun **doymuş** sulu çözeltisi içindeki iyonları arasındaki çözünürlük dengesi,



şeklinde olup, denge sabiti

$$K = \frac{[A^{+n}]^m [B^{-m}]^n}{[A_m B_n(k)]}$$

olarak yazılabilir. ancak saf katıların dengedeki derişimleri değişmediğinden yukarıdaki eşitlik

$$[A^{+n}]^m [B^{-m}]^n = K [A_m B_n(k)] = K_{çç}$$

şeklinde yazılabilir. Böyle bir ifadede yer alan $K_{çç}$ sabitine "**çözünürlük çarpımı sabiti**" denir. Görüldüğü gibi çözünürlük çarpımı sabiti, doymuş bir çözeltilde, **az çözünen bileşiğin iyonlarının derişimlerinin çarpımıdır**. Burada iyonların çözünürlük derişimleri **mol (mol/litre)** derişim cinsindedir. **Çizelge 10.1'de** bazı bileşiklerin $K_{çç}$ değerleri ve çözünürlük dengeleri verilmiştir.

Çizelge 10.1 Bazı Bileşiklerin Çözünürlük Çarpımı Sabitleri ^a (25°C'de)

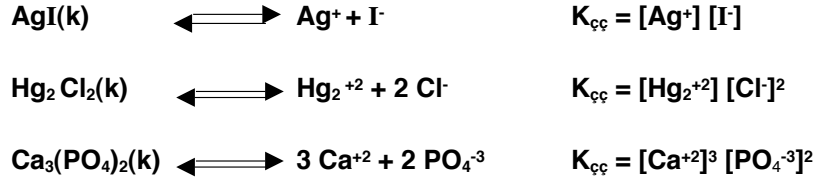
Çözünen	Çözünürlük dengesi	K _{çç}
alüminyum hidroksit	Al(OH) ₃ (k) \rightleftharpoons Al ³⁺ (aq) + 3 OH ⁻ (aq)	1,3 x 10 ⁻³³
baryum karbonat	BaCO ₃ (k) \rightleftharpoons Ba ²⁺ (aq) + CO ₃ ⁻² (aq)	5,1 x 10 ⁻⁹
baryum sülfat	BaSO ₄ (k) \rightleftharpoons Ba ²⁺ (aq) + SO ₄ ⁻² (aq)	1,1 x 10 ⁻¹⁰
kalsiyum karbonat	CaCO ₃ (k) \rightleftharpoons Ca ²⁺ (aq) + CO ₃ ⁻² (aq)	2,8 x 10 ⁻⁹
kalsiyum florür	CaF ₂ (k) \rightleftharpoons Ca ²⁺ (aq) + 2 F ⁻ (aq)	5,3 x 10 ⁻⁹
kalsiyum sülfat	CaSO ₄ (k) \rightleftharpoons Ca ²⁺ (aq) + SO ₄ ⁻² (aq)	9,1 x 10 ⁻⁶
krom (III) hidroksit	Cr(OH) ₃ (k) \rightleftharpoons Cr ³⁺ (aq) + 3 OH ⁻ (aq)	6,3 x 10 ⁻³¹
demir (III) hidroksit	Fe(OH) ₃ (k) \rightleftharpoons Fe ³⁺ (aq) + 3 OH ⁻ (aq)	4 x 10 ⁻³⁸
kurşun (II) klorür	PbCl ₂ (k) \rightleftharpoons Pb ²⁺ (aq) + 2 Cl ⁻ (aq)	1,6 x 10 ⁻⁵
kurşun (II) kromat	PbCrO ₄ (k) \rightleftharpoons Pb ²⁺ (aq) + CrO ₄ ⁻² (aq)	2,8 x 10 ⁻¹³
kurşun (II) iyodür	PbI ₂ (k) \rightleftharpoons Pb ²⁺ (aq) + 2 I ⁻ (aq)	7,1 x 10 ⁻⁹
magnezyum karbonat	MgCO ₃ (k) \rightleftharpoons Mg ²⁺ (aq) + CO ₃ ⁻² (aq)	3,5 x 10 ⁻⁸
magnezyum florür	MgF ₂ (k) \rightleftharpoons Mg ²⁺ (aq) + 2 F ⁻ (aq)	3,7 x 10 ⁻⁸
magnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂ (k) \rightleftharpoons Mg ²⁺ (aq) + 2 OH ⁻ (aq)	1,8 x 10 ⁻¹¹
magnezyum fosfat	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (k) \rightleftharpoons 3 Mg ²⁺ (aq) + 2 PO ₄ ⁻³ (aq)	1 x 10 ⁻²⁵
cıva(I) klorür	Hg ₂ Cl ₂ (k) \rightleftharpoons Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2 Cl ⁻ (aq)	1,3 x 10 ⁻¹⁸
gümüş bromür	AgBr(k) \rightleftharpoons Ag ⁺ (aq) + Br ⁻ (aq)	5,0 x 10 ⁻¹³
gümüş klorür	AgCl(k) \rightleftharpoons Ag ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)	1,8 x 10 ⁻¹⁰
gümüş kromat	Ag ₂ CrO ₄ (k) \rightleftharpoons Ag ⁺ (aq) + CrO ₄ ⁻² (aq)	2,4 x 10 ⁻¹²
gümüş iyodür	AgI(k) \rightleftharpoons Ag ⁺ (aq) + I ⁻ (aq)	8,5 x 10 ⁻¹⁷
stronsiyum karbonat	SrCO ₃ (k) \rightleftharpoons Sr ²⁺ (aq) + CO ₃ ⁻² (aq)	1,1 x 10 ⁻¹⁰
stronsiyum sülfat	SrSO ₄ (k) \rightleftharpoons Sr ²⁺ (aq) + SO ₄ ⁻² (aq)	3,2 x 10 ⁻⁷

(^aK_{çç} değerlerinin daha ayrıntılı listesi Ek2 de verilmiştir.)

Tüm denge sabitleri gibi **çözünürlük çarpımı sabiti de** çözünen bileşiğin **cinsine** ve **sıcaklığına** bağlıdır. Katıların sıvılarda **çözülmesi** olayı **endotermik** olduğundan, **sıcaklık arttığında** katının **sudaki çözünürlüğü** de artar ve **K_{çç} değeri büyür**.

Örnek 10.1 AgI, Hg₂Cl₂, Ca₃(PO₄)₂ suda az çözünen tuzlardır, bu bileşiklerin çözünürlük çarpımı ifadelerini yazınız.

Çözüm 10.1 K_{çç} ifadesi, çözünürlük denge reaksiyonundaki iyonlar için yazılır. İyonların katsayıları, ilgili iyonlara "üs" olarak yazılır.



*Baryum iyodat, stronsiyum fosfat, kalsiyum florür tuzları için çö-
zünürlük çarpımı sabiti ifadelerini yazınız.*

3. ÇÖZÜNÜRLÜK VE $K_{\text{çç}}$ ARASINDAKİ İLİŞKİ

Az çözünen bir bileşiğin doymuş sulu çözeltisindeki molar çözünürlüğü ile $K_{\text{çç}}$ arasında bir ilişki vardır. Deneysel olarak tayin edilen **bir bileşiğin çözünürlüğünden $K_{\text{çç}}$ değeri** elde edilebildiği gibi (**Örnek 2**), tersine **bir bileşiğin $K_{\text{çç}}$ değerinden çözünürlüğü** hesaplanabilir (**Örnek 3**).

■ Çözünürlükten $K_{\text{çç}}$ Değerinin Bulunması

Örnek 10.2 AgCl 'ün 25°C 'daki çözünürlüğü $1,434 \times 10^{-4} \text{ g AgCl}/100 \text{ mL}$ olarak belirlenmiştir. Bu tuzun 25°C 'daki $K_{\text{çç}}$ değerini bulunuz.

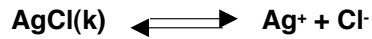
Çözüm 10.2 Burada ilk önce çözünürlüğün molar derişime çevrilmesi daha sonra $K_{\text{çç}}$ değerinin hesaplanması gerekir.



Bunun için önce çözünürlüğü $\text{g}/100\text{mL}$ 'den mol/L (molar derişim, M)' e çevirelim. (Burada 100 ml çözelti 0,1 L olarak alınması uygun olur).

$$\frac{\text{mol AgCl}}{\text{L doymuş çözelti}} = \frac{1,434 \times 10^{-4} \text{ g AgCl}}{0,1 \text{ L çözelti}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,4 \text{ g}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M AgCl}$$

Gümüş klorür için



dengesi yazılabilir. Buna göre **1 mol AgCl 'ün çözünmesiyle 1mol Ag^+ ve 1mol Cl^- iyonu oluşur.**

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgCl}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol AgCl}} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Bu değerleri çözünlük çarpımı ifadesinde yerine koyarsak

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (1,0 \times 10^{-5}) (1,0 \times 10^{-5}) = 1,0 \times 10^{-10}$$

olarak bulunur.



Ca₃(PO₄)₂ 'ın çözünlüğü 25°C'de 7,67 x 10⁻⁴ g/L'dir. Bu tuzun 25°C'daki K_{çç} değerini bulunuz.

Yanıt: 9,9 x 10⁻²⁷

■ K_{çç} Değerinden Çözünlüğün Hesaplanması

Örnek 10.3 Ba(IO₃)₂'ın 25°C'daki K_{çç} değeri 1,57 x 10⁻⁹ dur. 25°C'daki çözünlüğünü mol/L cinsinden hesaplayınız.

Çözüm 10.3 Baryum iyodat için çözünlük dengesi



yazılabilir. Görüldüğü gibi çözünen her bir mol Ba(IO₃)₂ için çözeltide 1 mol Ba⁺² ve 2 mol IO₃⁻ oluşmaktadır.

Ba(IO₃)₂ 'ın molar çözünlüğünü, yani bir litre doymuş çözeltide çözünen Ba(IO₃)₂ 'ın mol sayısını "s" ile gösterirsek çözeltide;

$$[\text{Ba}^{+2}] = s \quad [\text{IO}_3^-] = 2s$$

olacaktır. Bu deşişimler K_{çç} ifadesinde yerine konursa;

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{IO}_3^-]^2 = (s) (2s)^2 = 4s^3 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1,57 \times 10^{-9}}{4}} = 7,32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$s = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \text{'ın molar çözünlüğü} = 7,32 \times 10^{-4} \text{ M}$$



MgF_2 'ün $25^\circ C$ 'daki $K_{çç}$ değeri $6,4 \times 10^{-9}$ dur. $25^\circ C$ daki çözünürlüğünü mol/L cinsinden hesaplayınız.

Yanıt: $1,17 \times 10^{-3}$ mol/L



Bileşiklerin $K_{çç}$ değerlerini kıyaslayarak hangisinin daha az çözüneceği söylenebilir mi?

$K_{çç}$ değerleri kıyaslanan bileşikler aynı tip (AB, AB₂, AB₃ gibi) olduğunda; $K_{çç}$ değeri küçük olanın daha az çözüneceğini söylenebilir. Buna göre CuS ($K_{çç} = 4,0 \times 10^{-38}$), Cu I ($K_{çç} = 1,1 \times 10^{-12}$) den daha az çözünür. Bu tip bileşiklerin çözümleri $S = \sqrt{K_{çç}}$ 'dir.

$K_{çç}$ değerlerini kıyaslayarak hangi bileşiğin daha az çözüneceğini belirlerken, bileşikler aynı tip değilse çözünürlüğün hesaplanması gerekebilir. Örneğin AgCN ile Ag₂CO₃'ün $K_{çç}$ değerlerine ve çözünürlüklerine bakalım.

$$\text{AgCN için; } K_{çç} = 7,2 \times 10^{-11} \text{ çözünürlük } S = \sqrt{K_{çç}} = 8,49 \times 10^{-6}$$

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ için; } K_{çç} = 8,1 \times 10^{-12} \text{ çözünürlük } S = \sqrt[3]{K_{çç}/4} = 1,26 \times 10^{-4}$$

Görüldüğü gibi $K_{çç}$ 'si daha küçük olan Ag₂ CO₃, $K_{çç}$ 'si daha büyük olan AgCN'den daha fazla çözünürlüğe sahiptir.

4. ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Çözünürlük, az çözünen bir bileşik ile çözeltili içindeki iyonları arasındaki denge reaksiyonu ile ilgili olduğuna göre; bu dengeye dışarıdan bir etki yapıldığında Le Châtelier ilkesi gereğince denge bu etkiyi azaltıcı yönde bir tepki gösterecektir ve dolayısıyla çözünürlüğe etki edecektir.



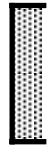
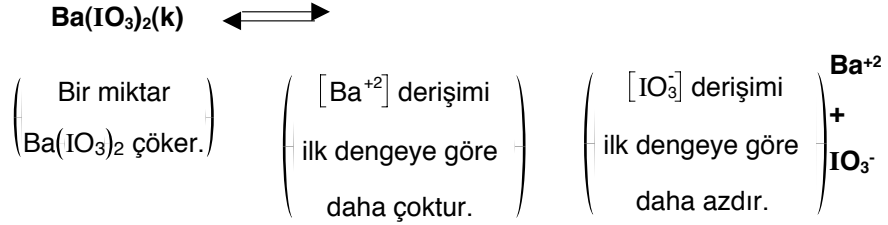
Çözünürlük dengesine ve dolayısıyla çözünürlüğe etki eden bu faktörler nelerdir?

Bu faktörler; ortak iyon etkisi, yabancı iyon etkisi, hidrojen iyon-derişiminin etkisi (pH), kompleksleşmenin etkisi şeklinde sıralanabilir. Şimdi bu faktörleri açıklamaları ve örnekleri ile birlikte görelim.

4.1. Ortak İyon Etkisi

Örnek 10.2 ve 10.3'te doymuş çözeltilerin iyon kaynağı sadece **saf katı** bileşik idi. Şimdi Örnek 10.3'teki $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 'ın doymuş çözeltisine bir miktar $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi eklendiğinde (Ba^{+2} ortak iyonu eklendiğinde) çözünürlüğe etkisini görelim.

Ba^{+2} ortak iyonun eklenmesi ile $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 'ın **çözünürlük dengesine dışarıdan bir etki** yapılmıştır. Bu durumda **Le Châtlier** İlkesine göre denge **bu iyonun miktarını azaltıcı yönde**, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{k})$ yönüne kayar ve yeni bir denge kurulur.



Az çözünen iyonik bir bileşimin çözeltisine bu bileşik ile ortak iyon (anyon veya katyon) sahip başka bir tuz katılırsa, **ortak iyon çözünürlüğü azaltıcı** yönde etki eder.

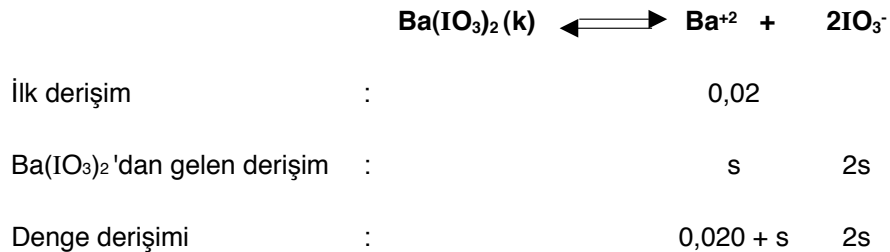


■ Ortak İyon Varlığında Çözünürlüğün Hesaplanması

Örnek 10.4. $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 'ın **0,020M** $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki **çözünürlüğünü** hesaplayınız.

Çözüm 10.4. Burada $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 'ın doymuş çözeltisi, saf su yerine **0,020 M** $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde hazırlandığını düşünebiliriz. Bu durumda çözünürlük, **$S = [\text{Ba}^{+2}]$** olmayacaktır. Çünkü ortamda **iki Ba^{+2} kaynağı** vardır : **$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$** . Bunlardan ilki çözücü içindeki $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ tan gelen **$[\text{Ba}^{+2}] = 0,020 \text{ M}$** , ikincisi ise $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 'ın çözünürlüğünden gelen **$[\text{Ba}^{+2}] = s \text{ mol/L}$** , **$[\text{IO}_3^-] = 2s \text{ mol/L}$** dir.

Bu bilgileri çözünürlük dengesi ifadesi ile toparlayalım.



Bu değerler denge ifadesinde yerine konulduğunda,

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ba}^{+2}] (\text{IO}_3^-)^2 = (0,020 + s) (2s)^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

Denklemin çözümlünü kolaylaştırmak için $s \ll 0,020$ varsayımını yaparak $(0,020 + 2s \approx 0,020)$ basitleştirmesini kabul ederiz. Bu durumda

$$(0,020) (2s)^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$s = \sqrt{\frac{1,57 \times 10^{-9}}{4 \times 0,02}} = 1,40 \times 10^{-4} \text{M}$$

Görüldüğü gibi $0,020$ 'nın yanında $s = 1,40 \times 10^{-4}$ çok küçüktür ve yapılan ihmal $(0,020 + 2(1,40 \times 10^{-4}) \approx 0,020)$ sonucu pek etkilemez.

$$s = \text{Ba} (\text{IO}_3)_2 \text{ 'in molar çözünlüğü} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ M}$$



CaSO₄'ın çözünlülük çarpımı sabiti $2,4 \times 10^{-5}$ dir. $1,2 \text{ M Na}_2 \text{SO}_4$ çözeltilisi içersindeki çözünlülüğünü mol/L cinsinden hesaplayınız.

Yanıt: $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Ba (IO₃)₂ 'in $0,020 \text{ M Ba}^{+2}$ içeren bir çözücüdeki çözünlülüğü ($s = 1,40 \times 10^{-4}$, Örnek 10.4.), saf sudaki çözünlülüğünden ($s = 7,32 \times 10^{-4}$, Örnek 10.3.) yaklaşık **5 kat daha az olduğu görülmektedir.**

4.2. Yabancı İyon Etkisi

Çözünlülük dengesinde yer almayan iyonlar "**yabancı iyonlar**" veya "**ortak olmayan iyonlar**" olarak bilinirler. Örneğin **AgCl**'ün **doğgun çözeltilisine** katılan **KNO₃, NaNO₃** gibi elektrolitlerin iyonları **yabancı iyon** durumundadırlar. Bu iyonlar çözeltilinin toplam **iyon derişimini** artırırılar.

Yabancı iyonlar ile **toplam derişim arttığında**, iyonlar arası çekimler önemli duruma gelir. Bu durumda **derişimler ölçülen derişimlerden** daha **küçük** olur. Dolayısıyla **yabancı iyonlar az çözünen bileşenin çözünlülüğünü artırırılar**. Bu nedenle çöktürme işlemlerinde yabancı iyonlardan kaçınmak gerekir.



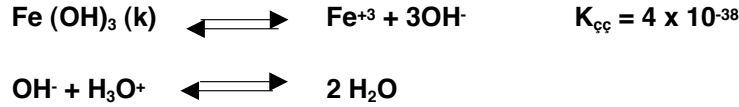
Yabancı iyonların çözünürlüğe etkisi, çözünürlüğü artırıcı yöndedir.



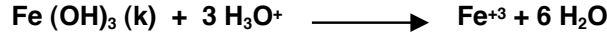
4.3. Hidrojen İyonu Derişiminin Etkisi

Az çözünen bir bileşimin iyonları **asidik** veya **bazik** özellikte ise, çözeltinin **hidrojen iyonu derişiminin değişimi**, çözünürlük dengesinin değişmesine neden olur.

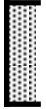
Örneğın **Fe(OH)₃** bileşiminin çözünürlük dengesinde bulunan **hidroksit** iyonları **bazik** özellikte olup, **hidronyum** iyonları (**H₃O⁺**) ile reaksiyona girerek **su** oluştururlar.



Birinci dengeye **H₃O⁺** eklenirse, OH⁻ iyonları reaksiyona girerek azalır. Bu durumda bir miktar daha **Fe (OH)₃** iyonlaşır. (Le Châtelier İlkesi). **Birinci** eşitlik ile **ikinci** eşitliğin **3 katı** toplanarak **net** eşitlik



şeklinde yazılabilir. Reaksiyon asidik çözeltilerde tek yönlüdür ve Fe(OH)₃ kolaylıkla çözüdür.



Bu gibi **bazik anyon veren** bileşiklerin **çözünürlüğünü artırmak** hatta **tamen çözmek** için hidrojen iyonu derişimini artırmak gerekir.



4.4. Kompleksleşmenin Etkisi

Kompleks iyon oluşumu, **suda çözünmeyen** bazı bileşikleri **suda çözüdür** hale getirir. Diğer bir deyişle **az** çözünen bir bileşimin iyonlarından biri çözeltiliye katılan diğer bileşiklerle **kompleksleşebiliyorsa çözünürlük artar**.

5. ÇÖKELME KOŞULU, SEÇMELİ ÇÖKTÜRME

Çözünürlük çarpımı hesapları, **iki çözeltili** birbiriyle **kariştirildiğinde** bir **çökeltinin** oluşup oluşmayacağını önceden kestirmek amacıyla kullanılır. Bu durumda oluşması beklenen **az** çözünen tuzun (**M_a X_b**) iyonlarının derişimleri çarpımı "**iyon çarpımı**" (**Q_{çç}**) he-

saplanır. **İyon çarpımı** $Q_{çç} = [M]^a [X]^b$ şeklinde ifade edilebilir. (Buradaki derişimlerin denge derişimleri olmayıp herhangi bir durumdaki derişimleridir.)

$K_{çç}$ değeri ile $Q_{çç}$ değeri karşılaştırıldığında **üç durum** olabilir:

- $Q_{çç} < K_{çç}$: Çözelti **doymamıştır, çökelti olmaz** ve oluşmuş bir çökelti varsa çözünür.
- $Q_{çç} > K_{çç}$: Çözelti **aşırı doymuştur**. Bir **çökelti oluşur** ve önceden varolan bir çökelti ise çözünmez.
- $Q_{çç} = K_{çç}$: Çözelti **doymuştur**. Bu denge karışımında bir çökelti oluşmaz ve önceden oluşmuş bir çökelti de çözünmez.

Örnek 10.5 Eşit hacimlerde **0,008 M Ag NO₃** çözeltisi ile **0.002 M NaCl** çözeltisi karıştırılırsa çökelme olur mu?

Çözüm 10.5 Bu iki çözelti karıştırıldığında az çözünen AgCl'ün oluşması beklenir. Çökelme olup olmayacağını belirlemek için AgCl'in iyonlar çarpımı ile çözünürlük çarpımını karşılaştıracğıız.

Karıştırılan çözeltiler eşit hacimde olduğundan **hacim iki katına çıkarken derişimler yarıya inecektir**. Bu durumda Ag⁺ ve Cl⁻ derişimleri,

$$[Ag^+] = \frac{0,008}{2} = 0,004 \text{ M}$$

$$[Cl^-] = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ M}$$

Buna göre iyonlar çarpımı

$$Q_{çç} = [Ag^+] [Cl^-] = (4 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-3}) = 4 \times 10^{-6}$$

AgCl için

$$K_{çç} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ olduğuna göre,}$$

Q (4×10^{-6}) değeri, $K_{çç}$ ($1,7 \times 10^{-10}$) değerinden büyük olduğundan **AgCl çökeleği oluşur**.

■ Seçmeli Çöktürme

Bir çözeltide **birden fazla iyon** varsa, bunlardan **birisinin** çökelek halinde **çöktürme, diğerlerini çözeltide bırakma** yöntemine "**seçmeli çöktürme**" yöntemi denir. Eğer çözeltide bulunan iyonlar benzer özellikler gösteriyorsa, ayırma işlemi oluşan tuzların çözünürlük farklılıklarından yararlanılarak yapılır.

İyi bir seçmeli çöktürme için çökecek bileşiklerin çözünürlükleri arasında yani $K_{çç}$ 'leri arasında **önemli farklar** olması gerekir.

Örnek 10.6 0,1 M Cl^- ve 0,1 M CrO_4^{2-} iyonları içeren bir çözeltiye yavaş yavaş 0,1M $AgNO_3$ çözeltisi ekleniyor.

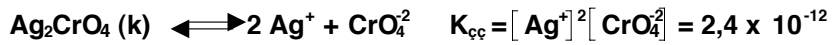
- **Hangi iyon önce çöker?**
- Diğer iyon çökmeğe başladığı anda birinci **çöken iyonun derişimi nedir?**
- Cl^- ve CrO_4^{2-} iyonları **seçmeli çöktürme yöntemi ile birbirinden ayrılabilir mi?**

Çözüm 10.6

- Çökmenin başlaması için gerekli $[Ag^+]$ değerlerini hesaplayalım.



$$[Ag^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,1} = 1,82 \times 10^{-9} M$$



$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{2,4 \times 10^{-12}}{0,1}} = 3,34 \times 10^{-6} M$$

AgCl'ün çökmesi için daha küçük derişimdeki $[Ag^+]$ gerektiğinden **AgCl önce çöker.**

- $Ag_2CrO_4 (k)$ çökmeğe başladığında, çözeltide kalan $[Cl^-]$ miktarını bulmak için $AgCl$ 'ün $K_{çç}$ değerinden yararlanırız. $AgCl(k)$ büyük oranda çöktükten sonra $[Cl^-]$ iyice azalır ve $[Ag^+]$ artmaya başlar. $[Ag^+] = 3,34 \times 10^{-4}$ değerine ulaştığında $Ag_2CrO_4 (k)$ çökmeğe başlar. Bu anda $[Cl^-]$ değeri $AgCl$ 'ün $K_{çç}$ değerinden bulunur.

$$K_{çç} = [Ag^+][Cl^-] = 3,34 \times 10^{-4} [Cl^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 3 \times 10^{-5} M$$

- Yukarıdaki sonuca göre Ag_2CrO_4 çökmeğe başladığı anda, Cl^- derişimi 0,1 M'dan 3×10^{-5} M'a inmiş olur ve neredeyse tümü **AgCl (k) olarak çökmüş** olur.

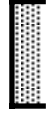
Bu durumda **Cl⁻** ve **CrO²⁻₄** iyonları **seçmeli çöktürme** yöntemiyle **ayrılabilir**.

6. KOMPLEKS İYON DENGELERİ

Çözünürlüğü etkileyen faktörlerden birinin **kompleks iyon** oluşumu olduğunu belirtmiştik.



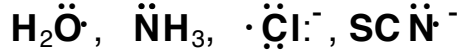
Nedir Kompleks iyon?



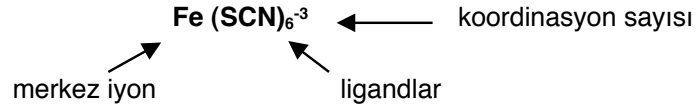
Kompleks iyon, çok atomlu bir katyon ya da anyon olup, bir merkez iyon başka molekül ya da iyonlarla bağlanmışır.



Bazı molekül veya iyonlar **bağ yapmayan (eşleşmemiş)** elektron çiftleri taşırlar. Bu tür molekül veya iyonlar



gibi olup sulu çözeltilerde katyonlarla kolaylıkla birleşirler. Kimyasal bağın oluşumunda eşleşmemiş elektron çiftleri temel etkendirler ve koordine kovalent bağı oluştururlar. Yapısal olarak katyon, merkezi oluşturur ve "**ligand**" adı verilen elektron çifti kaynağı görevindeki türler katyonu çevreler.



Oluşan ürün kompleks iyon olarak adlandırılır. Kompleks iyondaki katyonun tutabileceği en çok ligand sayısı o katyonun "**koordinasyon sayısı**" olarak bilinir. Bu sayı genellikle 4 ve 6'dır.

Kompleks iyonları aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

- **Kasyon ile H₂O, NH₃ gibi nötr ligandların oluşturduğu kompleks** iyonlar.

Örneğin $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ gibi.

- **Kasyon ile OH⁻, CN⁻, Cl⁻, SCN⁻, S⁻² gibi iyon ligandların oluşturduğu kompleks** iyonlar.

Örneğin $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{-3}$, HgCl_4^{-2} , FeF_6^{-3} gibi.

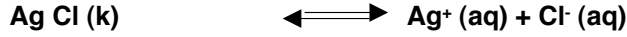
- **Kasyon yerine bir atom veya molekülün kendi anyonu ile oluşturduğu kompleks** iyonlar.

Örneğin I_3^- ve S_2^{-2} gibi.

- **Kasyon ile bazı organik molekül veya iyon ligandların oluşturduğu kompleks** iyonlar

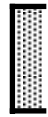
- **Kompleks İyon Dengeleri ve Oluşum Sabitleri**

AgCl (k) gibi çözünürlükleri çok az olan bileşikler suda çözünmezler. Ancak üzerlerine NH₃ çözeltisi eklendiğinde çözünürler. Bunun nedeni AgCl'deki Ag⁺ iyonun NH₃ ile birleşerek çözünür $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks iyonunu oluşturmasıdır.

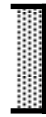


Ag⁺, NH₃ ile kompleks dengesine girdiğinden, çözünme dengesinde azalan Ag⁺ derişimini sağlamak için AgCl'ün çözünmesi gerekir. Bu durum oluşan kompleksleşme reaksiyonunun denge sabitine ve eklenen madde derişimine bağlıdır.

Kompleks iyon oluşturan reaksiyonların denge sabitleri, "**Oluşum Sabiti, K_{ol}**" olarak bilinir.



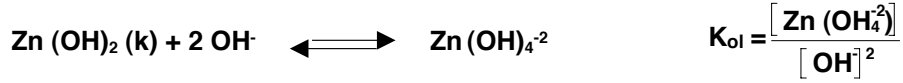
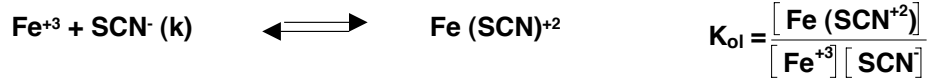
Oluşum Sabiti (K_{ol}), kompleks iyonun merkez iyon ve ligandlardan oluşma dengesinin denge sabitidir.



Örneğin yukarıdaki kompleks oluşum reaksiyonu için, oluşum sabiti,

$$K_{ol} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

şeklinde yazılabilir. Aşağıda iki örnek reaksiyon ve oluşum sabitleri verilmiştir.



Bazı kompleks iyonların oluşma sabitleri çizelge 10.2'de verilmiştir.

Çizelge 10.2 Bazı Kompleks İyonların Oluşma Sabitleri^a

Kompleks iyon	Denge tepkimesi	K _{ol}
[Co(NH ₃) ₆] ⁺³	CO ⁺³ + 6 NH ₃ \rightleftharpoons [Co(NH ₃) ₆] ⁺³	4,5 x 10 ³³
[Cu(NH ₃) ₄] ⁺²	Cu ⁺² + 4 NH ₃ \rightleftharpoons [Cu(NH ₃) ₄] ⁺²	1,1 x 10 ¹³
[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	Fe ⁺² + 6 CN ⁻ \rightleftharpoons [Fe(CN) ₆] ⁻⁴	1 x 10 ³⁷
[Fe(CN) ₆] ⁻³	Fe ⁺³ + 6 CN ⁻ \rightleftharpoons [Fe(CN) ₆] ⁻³	1 x 10 ⁴²
[Pb Cl ₃] ⁻	Pb ⁺² + 3 Cl ⁻ \rightleftharpoons [PbCl ₃] ⁻	2,4 x 10 ¹
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ag ⁺ + 2 NH ₃ \rightleftharpoons [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,6 x 10 ⁷
[Ag(CN) ₂] ⁻	Ag ⁺ + 2 CN ⁻ \rightleftharpoons [Ag(CN) ₂] ⁻	5,6 x 10 ¹⁸
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ⁻³	Ag ⁺ + 2 S ₂ O ₃ ⁻² \rightleftharpoons [Ag(S ₂ O ₃) ₂] ⁻³	1,7 x 10 ¹³
[Zn(NH ₃) ₄] ⁺²	Zn ⁺² + 4 NH ₃ \rightleftharpoons [Zn(NH ₃) ₄] ⁺²	4,1 x 10 ⁸
[Zn(CN) ₄] ⁻²	Zn ⁺² + 4 CN ⁻ \rightleftharpoons [Zn(CN) ₄] ⁻²	1 x 10 ¹⁸
[Zn(OH) ₄] ⁻²	Zn ⁺² + 4 OH ⁻ \rightleftharpoons [Zn(OH) ₄] ⁻²	4,6 x 10 ¹⁷

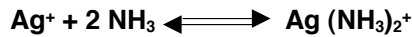
(a. Daha geniş bir çizelge EK3 de verilmiştir.)

(b. Bu çizelge oluşma reaksiyonlarını ve bunlara karşılık gelen oluşma sabitlerini vermektedir.)

Örnek 10.7 0,05 M Ag(NH₃)₂⁺ çözeltisindeki Ag⁺ derişimini hesaplayınız.

Ag(NH₃)₂⁺ için K_{ol} = 1,6 x 10⁷ dir.

Çözüm 10.7. Öncelikle kompleks oluşum dengesini yazalım.



İlk derişim : 0,05 M

denge derişimi : x 2x 0,05-X

$$K_{\text{ol}} = \frac{[\text{Ag} (\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} = \frac{(0,05 - x)}{(x) (2x)^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 9,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

■ Kompleks İyonlar İçeren Bir Çözeltiden Çökelek Oluşması

Örnek 10. 8 20 mL 0,10 M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ çözeltisine 2mL 0,2 M NaCl çözeltisi eklenmektedir. Bu çözeltide $\text{AgCl}(k)$ çöker mi?

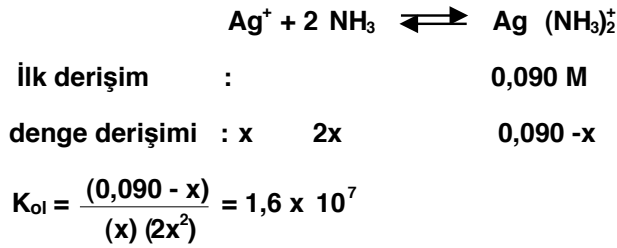
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ için $K_{ol} = 1,6 \times 10^7$, AgCl için $K_{çç} = 1,8 \times 10^{-10}$ dur.

Çözüm 10.8 Öncelikle çözeltideki $[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ derişimlerinin hesaplanması gerekir.

$$[\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ mol/L} \left(\frac{2 \text{ mL}}{22 \text{ mL}} \right) = 0,018 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,10 \text{ mol/L} \left(\frac{20 \text{ mL}}{22 \text{ mL}} \right) = 0,090 \text{ M}$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ derişiminden çıkarak dengedeki $[\text{Ag}^+]$ derişimini hesaplamak üzere kompleks oluşum dengesi yazalım:



$x \ll 0$ olduğunu kabul edip eşitliği çözersek,

$$x = [\text{Ag}^+] = 1,12 \times 10^{-3} \text{ M bulunur.}$$

$\text{AgCl}(k)$ çöküp çökmeyeceğini belirlemek üzere

$Q_{çç} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ile AgCl 'ün $K_{çç}$ ($1,8 \times 10^{-10}$) değerini karşılaştıralım.

$[\text{Ag}^+]$ değeri, hesaplanan x değeridir. $[\text{Cl}^-]$ 'de yukarıda **0,018 M** olarak hesaplanmıştı. Buna göre,

$$Q_{çç} = (1,12 \times 10^{-3})(0,018) = 2,0 \times 10^{-2} > 1,8 \times 10^{-10} = K_{çç}$$

olduğundan **AgCl çöker.**

■ **Ligand Değişiminin Çökmeyi Önleyecek Şekilde Ayarlanması**

Örnek 10.9 22 mL 0,1 M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ çözeltisine 4 mL 0,06 M NaCl çözeltisi eklendiğinde, **AgCl'in çökmemesi** için ortamdaki NH_3 derişimi ne olmalıdır?

Çözüm 10.9 Çözeltideki $[\text{Cl}^-]$ ve $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ değerlerini hesaplayalım.

$$[\text{Cl}^-] = 0,06 \text{ mol/L} \left(\frac{4 \text{ mL}}{26 \text{ mL}} \right) = 9,23 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1 \text{ mol/L} \left(\frac{22 \text{ mL}}{26 \text{ mL}} \right) = 0,0846 \text{ M}$$

Çökmenin oluşmaması için $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \leq K_{\text{çç}}$ olması gerekir. Buna göre gümüş iyonu derişimi, $[\text{Ag}^+](9,23 \times 10^{-3}) \leq K_{\text{çç}} = 1,8 \times 10^{-10}$

$$[\text{Ag}^+] \leq 1,95 \times 10^{-8} \text{ M} \text{ değerini almalıdır.}$$

Şimdi $[\text{NH}_3]$ değerini hesaplamak için aşağıdaki denklemleri çözelim.

$$K_{\text{ol}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0,0846}{(1,95 \times 10^{-8})[\text{NH}_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$[\text{NH}_3] = 0,52 \text{ M}$$

Gümüş klorürün çökmesini engellemek için ortamda bulunması gereken amonyak derişimi **0,52 M** dir.

■ **Kompleks İyon Oluşması ve Çözünürlük**

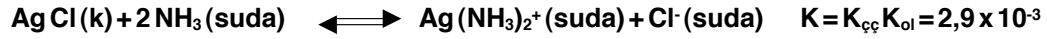
Örnek 10.10 1,0 M NH_3 içinde kaç gram **AgCl (k)** çözünür?

Çözüm 10.10 Çözünme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Ancak bu reaksiyonun denge sabitinin değerini elde etmek için, ortamda oluşan iki denge reaksiyonunu yazıp $K_{\text{çç}}$ ve K_{ol} değerlerini çarpmak gerekir:





İlk derişim : 1,0 M

Denge derişimi : 1,0 - x x/2 x/2

Burada x = reaksiyona giren NH₃'ün molar konsantrasyonu dur.

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(x/2)(x/2)}{(1,0 - x)} = 2,9 \times 10^{-3}$$

$$x = 1,07 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$x/2 = [\text{Cl}^-] = \text{AgCl}'\text{ün molar çözünürlüğü}$

$$[\text{Cl}^-] = 1,07 \times 10^{-1} / 2 = 5,35 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{AgCl}'\text{ün gram miktarı} &= (5,35 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) (143,34 \text{ g/mol}) \\ &= 7,67 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Özet

Az çözünen bir bileşimin, **katı** fazdaki hali ile **çözültideki iyonları** arasında bir **çözünürlük dengesi** vardır. Derişimi **sabit** kalan **saf katı bileşik denge bağıntısında gösterilmediğinden**; az çözünen bileşiklerin denge sabitleri, **çözültideki iyonların derişimlerinin çarpımı** şeklinde belirtilir ve çözünürlük çarpımı, "**K_{çç}**", adını alır.

K_{çç}, çözünen bileşimin **cinsine** ve **sıcaklığa** bağlıdır. Genel olarak katıların sıvılarda çözülmesi **endotermik** olduğundan, **sıcaklık arttığında** katının sudaki **çözünürlüğü** de **artar** ve **K_{çç}** değeri **büyür**.

Çözünürlük çarpımlarının geniş bir uygulama alanı vardır. **K_{çç}** değerlerine göre bir bileşimin sudaki veya ortak iyon içeren bir çözücüdeki çözünürlüğü hesaplanabilir. Ayrıca az çözünen bir bileşimi oluşturacak iyonların çözültide karşılaşması halinde çökelmenin olup olmayacağı belirlenebilir.

Çözünürlük dengesini dolayısıyla çözünürlüğü etkileyen faktörler; **ortak iyon** etkisi, **yabancı iyon** etkisi, **hidrojen iyonu derişiminin** etkisi, **kompleksleşmenin** etkisi gibi faktörlerdir.

Ortak iyonun varlığı, **az çözünen bileşiğin çözünürlüğünü**, saf sudakine göre **azaltır**. Çünkü çözücüde bulunan iyonun derişimi, katıdan gelen iyon derişimine eklenince, dengedeki iyonlardan birinin derişimi fazlaşmış olur ve **denge katı oluşumu yönünde kayarak çözünürlük azalır**.

Yabancı iyonların çözünürlüğe etkisi ise **çözünürlüğü artırıcı** yöndedir. **Az çözünen** bir bileşiğin iyonları **asidik** veya **bazik** özellikte ise, **çözeltinin hidrojen iyonu derişiminin değışimi** çözünürlük dengesinin değışmesine neden olur. **Az çözünen bir bileşiğin iyonlarından biri** çözeltiliye katılan bileşiklerle **kompleksleşebiliyorsa çözünürlük artar**.

İki çözeltili birbiriyle karıştırıldığında çökelmenin olup olmayacağına $K_{çç}$ ile $Q_{çç}$ değeri karşılaştırılarak karar verilebilir.

$Q_{çç} < K_{çç}$ ise **çökme olmaz**, $Q_{çç} > K_{çç}$ **çökme olur**.

$Q_{çç} = K_{çç}$ ise çözeltili **doymuştur**, denge karışımında bir **çökelti oluşmaz** ve önceden oluşmuş bir **çökelti de çözünmez**.

Bir çözeltilde **birden fazla iyon varsa**, bunlardan birisinin **çökelek halinde çöktürme**, diğerlerini **çözeltilde bırakma** yöntemine "**seçmeli çöktürme**" yöntemi denir.

Kompleks iyon, çok amaçlı bir katyon ya da anyon olup, bir merkez iyon başka molekül ya da iyonlarla bağlanmıştır.

Kompleks iyon oluşturan reaksiyonların denge sabitleri oluşum sabiti " **K_{ol}** " olarak bilinir.

Değerlendirme Soruları

1. Radyum sülfatın ($RaSO_4$) çözünürlük çarpımı sabiti, $K_{çç} = 4 \times 10^{-11}$ dir. $RaSO_4$ 'ın saf sudaki çözünürlüğü kaç molardır?
A) 4×10^{-11} B) 6.32×10^{-6} C) 8×10^{-11} D) 2×10^{-11} E) 2×10^{-5}
2. 0,10 M $Na_2 SO_4$ çözeltisinde, $RaSO_4$ 'ın çözünürlüğünü hesaplayınız.
A) 6.32×10^{-6} B) 4×10^{-12} C) 2×10^{-6} D) 4×10^{-10} E) 2×10^{-10}

3. Belli bir sıcaklıkta doymuş Ag_3PO_4 çözeltisinde $[\text{Ag}^+] = 3 \times 10^{-5}$ ise, aynı sıcaklıkta Ag_3PO_4 'ın çözünürlük çarpımı sabiti, $K_{\text{çç}}$ 'nin sayısal değeri kaçtır.
- A) 9×10^{-15} B) 27×10^{-15} C) $2,7 \times 10^{-5}$ D) 27×10^{-20} E) 6×10^{-10}
4. 10 mL 0,010 M Ag NO_3 ile 10 mL 0,00010 M NaCl çözeltileri karıştırılıyor. Son hacim 20 mL oluyor. AgCl 'ün çöküp çökmeyeceğini belirten ifade aşağıdakilerden hangisidir? (AgCl için $K_{\text{çç}} = 1,7 \times 10^{-10}$)
- A) $Q_{\text{çç}} = 5 \times 10^{-25}$ B) $Q_{\text{çç}} < K_{\text{çç}}$ C) $Q_{\text{çç}} > K_{\text{çç}}$ D) $Q_{\text{çç}} = K_{\text{çç}}$ E) $Q_{\text{çç}} = 2,5 \times 10^{-36}$
5. 0,02 M $\text{Ba (NO}_3)_2$ ve 0,04 M $\text{Pb (NO}_3)_2$ içeren bir çözeltiliye yavaş yavaş $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ katılıyor. Pb SO_4 için $K_{\text{çç}} = 1.6 \times 10^{-8}$ Ba SO_4 için $K_{\text{çç}} = 1.0 \times 10^{-10}$ olduğuna ve katılan katının hacmi ihmal edildiğine göre hangi madde önce çöker?
- A) Önce BaSO_4 çöker B) Önce PbSO_4 çöker C) Önce $\text{Ba (NO}_3)_2$ çöker
D) Önce $\text{Pb (NO}_3)_2$ çöker E) Önce $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ çöker
6. Her ikisinin derişimi de 0,05 M olan bir Ca^{+2} ve Ba^{+2} çözeltisinden, Ca^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarını ayırmak için, aşağıdakilerden hangisi en uygundur?
- A) 0,50 M $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ B) 0,001 M NaOH C) 0,05 M $\text{Na}_2 \text{SO}_4$
D) 0,10 M NaCl E) 0,10 M HCl
7. 0,005 M bir Cr Cl_3 çözeltisinde Cr (OH)_3 'ün çökmesi için gerekli hidrojen iyonu derişimi ne olmalıdır? Cr (OH)_3 için çözünürlük çarpımı sabiti, $K_{\text{çç}} = 7 \times 10^{-31}$ dir.
- A) $1,92 \times 10^{-5}$ B) 25×10^{-6} C) $1,0 \times 10^{-1}$ D) 7×10^{-16} E) 7×10^{-10}
8. 0,050 M $[\text{Cu(CN)}_4]^{-3}$, 0,80 M serbest CN^- ve $6,1 \times 10^{-32}$ M Cu^+ içeren bir çözeltide $[\text{Cu(CN)}_4]^{-3}$ in K_{ol} değeri aşağıdakilerden hangisidir?
- A) $2,0 \times 10^{30}$ B) 200 C) 100 D) 20×10^{10} E) 0,04049

9. 0,05 M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ çözeltisi aşırı olarak 5M NH_3 içermektedir. Ortamdaki Ag^+ derişimini hesaplayınız. ($K_{ol} = 1,47 \times 10^7$)

- A) $1,4 \times 10^{-10}$ M B) $1,0 \times 10^{-5}$ C) 2×10^{-25} D) 3×10^{-40} E) $1,58 \times 10^{-50}$

10. 0,100 M NH_3 çözeltisinde AgCl (k)'ün çözünürlüğü nedir? AgCl için $K_{çç} = 1,8 \times 10^{-10}$
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ K_{ol} = 1,6 \times 10^7$

- A) 2×10^{-10} B) 5×10^{-20} C) $4,9 \times 10^{-3}$ M D) 2×10^{15} E) 2×10^7