

DENEY 1

KONDÜKTOMETRE İLE KONDÜKTOMETRİK TİTRASYON

Teori

Bir elektrik alanın etkisi altındaki bir sistemde elektrik yüklerin hareket edebilme özelliğine *elektrik iletkenlik*, bu özelliğe sahip her faza da *iletken* denir. İletkenlerdeki akım taşıyıcıları hareketli olan elektronlar (negatif) ya da iyonlardır.

Elektrolit çözeltilerindeki iletkenlik, iyonların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Elektrolit iletkenlik yükselen sıcaklıkla artar. Sıcaklık arttıkça solvasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi iyonların daha hızlı hareket etmesine neden olur. İyonlaşmış gazlarda ise, elektriği gaz halindeki iyonlar ve elektronlar iletmektedir.

Ohm yasasıyla tanımlanan R direncinin tersi ($C = 1/R$) *elektrik iletimi (iletkenlik)* adını alır. Buna göre bir elektrolit çözeltisinin direnci azaldıkça elektrik iletimi artar. Direnç birimi ohm (Ω) olduğuna göre, iletkenliğin birimi ohm^{-1} 'dir. Bu birim için aynı zamanda Siemens (S) de kullanılır ($S = \text{ohm}^{-1}$).

Bir örneğin direnci ℓ uzunluğu ile doğru, A kesit alanı ile ters orantılıdır. ρ ise, maddenin yapısına bağlı olan bir sabittir ve *öz direnç* adını alır.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad (1)$$

Öz direncin tersi ise öz iletkenlik olarak verilir.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

$$\rho = \text{ohm} \cdot \text{cm}, \quad \kappa = \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{mho} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Öz iletkenliğin mol gram sayısına oranına *molar kondüktivite* denir.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \frac{\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} \quad (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (3)$$

İletkenlik hücresi değişmedikçe A kesiti ile elektrotlar arasındaki ℓ uzaklığı sabit kalacağından ℓ/A oranı da sabit kalır. Bu durumda:

$$K = \frac{\ell}{A} \text{ ya da } K = \kappa.R \quad (4)$$

ifadeleri *hücre sabiti* olarak adlandırılır. Hücrenin geometrisi değişmedikçe değişmeyen bu K değeri daha sonraki iletkenlik ölçümlerinde kullanılır. Hücre sabitinin belirlenmesinde genellikle KCl çözeltileri kullanılır.

İletkenlik Üzerine Etki Eden Faktörler

a. *Konsantrasyon*: Bir elektrolitteki iyonlara göre bir çözeltinin iletkenliği mevcut iyon sayısına ve iyonların hızına bağlıdır.

b. *Çözücü*: İyonlar arası çekim kuvvetleri iyonların hareket hızlarını etkiler. Kuvvetli elektrolitlerin konsantrasyonu arttıkça iletkenlikleri azalır. Çünkü iyonlar arası çekim kuvvetleri arttıkça iyonların hızları da azalır.

c. *Sıcaklık*: Sıcaklık arttıkça çözeltinin viskozitesi azalır ve iyonların hızı da artar. Bu nedenle ölçümler sırasında sıcaklığın sabit tutulması gerekir.

Eşdeğer İletkenlik

Öz iletkenlik κ 'nın, elektrolitin C konsantrasyonu ile olan κ/C oranına *eşdeğer iletkenlik* (Λ) denir. Aynı zamanda eşdeğer iletkenlik çözeltideki (+) ve (-) yüklü iyonların eşdeğer iletkenliklerinin toplamına eşittir.

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (5)$$

$$\Lambda = L.S \quad (6)$$

L: Öz iletkenlik

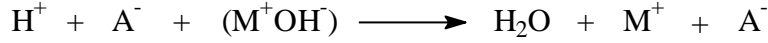
S: Elektrotların yüzey alanı

İletkenliğin Ölçülmesi

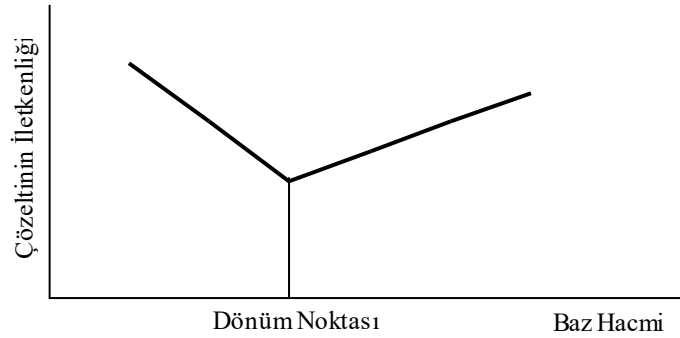
Elektrolitlerin iletkenliği Kohlraush yöntemiyle ölçülür. Bu yöntem, Wheatstone köprüsü prensibine dayanır. Bu prensibe göre çalışan aletlere *Kondüktometre* denir.

Kondüktometrik Titrasyon

Bir titrasyon sırasında bir çözeltinin iletkenliğinin değişmesinden, reaksiyonun gidişi izlenebilir. Mesela;



reaksiyonuna göre MOH'ın her eşdeğerine karşılık bir eşdeğer H^+ iyonu ortadan kalkar ve iletkenlik azalır. Bu azalma MA tuzu oluşana kadar devam eder. Dönüm noktasından sonra eklenen baz, iletkenliği yeniden artırır. Bu, MOH'dan yani bazın iyonlarından ileri gelen bir iletkenliktir. Yani asit-baz titrasyonundaki minimum nokta bize dönüm noktasını verir.



Şekil 1. Kondüktometrik titrasyon grafiği.

Kondüktometre Cihazının Kontrol Düğmeleri

1. Function Switch: Alet gücünü kontrol eder.
2. Sensitivity: Elektron ray tüpünün etkin duyarlılığını kontrol eder.
3. Range Switch: Direnç veya iletkenliğin direk olarak ölçülmesi için uygun aralığı seçer.
4. Drive: Kadran ve potansiyometreyi kontrol eder.

Kondüktometre İle İletkenlik Ölçümünün Yapılışı

1. Cihaz prize takılır.
2. Function Switch, line durumuna getirilir ve ısınması için 5-10 dakika beklenir.

3. İletkenlik hücresi, iletkenliği ölçülecek çözeltinin içine daldırılır. Elektrotlar çözeltiliye tamamen daldırılmalı ve elektrotların bulunduğu bölgede hava kabarcığı kalmamalıdır. Bunun için çözelti bir magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılabilir.
4. Sensitivity kontrolü maksimuma getirilir.
5. İndikatör tüpte maksimum gölge uzunluğunu elde edecek şekilde Range Switch'i iletkenlik aralığında döndürülür.
6. Drive kontrol çevrilerek en uzun ve net gölge bulunur.
7. Eğer kadran indikatörü 20'nin üzerinde veya 0.2'nin altında çıkarsa Range Switch yüksek veya düşük bir aralığa getirilir ve en geniş gölge için Drive kontrol tekrar ayarlanır.
8. Çözeltinin iletkenlik değeri, kadranda okunan değer ile göstergedeki değerin çarpımına eşittir.
9. Çözeltinin iletkenliği, hücre sabiti (K) ile ölçülen değerin çarpımına eşittir.

Deneyin Yapılışı

A. Hücre Sabitinin Bulunması

Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler

Kondüktometre, magnetik karıştırıcı, beher, KCl.

Yöntem

a. 0.745 g saf KCl toplam ağırlık 1 kg oluncaya kadar saf suda çözülerek 0.01 M Demal KCl (D) çözeltisi hazırlanır. Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan suyun az da olsa bir iletkenliği olduğundan 0.01 M D KCl çözeltisinin ölçülen iletkenliği büyük olacaktır. Bu nedenle hücre sabitinin hesaplanmasında kullanılan bağıntıda saf suyun iletkenliği de göz önüne alınmaktadır. Aşağıdaki tabloda saf suyun iletken olmadığı varsayılarak 0.01 M D KCl çözeltisinin çeşitli sıcaklıklardaki iletkenlikleri verilmiştir.

b. Demal KCl çözeltisinin iletkenliği ölçülür ve sıcaklığı kaydedilir. Hücre saf suyla yıkanarak temizlenir.

c. Saf suyun iletkenliği ölçülür.

Tablo 1. Değişik sıcaklıklarda Demal KCl çözeltisinin iletkenlik değerleri

Sıcaklık (t, °C)	İletkenlik (Absolute, mikromho/cm)
15	1141.5
16	1167.5
17	1193.6
18	1219.9
19	1246.4
20	1273.0
21	1299.7
22	1326.6
23	1353.6
24	1380.8
25	1408.1
26	1435.6
27	1463.2
28	1490.9
29	1518.7
30	1546.7

Sonuç

Hücre sabitinin değeri (7) denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$K = \frac{R \cdot (c_1 + c_2)}{10^6} \quad (7)$$

K : Hücre sabiti (cm)

R : Demal KCl çözeltisinin direnci (ohm) (R = 1/c)

c₁ : Demal KCl'nin ölçüldüğü sıcaklık için Tablo 1'den karşılık gelen iletkenlik değeri (μmho)

c₂ : Demal KCl çözeltisinin hazırlandığı saf suyun iletkenliği (μmho)

Bu denklemin doğru olarak kullanılabilmesi için tüm ölçümlerin aynı sıcaklıkta yapılması gerekir.

B. Kondüktometrik Titrasyon**Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler**

Kondüktometri, magnetik karıştırıcı, beher, büret, 0.01 M NaOH, 0.01 M Na₂CO₃, 1 M HCl.

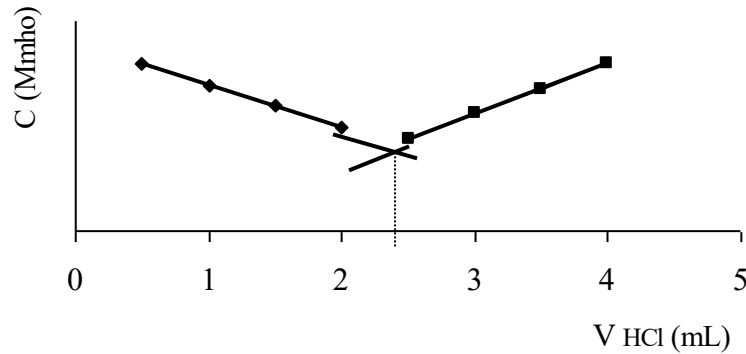
Yöntem

- Behere 0.01 M NaOH çözeltisinden 150 mL konulur. İçerisine magnet atılarak magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir. Kondüktometrenin hücresi içerisine daldırılır.
- Bürete 10 mL 1 M HCl çözeltisi konulur.
- Magnetik karıştırıcı çalıştırılarak beherdeki çözeltinin karışması sağlanır.
- Beherdeki çözelti üzerine büretteki 1 M HCl çözeltisinden 0.5 mL ilave edilir. Bir süre çözeltinin tamamen karışması için beklenir.
- Karışan çözeltinin iletkenliği kondüktometre cihazıyla okunur.
- Toplamı 4 mL oluncaya kadar behere 1 M HCl çözeltisinden 0.5'er mL ilave edilir. Her ilaveden sonra çözelti karıştırılır ve iletkenliği okunur.
- Titrasyon bitince bu çözelti lavaboya dökülür. Beher ve hücre saf suyla yıkandıktan sonra behere bu sefer 150 mL 0.01 M Na₂CO₃ çözeltisi konulur. Aynı işlemler tekrarlanır.

Sonuç

Aşağıdaki işlemler hem 0.01 NaOH hem de 0.01 M Na₂CO₃ çözeltileri için ayrı ayrı yapılır.

a. Titrasyon sonucunda elde edilen 1 M HCl çözelti hacimlerine karşılık gelen iletkenlik değerleri grafiğe geçirilir.



- b. Elde edilen iki doğrunun kesim noktası dönüm noktasını verir.
- c. Bulunan dönüm noktası (8) denkleminde yerine konularak beherdeki çözeltinin gerçek molaritesi hesaplanır.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (8)$$

M_1 : NaOH (Na₂CO₃) çözeltisinin gerçek molaritesi

M_2 : Büretteki HCl çözeltisinin molaritesi (1 M)

V_1 : NaOH (Na₂CO₃) çözeltisinin beherdeki hacmi (mL)

V_2 : Grafikten okunan dönüm noktası (mL)

DENEY 2

VİSKOZİTE ÖLÇÜMLERİ İLE BİR MOLEKÜLÜN BÜYÜKLÜĞÜNÜN TAYİNİ

Teori

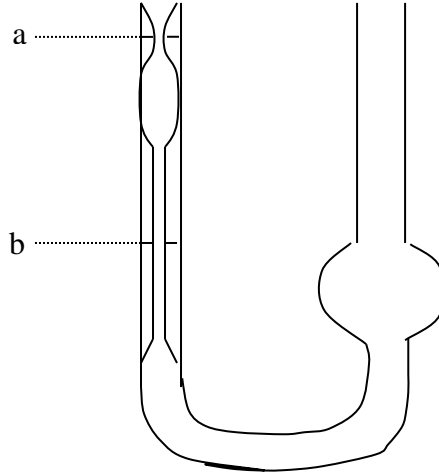
Viskozite, bir cismin akışını yavaşlatan bir özelliktir ve moleküllerin hareketleri sırasında uğradıkları dirençten ileri gelir. Çünkü gazların ve sıvıların akışlarında bir sürtünme söz konusudur. Bu sürtünme dış ve iç sürtünme olarak ikiye ayrılır. *Dış sürtünme*, akışkanla akışı sınırlayan cisim arasındaki sürtünmedir. *İç sürtünme* ise, ki bu viskozitedir, birbirine komşu değişik tabakalar arasındaki sürtünmedir. Viskozite birimi poise (puvaz)'dır. Buna göre 1 poise, bir sıvı tabakasının 1 dyn/cm²'lik bir kuvvetle 1 cm ötesindeki paralel bir düzlemi 1 cm/sn'lik hızla geçmesini sağlayan viskozite olarak tanımlanır (1 poise = 0.1 N.sn.m⁻²). Viskozite sayısı η (eta) ise akışkanın cinsine ve sıcaklığına bağlı bir katsayıdır.

Bir sıvının viskozite katsayısı, sıvının kapiler bir borudan akışından yararlanarak bulunur. Poiseuille, düzgün bir akış için akış hızının, yani bir saniyede akan sıvı miktarının, tüpe giriş ve çıkış arasındaki basınç farkı (P) ve tüpün yarıçapının dördüncü kuvveti (r⁴) ile doğru, akan sıvının viskozite katsayısı (η) ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. ℓ uzunluğundaki kapiler bir tüpten t zamanında akan bir sıvının hacmi V ise, viskozite katsayısı (η):

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot \ell} \quad (1)$$

denklemleriyle verilir.

Tüpün r yarıçapını ölçmek oldukça güç olduğundan *bağıl (relatif) viskozite* tayini yöntemine başvurulur. Bu yöntemin esası, aynı tüple hem viskozitesi bilinen (örneğin su) hem de viskozitesi tayin edilmek istenen sıvının akış sürelerini tayin etmektir. Bu tayin için viskozimetre denilen aletler kullanılır. En çok kullanılan viskozimetre Ostwald viskozimetresidir (Şekil 1).



Şekil 1. *Ostwald viskozimetresi.*

Buna göre, t_1 ve t_2 sıvıların akış süreleri ve d_1 ve d_2 sıvıların yoğunlukları olmak üzere viskozite katsayıları birbirine oranlanırsa,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{d_1}{d_2} \quad (2)$$

eşitliği elde edilir.

Çözünen bir maddenin, küresel taneciklerden meydana geldiği kabul edilen bir çözeltinin viskozitesinin (η), çözücünün viskozitesine (η_0) oranı; her bir mililitre çözeltide çözünmüş olan küresel taneciklerin toplam hacimleri ile ilgilidir. Bu bağıntı;

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 6.3 \times 10^{21} \cdot r^3 \cdot C \quad (3)$$

ile verilebilir. Burada r taneciklerin yarıçapı, C ise molarite cinsinden çözelti konsantrasyonudur.

Deneyin Yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler

Ostwald viskozimetresi, kronometre, gliserin.

Yöntem

- 1 M, 0.75 M, 0.50 M ve 0.25 M gliserin çözeltileri hazırlanır.
- Bu çözeltilerin akış süreleri sabit sıcaklıkta Ostwald viskozimetresinden okunur. Her bir çözelti ile en az iki kere ölçüm yapılır.
- Gliserin çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan saf suyun da akış süresi tayin edilir.

Sonuç

- Her bir gliserin çözeltisinin yoğunluğu (4) denkleminde hesaplanır. Suyun yoğunluğu $d_0 = 1 \text{ g/mL}$ 'dir.

$$d = (1 + 0.021 \cdot C) \cdot d_0 \quad (4)$$

- Her bir gliserin çözeltisi için elde edilen ölçüm değerleri (5) denkleminde yerine konularak η/η_0 değerleri bulunur.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \cdot \frac{d}{d_0} \quad (5)$$

η : Gliserin çözeltisinin viskozitesi

η_0 : Saf suyun viskozitesi

t : Gliserin çözeltisinin akış süresi

t_0 : Saf suyun akış süresi

d : Gliserin çözeltisinin yoğunluğu

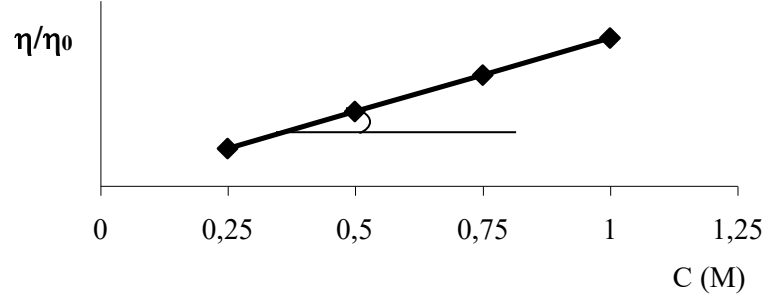
d_0 : Saf suyun yoğunluğu (1 g/mL)

- Elde edilen değerler (6) denkleminde yerine konularak her bir gliserin çözeltisi için r değerleri bulunur.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 6.3 \times 10^{21} \cdot r^3 \cdot C \quad (6)$$

- Her bir konsantrasyon için bulunan r değerlerinin ortalaması alınır.

e. $(\eta/\eta_0 - C)$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi hesaplanır.



Bulunan eğim (7) denkleminde yerine yazılarak gliserin molekülünün yarıçapı (r) hesaplanır.

$$\tan \alpha = 6.3 \times 10^{21} \cdot r^3 \quad (7)$$

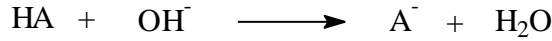
DENEY 3

POTANSİYOMETRİK ASİT-BAZ TİTRASYONU VE ZAYIF BİR ASİDİN K_a SABİTİNİN BULUNMASI

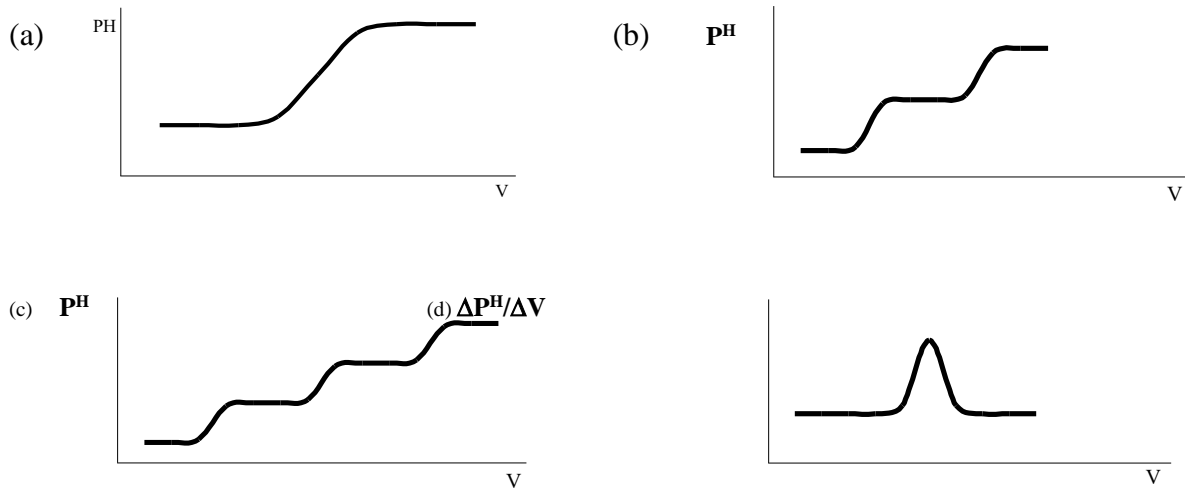
Teori

HA şeklindeki zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonunda zayıf asit kuvvetli bazla tamamen reaksiyona girer.

Baz ilavesinden önce ortamda sadece asit vardır ve asidin P^H_1 çözeltinin P^H değerine eşittir. Eşdeğerlik noktası öncesinde,



reaksiyonu gereğince, baz ilavesiyle beraber çözeltide A^- ve HA oluşur ve bu da bir tampondur. Bu reaksiyon tamamlanıncaya kadar P^H 'da belirli bir yükselme olmaz. Çünkü ilave edilen OH^- iyonları asidin protonu ile birleşerek H_2O meydana getirmektedir. Eşdeğerlik civarında ilave edilen OH^- iyonları çözeltinin P^H 'sını hızla yükseltir. Bundan sonra baz ilavesine devam edilirse P^H 'da yine belirgin bir değişim olmaz. İlave edilen baz hacimleri (V) ile P^H arasında grafik çizilirse Şekil 1(a)'da görülen eğri elde edilir. Eğrinin en dik olduğu nokta eşdeğerlik noktasını göstermektedir. Şekil 1(b)'deki eğri diasitler, Şekil 1(c)'deki ise triasitler içindir. $\Delta P^H/\Delta V$ değerleri ile ilave edilen baz hacimleri arasındaki grafik ise Şekil 1(d)'deki gibi eşdeğerlik noktasında bir maksimum verir.

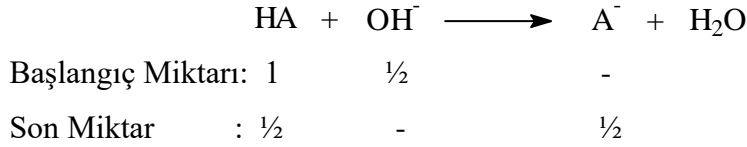


Şekil 1. Asit-baz titrasyonları için elde edilen grafikler.

Zayıf Bir Asidin Ka Sabitinin Bulunması



reaksiyonunda eşdeğerlik noktasının yarısında yani asidin yarısı titre edildiğinde özel bir durum söz konusu olur.



Burada da görüldüğü gibi asit ve bazın konsantrasyonları birbirine eşit olacaktır. Buna göre:

$$\text{P}^{\text{H}} = \text{P}^{\text{Ka}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

$$\text{P}^{\text{H}} = \text{P}^{\text{Ka}} + \log \frac{1/2}{1/2} \quad (2)$$

olur. Bu durumda $\text{P}^{\text{H}} = \text{P}^{\text{Ka}}$ olacaktır. Yani $V_b = 1/2$ Ve olduğunda zayıf asidin P^{H} değeri P^{Ka} değerine eşit olur.

Deneyin Yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler

P^{H} metre, magnetik karıştırıcı, beher, büret, pipet, 0.1 M CH_3COOH , 0.1 M NaOH .

Yöntem

- Elektrotlar saf suyla yıkayıp temiz bir süzgeç kağıdıyla kurutulur.
- Behere 25 mL 0.1 M CH_3COOH çözeltisi konular ve beher magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir. Elektrotlar behere daldırılır.
- Bürete 45 mL 0.1 M NaOH çözeltisi konular.

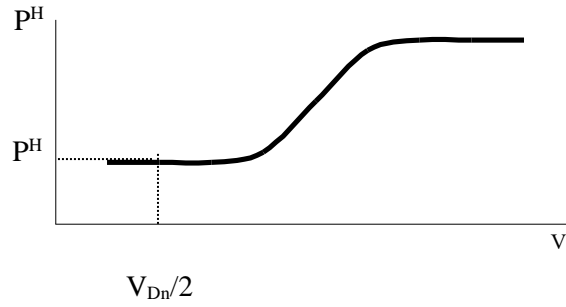
d. Beherdeki 0.1 M CH₃COOH çözeltisinin P^H değeri okunduktan sonra titrasyona başlanır.

e. Büretteki 0.1 M NaOH'in ilk 20 mL'si 5'er mL halinde ilave edilir, geri kalan çözelti ise 0.5'er mL olarak ilave edilir. Her ilaveden sonra çözeltinin P^H değeri okunur.

f. Titrasyon bitince elektrotlar saf suyla yıkanır. Beherdeki çözelti boşaltılarak saf su ile doldurulur. Elektrotlar saf su içerisinde bırakılır.

Sonuc

a. İlave edilen NaOH hacmi (mL) ile okunan P^H değerleri arasında bir grafik çizilir.



b. Elde edilen P^H değerleri (3) denkleminde yerine konularak ilave edilen her bir mL NaOH hacmine karşılık gelen $\Delta P^H/\Delta V$ değerleri elde edilir. Bu değerler hesaplanırken her seferinde bir önceki değerle aradaki fark alınmalıdır.

$$\frac{\Delta P^H}{\Delta V} = \frac{P_2^H - P_1^H}{V_2 - V_1} \quad (3)$$

c. $V_{Dn}/2$ değeri bulunarak (P^H - V_{NaOH}) grafiğinde bu değerden eğriye bir dikme indirilir. Bu noktadan da ordinat eksenine bir dikme indirilerek bu noktaya karşılık gelen P^H değeri bulunur. Bu P^H değeri CH₃COOH'ın P^{Ka} değerine eşittir. Yani:

$$(V_{Dn} / 2) \text{ mL } 0.1 \text{ M NaOH harcandığında } P^H = P^{Ka} \text{ 'dır.}$$

d. Buna göre (4) denklemini kullanılarak CH₃COOH'ın Ka sabiti hesaplanır.

$$P^{Ka} = -\log Ka \quad (4)$$

DENEY 4

CAM ELEKTROT İLE AKTİVİTE KATSAYILARININ TAYİNİ

Teori

Bir likide daldırılan farklı iki metal arasından akım geçirildiğinde bu iki metal arasında oluşan potansiyel farkına *elektromotor kuvvet (EMK)* denir. Çünkü farklı cins metallerin içine daldırıldıkları sıvıya pozitif iyon verebilme kabiliyetleri farklıdır.

Çözeltilerin davranışlarında ideallikten sapma olduğunda *aktivite* kavramı kullanılır. Aktivite, ideal çözelti kanunlarının uygulanabilmesi için konsantrasyon yerine alınması gereken miktardır. Aktivitenin çözelti konsantrasyonuna oranı ise *aktivite katsayısını* verir.

$$f = \frac{a}{C} \quad (1)$$

f : Aktivite katsayısı

a : Aktivite

C: Molarite

İdeal ve seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları 1'e eşittir.

Cam Elektrot İle P^H Tayini

Çözeltilerin PH değerlerini ölçmek için cam elektrot fazlaca kullanılır. Bu elektrot, oksitleyici ve redükleyici maddelerden etkilenmez.

P^H değerleri farklı iki çözelti ince bir zarla birbirinden ayrıldığında, zarda çözeltilerin P^H farkına bağlı bir potansiyel farkı oluşur. Çözeltilerden birinin P^H değeri sabit tutulursa diğerinin P^H değeri cam elektrotun potansiyelinden bulunur.

Bir cam elektrot, ince bir cam baloncuk (0.02-0.002 mm kalınlığında) olup, içinde P^H değeri sabit olan bir çözelti ile bu çözeltinin bir iyonuna göre tersinir bir referans elektrottan ibarettir (Şekil 1). Ampulün içindeki çözeltilere *iç çözelti*, elektroda *iç referans*

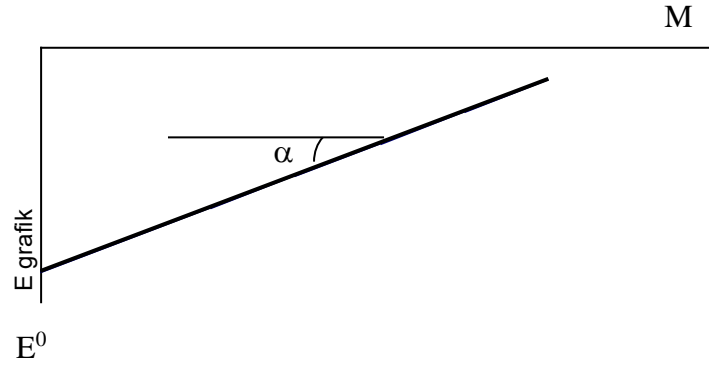
c. (2) denkleminde k sabiti bulunur. A sabitinin değeri ise 0.5084'dür.

$$k = 2.303 \cdot \frac{8.314 \text{ j/K.mol} \cdot 298 \text{ K}}{96500 \text{ coulomb}} = 0.0591 \quad (2)$$

d. (3) denkleminde değerler yerine konularak her bir çözelti için E° değeri elde edilir (M: Molarite).

$$E^\circ = \Delta E + 2 \cdot k \cdot \log M - \frac{2 \cdot k \cdot A \cdot \sqrt{M}}{1 + \sqrt{M}} \quad (3)$$

e. ($E^\circ - M$) grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi bulunur.



$\tan \alpha = -2 \cdot k \cdot B$ denklemleri kullanılarak B sabiti hesaplanır. Doğrunun ordinatı kestiği nokta ise E°_{grafik} değerini verir.

f. (4) denkleminde her bir çözelti için aktivite katsayıları (γ) hesaplanır.

$$\log \gamma = \frac{A \sqrt{M}}{1 + \sqrt{M}} + B \cdot M \quad (4)$$

g. (5) denklemleri kullanılarak her bir HCl çözeltisinin E° değerleri hesaplanır. Ortalaması alınarak E°_{ort} bulunur.

$$E^\circ = \Delta E + 2 \cdot k \cdot (\log M) \cdot \gamma \quad (5)$$

DENEY 5

KIRILMA İNDİSİ

Teori

Saydam bir ortamdan geçmekte olan bir ışın demeti, optikçe yoğunluğu değişik olan başka bir saydam ortama rastlarsa, bu ortamların sınır yüzeyinde iki değişik olay meydana gelir. Işınlardan,

- Bir kısmı geldiği ortama doğru yansır.
- Bir kısmı da rastlamış olduğu yeni ortama girer.

Eğer ışık ışınları sınır yüzeyi üzerine dik açı altında gelmemişse, gerek yansıyan gerekse ikinci ortama geçen ışınların doğrultusu, geliş doğrultusundan başka olur. Bu iki olay hemen her zaman beraberce meydana gelmektedir. Geliş doğrultusundan ayrılarak ikinci ortama geçen ışınlara *kırılmış ışınlar* denir. Bu olaya da *kırılma olayı* denir. Işın demeti yüzeye çarptığı noktada yüzeye çizilen dik ile, ışının geliş doğrultusu arasında kalan α açısına *geliş açısı*, ikinci ortamdaki doğrultusu ile aynı dik arasında kalan β açısına da *kırılma açısı* denir. Bu açıların sinüsleri, ışığın o ortamdaki yayılma hızları ile doğru orantılıdır. Snellius kanununa göre bunlar arasında,

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n \quad (1)$$

bağıntısı geçerlidir. Öte yandan

$$n = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

bağıntısı ile verilen n_1 sabit bir değer olup ikinci ortamın birinci ortama göre *bağlı kırılma indisi* dir. Burada n_2 , ikinci ortamın n_1 ise birinci ortamın havaya (vakum) göre ölçülmüş olan bağlı kırılma indisleridir. Havaya göre ölçülen bağlı kırılma indisine *mutlak kırılma indisi* denir.

Eşitlik (1)' den yararlanarak, Snellius kanununa göre

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} = n \quad (3)$$

yazılabilir. Burada v_1 ve v_2 sırası ile birinci ve ikinci ortamdaki yayılma hızlarıdır. Bir ortamın optikçe yoğunluğu arttıkça, ışığın o ortamdaki yayılma hızı azalır. O halde ışığın havadaki hızı en büyük olacaktır.

Eşitlik (1)' e göre, optikçe az yoğun bir ortamdan daha yoğun bir ortama geçilmesi halinde, daima $n > 1$, aksi halde ise $n < 1$ olmalıdır.

Verilen iki ortamın birbirine göre bağıl kırılma indisi, ortamların sıcaklık derecelerine, kullanılan ışığın dalga boyuna ve eğer bu ortamlar gaz iseler bunların basınçlarına bağlıdır. O halde bu üç faktörün sabit tutulmaları halinde kırılma indisi, maddeyi karakterize eden sabit bir değer olacaktır. Pek çok organik sıvılar için, sıcaklıktaki 1°C ' lik artış, n değerinde 3.5×10^{-4} - 5.5×10^{-4} kadar bir artış meydana getirir. Dalga boyu olarak, genellikle sodyumun D çizgisinin (duplet, $5890\text{-}5896 \text{ \AA}$) dalga boyu alınır ve n_D sembolü ile indis verilir.

Yoğunluğu d ve kırılma indisi n_D olarak ölçülmüş olan bir maddenin *spesifik (öz) kırılması* R_D Lorentz-Lorenz denklemine göre,

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (4)$$

şeklinde verilir.

Burada $1/d$, o maddenin o koşullar altında 1 gramının kaplamış olduğu hacimdir. Lorentz-Lorenz denkleminin iki tarafı o maddenin molekül ağırlığı M ile çarpılırsa, Lorentz-Lorenz denklemi aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir ki R_{M_D} 'ye o maddenin *molar kırılması* denir.

$$R_D \cdot M = R_{M_D} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (5)$$

Katıların molar kırılma indisleri en iyi şekilde, bir çözücü içinde çözülerek incelenir.

$$R_{M_{D1,2}} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{d} \quad (6)$$

n_D = Çözeltinin kırılma indisi

d = Çözeltinin yoğunluğu

M_1 = Çözücünün molekül ağırlığı

M_2 = Çözünmüş maddenin molekül ağırlığı

N_1 = Çözücünün mol kesri

N_2 = Çözünmüş maddenin mol kesri

$R_{M_{D1,2}}$ = Her birinin ayrı ayrı molar kırılma indisleri $R_{M_{D1}}$ ve $R_{M_{D2}}$ değerleri ile ilişkilidir. $R_{M_{D1,2}} = N_1 R_1 + N_2 R_2$

R_1 = Çözücünün kırılma indisidir. R_2 formülden hesaplanır.

Bir maddenin molar kırılması, o maddenin oluştuğu elementlerin ve radikallerin molar kırılmalarının toplamına eşittir.

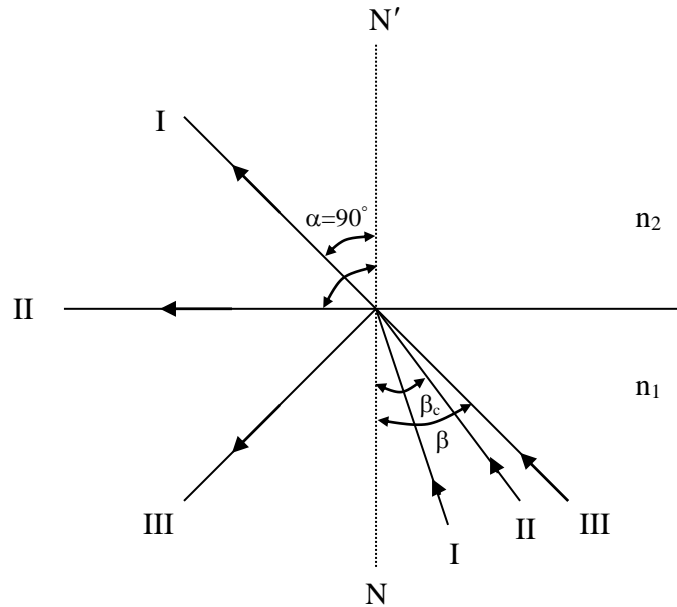
Tablo.1 Bazı elementlerin ve radikallerin atomik ve bağ kırılma indisleri

Bağ Kırılma İndisleri		Atomik Kırılma İndisleri	
C-H	1.676	H	1.028
C-C (Alifatik)	1.296	C	2.591
C=C	4.170	O (Eter)	1.764
C-C (Aromatik)	2.960	O (Asetat)	1.607
C≡C (Asetilenik)	5.870	OH (Alkol)	2.546
C-Cl	6.510	Cl	5.844
C-F	1.450	Br	8.865
C-Br	9.390	I	13.900
C-I	14.610	3' lü Halka	0.710
C-O (Eter)	1.540	4' lü Halka	0.480
C-O (Asetal)	1.460	6' lü Halka	-0.150
C=O (Metil keton)	3.490	Çift Bağ	1.575
C=O	3.320	Üçlü Bağ	1.977

Genel olarak herhangi bir maddenin kırılma indisini ölçme metodu

Işık optikçe yoğun bir ortamdan daha az yoğun bir ortama geçiyor ise (Şekil 1), β geliş açısının, α ise kırılma açısının yerini alır. Bu halde geliş açısı kırılma açısından daha küçüktür. Yine Şekil 1'den görüleceği gibi geliş açısı arttıkça Snellius kanununa göre, açılarının sinüslerinin oranı sabit kalacağından, kırılma açısı da artacaktır. Nihayet geliş açısı öyle bir değere erişir ki buna tekabül eden kırılma açısı $\alpha = 90^\circ$ olur. Bundan daha büyük olan geliş açıları için ışık artık ikinci ortama geçemez. β_c ile gösterilen bu geliş açısına *sınır açısı* veya *kritik açı* denir. Normalle 90° lik açı yaparak ayırma yüzeyine teğet olarak giden ışına da *sınır ışını* veya *kritik ışın* denir. $\beta_c < \beta$ olması halinde, iki ortamı ayıran sınır yüzeyi tıpkı bir ayna gibi davranır. Üstteki ortama artık hiç bir ışın geçemez. Gelen bütün ışık geldiği ortama doğru yansır. Bu olay fizikte *tam yansımaya olayı* diye bilinir. $\beta_c > \beta$ olması halinde ancak kısmi bir yansımaya olabilir.

Tam yansımaya olayı, ışığın optikçe yoğun bir ortamdan daha az yoğun olan bir ortama geçmesi halinde gözlenebilir. Bunun tersi asla söz konusu olamaz. Yani ışık, ilerlemekte olduğu saydam bir ortamdan, optikçe daha yoğun olan başka bir saydam ortama hangi açı altında gelirse gelsin girebilir. Şu halde iki ortamın sınır yüzeyi üzerine $\alpha = 90^\circ$ lik bir açı ile gelen sınır ışını β_c ile gösterilen sınır açısı altında kırılacaktır.



Şekil 1. Tam yansımaya olayı ve sınır açısının şematik olarak gösterilmesi.
 $n_1 > n_2$ ' dir ve II sınır açısıdır.

Sin 90 = 1 olduğundan, Eşitlik (1)

$$\frac{n_2}{n_1} = n = \frac{1}{\text{Sin } \beta_c} \quad (7)$$

şeklını alır.

Eğer ortam hava (vakum) ise n , o ortamın mutlak kırılma indisi olur. Eğer ortamlardan birinin kırılma indisi, örneğin n_1 veya n_2 ' den biri biliniyorsa, sınır açısını ölçerek öteki ortamın mutlak kırılma indisini ölçmek mümkün olacaktır. O halde kırılma indisinin ölçülebilmesi için sınır açısının ölçülmesi gerekmektedir. Sınır açısını tayin etmek yolu ile yapılan ölçümler, refraktometrenin temelini teşkil eder.

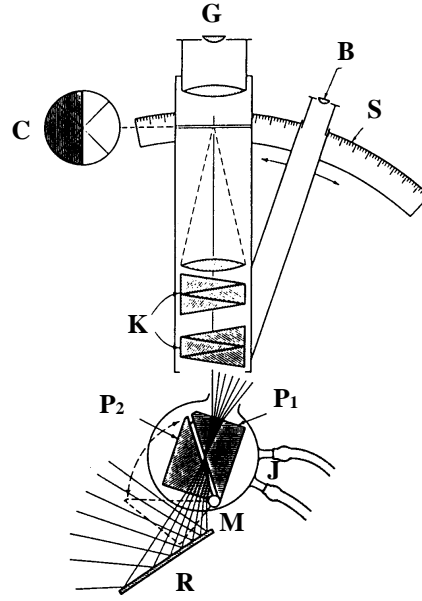
Refraktometreler

Kırılma indisinin ölçülmesinde kullanılan cihazlara refraktometreler denir. En çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan tipleri ise şunlardır.

- a. Abbe refraktometresi
- b. İmmersiyon (Daldırmalı) refraktometresi
- c. Pulfrich refraktometresi

Abbe refraktometresinin çalışma prensibi doğrudan sınır açısının ölçülmesine dayandığından bizlerde deneyde bu refraktometreyi kullanmaktayız.

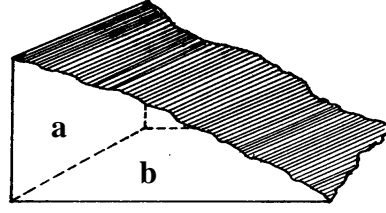
Abbe refraktometresinin en önemli kısmını, birbirinin tamamen aynısı olan iki prizma teşkil eder. Bunlara *Abbe prizmaları* denir. Bu prizmalar kırılma indisleri oldukça büyük olan saydam bir malzemedden yapılmışlardır. Bunlar Şekil 2' de gösterildiği gibi, hipotenüs yüzeyleri aralarında gayet dar ve paralel yüzlü bir açıklık bırakacak şekilde birbiri üzerine kapatılmışlardır. Abbe prizmaları arasında küçük bir fark vardır. P_1 prizmasının hipotenüs yüzeyi gayet iyi bir şekilde parlatılmış buna karşılık P_2 prizmasının hipotenüs yüzeyi ise iyice mat bir hale getirilmiştir. Ancak hipotenüs yüzeyi iyi bir şekilde parlatılmış olan üst prizmaya giren ışınlar arasında, kritik açıdan daha büyük bir açı altında kırılmış olan hiçbir ışın bulunamaz. Üst prizmanın içersine kritik açı altında kırılarak giren ışın, üst prizma ile numunenin ayırma yüzeyine paralel olarak gelen ışındır. Bu da numunenin içinden gelen, sınır ışınına tekabül eder.



Şekil 2. Bir Abbe refraktometresinin prensip şeması. R yansıtıcı, P_1 ve P_2 Abbe prizmaları, M üst prizmayı açmak için kullanılan menteşe, K kompensatör sistemi, C Çapraz çizgil (retikül), G görüş alanı, S dairesel verniye, B büyüteç, J su ceket.

O halde bu prizmanın üst yüzeyine, örneğin bir vizör ile ışınların geliş doğrultusunda, bakılacak olursa vizörün görüş alanında biri karanlık diğeri aydınlık iki bölge belirecektir. Bu iki bölge gayet kesin bir sınırla birbirinden ayrılmışlardır. Karanlık bölgenin sınırı prizmalar arasına konulan numunenin kırılma indisine göre yer değiştirecektir. Çünkü bu iki ortamın yapıldığı madde ile numunenin, kırılma indisleri arasındaki fark ne kadar büyük ise ortam değiştiren ışık o kadar çok kırılacaktır. Bunun sonucu olarak β_c sınır açısı o kadar küçük olacak ve karanlık bölge o kadar geniş bir yer işgal edecektir. Prizmalar arasında numune bulunmadığı zaman burada hava vardır. O halde vizörün görüş alanı tamamen karanlık olarak gözükür. Bu durum, havadan prizmaya giren ışınların vizörün görüş alanına rastlamayacak kadar çok kırılmış olmalarından ileri gelmektedir.

Abbe refraktometresinin öteki refraktometrelere olan en önemli üstünlüğü; a- Beyaz ışık, aydınlatma kaynağı olarak kullanılabilir, fakat prizma sistemi sodyumun D çizgisi için kırılma indisi verir. b- Sadece bir iki damla sıvı gerekir. c- Prizmaların sıcaklık kontrolü sağlanabilir.



Şekil 3. Kırma indisi tayin edilecek katı bir cisimden alınan parçanın şekli. a ve b yüzeyleri birbirlerine dik, pürüzsüz ve düz olarak yontulmuştur.

Abbe refraktometresi ile katı maddelerin de kırılma indislerini tayin etmek mümkündür. Bunun için numuneden birkaç santimetre küplük küçük bir parça kesilerek Şekil 3’ de görüldüğü gibi sadece iki yüzü birbirine dik olacak tarzda yontulur. Yalnız bu iki yüzeyin mutlaka düz ve pürüzsüz olmaları gerekir. Diğer yüzeyler için böyle özellik aranmaz.

Ölçü yapılacağı zaman alt prizma tamamen açılarak ışınların yolundan kaldırılır. Bundan sonra, yukarıda açıklandığı gibi, hazırlanmış olan numune üst prizmaya Şekil 4’ de gösterildiği gibi yapıştırılır. Burada optik bakımdan sıkı bir teması sağlayacak olan yapıştırıcının kırılma indisinin, numunenin kırılma indisinden daha büyük olması lazımdır. Yapıştırıcı olarak çoğu kez brom naftalin veya arsenik bromür’den faydalanılır (n_D bromo naftalin : 1.6600, n_D arsenik bromür : 1.7800). Bu maddelerden gayet küçük damla alınarak üst prizmanın hipotenüs yüzeyine veya numunenin dik yüzeylerinden birine konur. Sonra numune, prizmaya bastırılarak iyi bir optik kontak sağlanır. Böylece ışınlar, numuneden yapıştırıcıya hangi açı altında gelirseler gelsinler üst prizmaya kritik açıdan daha büyük açılar altında hiçbir ışın giremeyecektir.

Durumun daha iyi açıklanabilmesi için, numunenin kırma indisi n_x , yapıştırıcı maddenin kırma indisi n_0 ve prizmanın yapılmış olduğu maddenin kırılma indisi de n olsun. Numuneden yapıştırıcıya sınır açısı altında gelen ışınlar için Snellius kanununu uygularsak,

$$\frac{1}{\sin \beta_1} = \frac{n_0}{n_x} \quad (8)$$

yazılabilir. Aynı ışığın üst prizmaya girmesi halinde yine Snellius kanunu uygulanırsa,

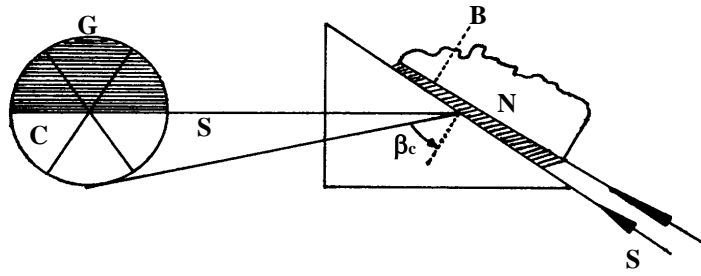
$$\frac{\sin \beta_1}{\sin \beta_2} = \frac{n}{n_0} \quad (9)$$

bulunur. (8) ve (9) eşitlikleri taraf tarafa çarpıldıkları zaman,

$$\frac{1}{\sin \beta_2} = \frac{n}{n_x} \quad (10)$$

elde edilir. (10) eşitliğinden görüleceği gibi, $\frac{n}{n_x}$, terimi numunenin prizma maddesine nazaran bağıl kırılma indisinden başka bir şey değildir. O halde β_2 açısı da iki ortam arasındaki sınır açısı olmalıdır. Görüldüğü gibi yapıştırıcı maddenin varlığı olay üzerinde hiçbir etki yapmaz. Yapıştırıcı maddenin kırılma indisinin, numunenin kırılma indisinden büyük seçilmesindeki amaç ise, sadece iki yüzey arasında herhangi bir tam yansıma olayının önlenmesi içindir.

Numuneden gelen ışıklardan hiç biri üst prizmaya sınır açısından daha büyük bir açı ile girmeyecektir. Bunun sonucu olarak da cihazın vizörünün görüş alanında, birbirinden kesin olarak ayrılmış, karanlık ve aydınlık iki bölgenin belireceğini anlamak kolaydır.



Şekil 4. Abbe refraktometresi ile katı bir cismin kırılma indisinin tayininin şematik gösterilmesi. S sınır ışını, N katı numune, G vizörün yarı gölgeli görüş alanı, C çapraz çizgi (retikül), β_c prizma maddesi ile numune arasındaki açı.

Deneyin yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal maddeler

Abbe refraktometresi, sabit sıcaklık banyosu, küçük pipetler, etil alkol

Yöntem

Etil alkolün ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %X çözeltileri hazırlanır. Her birinin yoğunlukları hesaplanır. Daha sonra aşağıdaki şekilde Abbe refraktometresinde kırılma indisleri tayin edilir. Abbe refraktometresinin kullanımı,

1. Bir sodyum ışığı kullanılıyorsa, cihaz denemeden yarım saat önce çalıştırılmalıdır.

2. Prizma odalarına bağlanan termometreyi okuyarak sıcaklığın istenilen değerde olup olmadığını kontrol edilir.

3. Prizmaları aseton veya alkol ile ıslatılmış bir bez parçasıyla (veya pamuk) çizmeden dikkatlice silinip, kurulanmalıdır.

4. Alt prizmaya numuneden bir iki damla damlatılıp üst prizma üzerine kapatılır.

5. Aydınlık ve karanlık bölgeler arasındaki sınır, keskin ve renkli saçaklar görüş alanından kaybolana kadar prizmalar döndürülür.

6. Çapraz çizgilerin kesişimi üzerine aydınlık ve karanlık bölgeler arasındaki sınır getirilir.

7. Skaladan kırılma indisi değeri okunur.

8. Üst prizma açılarak temiz bir bezle kurulandıktan sonra tekrar kullanıma hazır hale getirilir.

9. Skalanın altındaki diğer ikinci bir skala sadece sakkaroz tayini için kullanılır.

Sonuç

Elde edilen kırılma indisleri (n_D) değerleri ordinat eksenine, yüzde konsantrasyon (%C) değerleri apsis eksenine yerleştirilir. Bilinen %C değerlerine ve bunlara karşılık gelen kırılma indislerinden yararlanarak bütün noktalardan eşit uzaklıkta geçecek şekilde bir doğru çizilir. Etil alkolün %X konsantrasyonu için, bulunan kırılma indisini apsise ekstrapole edilerek %C değeri bulunur.

Daha sonra 4 ve 5 eşitlikleri kullanılarak spesifik ve molar kırılmaları hesaplanır. Molekülün atomik ve bağ kırılma indisleri, Tablo 1'de verilen atomik ve bağ kırılma indisleri toplanarak hesaplanır, karşılaştırılır.

DENEY 6

SPEKTROFOTOMETRİK KMnO₄ TAYİNİ

Teori

Işın ve Işının Absorpsiyonu

Işın, uzayda elektromanyetik dalgalar halinde çok büyük hızla yayılan bir enerji şeklidir. Bu enerji şeklinin en çok bilinenleri; ışık, radyo dalgaları ve x-ışınlarıdır.

Işık, göze görünen veya görünmeyen dalgalar halinde hareket eden fotonlara denir. Işın boşlukta enerjisinden hiçbir şey kaybetmeden yayıldığı halde, ses dalgaları boşlukta yayılamaz.

Işının dalga ve tanecik olmak üzere iki karakteri vardır. Işının dalga özelliği kırılma ve kırınım olayları vermesiyle kolayca anlaşılır.

Bir ışının dalga karakterinin ard arda gelen iki maksimum arasındaki uzaklığa o ışının *dalga boyu* denir ve λ işareti ile gösterilir.

$$1 \text{ cm} = 10^4 \mu = 10^7 \text{ m}\mu = 10^7 \text{ nm} = 10^8 \text{ \AA}$$

Bir ışının *periyodu*, dalga hareketinin ard arda gelen iki maksimum sabit bir noktadan geçmesi için gerekli olan zamandır ve T ile gösterilir.

Bir ışının saniyedeki periyot sayısına ($1/T$ 'ye) o ışının *frekansı* denir ve ν ile gösterilir. Birimi hertz (Hz) dir.

$$c = \nu \cdot \lambda$$

Işının dalga boyu cm ile gösterilmek üzere $1/\lambda$ 'ya *dalga sayısı* denir ve $\bar{\nu}$ ile gösterilir.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \text{ cm}^{-1}$$

Işının Absorplanması

Çeşitli dalga boylarında ışın ihtiva eden bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Bu olaya *ışının absorplanması* denir. Bir bileşiğin absorpladığı enerji miktarı absorplanan ışının dalga boyu ile ters orantılıdır.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Burada; E: Absorplanan enerji (erg)

h: Planck sabiti (6.62×10^{-27} erg/sn)

λ : Dalga boyu (cm)

ν : Frekans (Hz)

c: Işık hızı (3×10^{10} cm/sn)

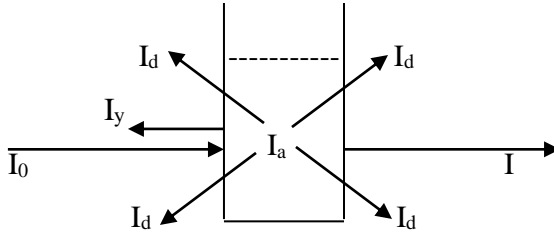
Tablo 1. Dalga boylarına göre ışının sınıflandırılması

10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	$\lambda(\text{cm})$
X Işınları	Uzak Mor Ötesi	Mor Ötesi (UV)	Görünür Bölge (Visible)	Yakın IR (ncar IR)	IR	Uzak IR (far IR)	Mikro Dalga	Radyo Dalgaları	

Görünür bölgede belli bir aralıkta absorpsiyon yapan maddeler göze renkli görünürler. Göze görünen renkli ışının dalga boyları 400-800 nm (4000-8000 Å) arasındadır. Organik bileşiklerin yapısında grupların bir yada bir kaçının bulunması halinde bileşik renkli görünür. C=O, NO₂, N=N, N=O, C=C, CHO gibi gruplar örnek olarak verilebilir ki, bu gruplara *kromofor* gruplar (renklendirici) denir. Bu grupların başlıca özelliği oynak elektronların olması ve elektronik geçişlerinin daha yüksek enerji ile gerçekleşmeleridir. –OH, –NH₂ gibi gruplarda kendileri renkli olmadıkları halde renkli maddelerde bulunmaları absorpsiyonun uzun dalga boylarına kaymalarına neden olurlar. Ayrıca absorpsiyon şiddetini artırırlar. Böyle gruplara *oksochrom* gruplar denir.

Tablo 2. Dalga boylarına göre renkler ve komponentleri

Dalga Boyu (nm)	Renk	Komponentler
400-450	Viyole	Sarı-Yeşil
450-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-Mavi	Turuncu
490-500	Mavi-Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Menekşe
560-575	Sarı-Yeşil	Viyole
575-590	Sarı	Mavi
590-625	Turuncu	Yeşil-Mavi
625-750	Kırmızı	Mavi-Yeşil

Absorpsiyon Kanunu**Şekil 1.** Işın demetinin çözeltilen geçişi.

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti, kalınlığı b cm olan şeffaf bir küvet içindeki çözeltiliye düşürüldüğünde, ışının bir kısmı geçer, bir kısmı dağılır, bir kısmı yansır ve bir kısmı da absorplanarak küveti I şiddetinde azalan bir ışın ile çıkar. Bu da moleküllerin konsantrasyonu ve ışının çözelti içinde almış olduğu yol ile logaritmik ve üstel olarak azalır. Buna *Lambert-Beer Kanunu* denir.

$$I_0 = I + I_a + I_d + I_y$$

eşitliğini yazabiliriz. Bunlardan I_d ve I_y ihmal edilecek kadar az olduğundan

$$I_0 = I + I_a \text{ olur.}$$

$$I_0 = I \cdot 10^{\varepsilon \cdot b \cdot c} \quad (1)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitliğin logaritması alınır,

$$\log I = \log I_0 - \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b \cdot c = A \quad (3)$$

Eşitlikte konsantrasyon c (mol/L), küvetin kalınlığı b (cm) ve molar absorptivite ε olup birimi L/mol.cm dir. A ise absorbans (optik yoğunluk) adını alır. Konsantrasyonun g/L olarak kullanılması halinde katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir. a , absorptivite adını alır. Şuna dikkat edilmelidir ki absorptivite, maddenin özelliğidir. Buna karşılık absorbans hazırlanmış numunenin özelliğidir.

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (4)$$

Küvetten çıkan ve küvete giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (Transmitans), T, adı verilir.

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c} \Rightarrow A = \log \frac{1}{T} \Rightarrow A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (5)$$

şeklinde yazılabilir.

Lambert-Beer Kanunundan Sapmalar

Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için ışığın monokromatik yani tek dalga boyuna sahip olması, absorpsiyon olayının numunenin her yerinde aynı olması gerekir. Bu koşulların sağlanması halinde, A ile c arasındaki oran doğrusaldır. Genellikle c değerinin 0.01 M' dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır.

1. Daha derişik çözeltilerde, çözeltilerin kırılma indisi ile moleküller arasındaki etkileşimler artar, A ile c arasındaki doğrusal ilişkiden negatif yönde sapmalara neden olur.

2. Küvete gönderilen ışığın monokromatik olmaması veya ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir. Numuneye iki ayrı dalga boyunda I_0 ve I' şiddetlerindeki ışığın geldiğini düşünelim. Bu durumda

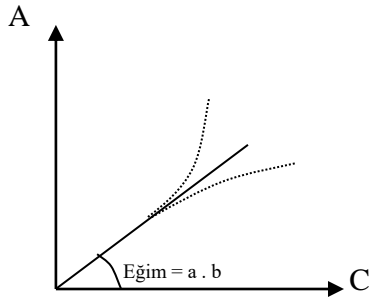
$$A = \log \left[\frac{I_0 + I'_0}{I + I'} \right] = \log \left[\frac{I_0 + I'_0}{I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot b \cdot c} + I'_0 \cdot 10^{-\epsilon' \cdot b \cdot c}} \right]$$

eşitliği geçerli olur. $\epsilon = \epsilon'$ eşit ise, eşitlik tek dalga boyundaki eşitliğe indirgenir ve bu nedenle doğrusallıktan sapma gözlenmez. $\epsilon > \epsilon'$ ise ölçülen A, tek dalga boyu için ölçülmesi gereken değerden daha küçük olur ve doğrusal ilişkiden negatif bir sapma ortaya çıkar. $\epsilon < \epsilon'$ olması durumunda ise bu sapma pozitif olur.

3. Disosyasyon, asosyasyon, polimerleşme ve kompleks oluşumu gibi dengelerin oluşması eşitlikten sapmaları doğurur.

4. Numunenin floresans özelliğine sahip olması, aynen kaçak ışık gibi etki yapar. Ölçüm sırasında ışığı absorblayan türün fotokimyasal bir tepkimeye girerek bozunması da istenmeyen bir durumdur. Bu olay A ile c arasındaki doğrusal ilişkiden negatif sapmalara yol açar.

5. Maddenin incelendiği çözücünün değiştirilmesi ile hem absorbans değeri hem de $\lambda_{maks.}$ değeri değişir. Sıcaklık değişimleri de ölçümlerde hatalara neden olabilir.



Şekil 2. Lambert-Beer kanununda doğrusallıktan sapmalar

Spektrofotometreler

Spektrofotometrik ölçülerde kullanılan cihazlara *spektrofotometre* denir. Çeşitli dalga boylarında hassas olarak çalışan spektrofotometre türleri aşağıda gösterilmiştir.

1. Emisyon Spektrofotometresi
 - a. Emisyon spektrografi
 - b. Alev fotometresi
2. Absorpsiyon Spektrofotometresi
 - a. Kolorimetre
 - b. UV spektrofotometresi
 - c. İnfrared spektrofotometresi
 - d. Raman spektrofotometresi
 - e. Mikro dalga spektrofotometresi
 - f. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
3. Öteki tür spektrofotometreler
 - a. NMR spektrofotometresi
 - b. EPR ve ESR spektrofotometresi
 - c. Kütle spektrofotometresi
 - d. X ışınları spektrofotometresi
 - e. Elektron, nötron difraksiyon spektrofotometresi

UV-görünür spektrofotometrelerinin bazı önemli kısımları ve kullanım amaçları şunlardır.

A- Işın Kaynağı: UV alanında yapılan çalışmalarda düşük basınçlı hidrojen veya döteryum lambaları kullanılır. Görünür bölgede ise Tungsten (Wolfram) lambalar kullanılır. Lambaların özellikleri; a- Kararlı, enerjisi sabit olmalı, b- Yeterli ışık şiddeti vermeli, c- İstenilen bölgeye ışın vermeli.

B- Slit: Işın demetine yol veren ayarlanabilir aralıktır.

C- Monokromatörler: Işın kaynağından gelen ışın demetini dalga boylarına ayıran cihazdır. Monokromatör çeşitleri a- Prizmalı mercek sistemi, b- Optik ağ sistemi, c- Litrow prizmalı optik sistemlerdir.

D- Numune Kapları: UV bölgede numune kabı olarak kuvars kaplar kullanılırken, görünür bölgede cam ve plastik kaplar kullanılır.

E- Detektörler: Işık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Genel olarak bunlar fotovoltanik cihazlar ve fototüplerden yapılan aletlerdir. Bunların geniş alanlı bir dalga boyu duyarlılığı vardır. Ayrıca ışın şiddeti az olan durumlarda dahi ölçüm yapabilecek kesinliği sağlamalıdır.

Tek ve Çift Işın Demetli Spektrofotometrelerin Karşılaştırılması

Çift ışın demetli cihazlarda, I_0 ve I değerlerinin aynı zamanda ölçülmesi detektörden ve ona bağlı devrelerden gelen gürültü olsa bile ışık kaynağının titreşimlerini karşılayıp ortadan kaldırır. Ayrıca tarama sisteminin iyi olması, geçirgenlik veya absorbanları iyi bir biçimde kaydetmede başarılı olacaktır. Bunlara karşılık karmaşık sistem olması, cihazın ışık açıp kapama sisteminden gelen elektrik ve mekanik gürültüler eksiklik olarak sayılmaktadır.

Tek ışın demetli cihazlar, basit bir yapıya sahip olması ve ucuz olması sebebi ile bazı avantajları vardır. Bu cihazların sinyal-gürültü oranları pek çok sebepten dolayı yüksektir. Ayrıca ayna ve cam aksamı ara yüzeylerdeki ışık zayıflaması %10-30 dur. Oysa çift ışın demetlilerde %10-15' dir.

Eğer çift ışın demetlilerde sinyal zayıf ise ışınların gürültüden etkilenme eğilimi artar. Çift detektör olunca gürültü iki kat artar. Tek detektörlü cihazlarda döndürme motoru, elektrik ve magnetik alanlar sebebi ile daha fazla gürültü ortaya koymaktadır.

Deneyin Yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler

WPA S 106 model Spektrofotometre, küvet, balon joje, KMnO_4

Yöntem

Spektrofotometre önceden açılarak cihazın ısınması sağlanır. KMnO_4 ' ın 5×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 2×10^{-3} M, 4×10^{-3} M ve $X \times 10^{-4}$ M çözeltileri hazırlanır. Cihazın standart bölmesine saf su konularak saf su için geçirgenlik %100' e ayarlanarak absorbansın sıfır olması gözlenir. Bu işlem her ölçüm için tekrarlanır. Sonra numune bölmesine 5×10^{-4} M KMnO_4 çözeltisi konulur. Kullanılan saf su ve çözeltilerin konulduğu plastik veya cam küvetler ışının geçeceği dış yüzeyin kuru, temiz ve saydam olmasına dikkat edilmelidir. Ölçüm yapılarak her bir numune için absorbans değeri ölçülür. Bu işlemler sırasında saf suyun bulunduğu bölmedeki küvet değiştirilmeden sadece numune bölmesindeki küvette bulunan çözeltiler değiştirilir ve bu değiştirme sırasında saf su kullanılıp küvet iyice kurulanmalıdır.

Sonuç

A	C
5×10^{-4} M	---
1×10^{-3} M	---
2×10^{-3} M	---
4×10^{-3} M	---
$X \times 10^{-3}$ M	---

Bulunan absorbans (A) değerleri ordinat eksenine, konsantrasyon (C) değerleri apsis eksenine yerleştirilir. Bilinen C değerlerine ve bunlara karşılık gelen absorbanslardan yararlanarak bütün noktalardan eşit uzaklıkta geçecek şekilde bir doğru çizilir. KMnO_4 ' ın $X \times 10^{-3}$ M konsantrasyonu için, bulunan absorbans apside ekstrapole edilerek C değeri bulunur.

DENEY 7

ELEKTOLİTİK KAPLAMA

Teori

Elektroliz

Elektrokimya, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar (elektroliz) ve bir kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan elektrik akımı (piller) ile uğraşır.

Elektroliz kabındaki elektrolite batırılmış olan iki iletken vasıtasıyla gönderilen akımın elektrotlar üzerinde meydana getirdiği olayların toplamına *elektroliz* denir.

İki metalik elektrotun aynı veya farklı iki elektrolit içersine daldırılmasıyla elde edilen pile *elektrokimyasal pil* denir. İki elektrot dıştan birbirleriyle birleştirildiğinde pilde kendiliğinden bir kimyasal reaksiyon oluşur ve bunun sonucunda dış devrede bir elektrik enerjisi meydana gelir. Böyle bir pile *galvanik pil* denir. Örnek olarak kuru pil ve akümülatör verilebilir.

Dışarıdan bir akım gönderilmek suretiyle bir kimyasal reaksiyon oluşuyorsa, böyle bir pile de *elektrolitik pil* denir. Dışarıdan verilen enerji, ısıya ve kimyasal reaksiyona harcanır.

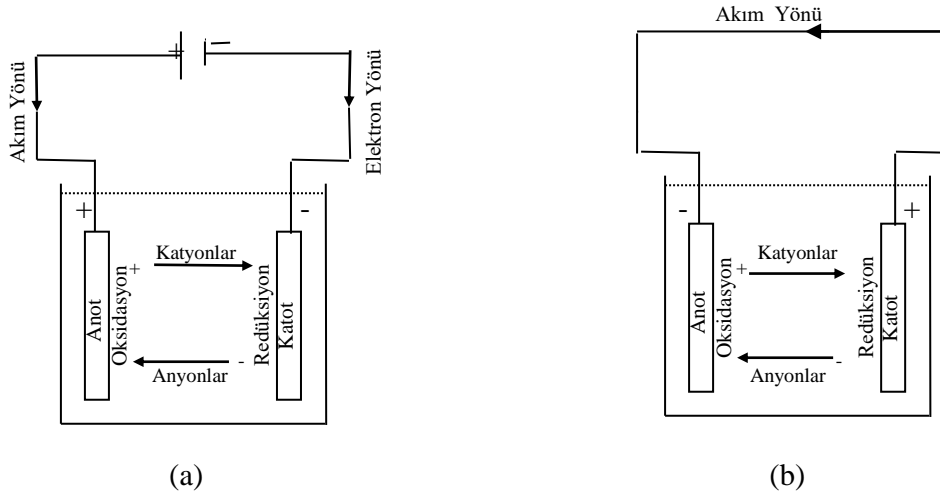
Polar bir çözeltide pozitif ve negatif iyonlar birbirinden ayrılırlar. Pozitif yüklü atom veya atom gruplarına *katyon*, negatif yüklü atom veya atom gruplarına *anyon* denir.

Elektrokimyasal piller çalışırken iyonlar işaretlerine göre elektrotlara doğru giderler ve elektrotlardan birinde *indirgenme* (redüksiyon, elektron alma), ötekinde de *yükseltgenme* (oksidasyon, elektron verme) olur. Bir elektro kimyasal pilde indirgenmenin olduğu elektrota *katot*, yükseltgenmenin olduğu elektrota da *anot* denir.

Katot ve anot elektrotların işaretlerine bağlı değildir. Örneğin kuru pilde Zn (-), C (+) elektrottur. Çünkü $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$ reaksiyonu, yani yükseltgenme burada olur. Karbon ise katottur.

Bir galvanik pilde, (-) elektrot anot, (+) elektrot ise katottur. Oysa bir elektrolitik pilde ise (-) elektrot katot, (+) elektrot ise anottur (Şekil 1).

O halde bir pilin elektrotlarının (-) veya (+) işaretli oluşu, bu elektrotlarda indirgenme veya yükseltgenmenin olduğunu ifade etmez.



Şekil 1. a- Elektrolitik pil, b- Galvanik pil

Bilindiği gibi devreden akımın geçişi elektronların hareketi sayesinde olur. Elektron alışverişi sadece elektrotlar üzerinde olur ve ekivalens miktarda katyon ve anyonların ancak elektrotlar üzerinde serbest hale geçmelerine sebep olurlar.

İyonların elektrolit içerisinde hareketleri potansiyel gradyentinden dolayı elektriksel göçten, bir kısmı da konsantrasyon gradyentinden dolayı difüzyondan ileri gelir.

Anot civarındaki elektrolite *anolit*, katot civarındakine de *katolit* denir.

Akımın yönü, elektron hareketinin ters yönü olarak kabul edilir.

Elektroliz Kanunları

Madde miktarı, akım şiddeti ve zaman arasındaki bağıntı Faraday' ın elektroliz kanunları olup, iki genelleştirme olarak verilmiştir.

1. Bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiği zaman serbest hale geçen veya çözünen madde miktarı elektrolitten geçen elektrik miktarı ile orantılıdır. $W \propto Q = I \cdot t$

2. Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar elektrik akımının geçirilmesiyle ayrılan veya çözünen madde miktarı, bu cismin kimyasal eşdeğeri ile orantılıdır. $W \propto e$

Bu iki ifade birleştirilerek tek bir matematiksel bağıntı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$W \propto I \cdot t \cdot e$$

Orantıyı eşitlik biçiminde yazabilmemiz için bir orantı sabiti kullanmalıyız.

$$W = \frac{I.t.e}{F} = \frac{Q.e}{F} \quad (1)$$

W : Bir elektrotta biriken yada çözünen madde miktarı (g)

I : Akım şiddeti (amp)

T : Akımın geçtiği süre (sn)

e : Eşdeğer gram sayısı (Ayrılan elementin atom ağırlığı/bulunduğu bileşikteki değeri, M/e⁻)

Q : Devreden geçen elektrik yükü miktarı (amp . sn)

1F : 96500 coulomb

1 Coulomb = amp . sn = joule/volt

Ara yüzeylerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarının 1 eşdeğer-gram kadar olduğu düşünülürse:

$$1 \text{ eş - gr} = \frac{I.t.e}{F} \Rightarrow F=I.t=Q \quad (2)$$

olur.

Bir coulomb' luk elektrik miktarının serbest hale geçirdiği veya çözdüğü maddenin gram miktarına, bu maddenin *elektrokimyasal eşdeğeri* denir. Gümüşün elektrokimyasal eşdeğeri, yani bir coulomb' luk elektrik akımının açığa çıkardığı gümüş miktarı 0.001118 g dır. O halde gümüşün kimyasal eşdeğeri onun elektrokimyasal eşdeğerine bölünürse: 107.88 / 0.001118 = 96494 coulomb bulunur. Bugün 1 Faraday = 96500 Coulomb olarak alınır.

Elektrolizde gerçekten elde edilen madde miktarının, teorik olarak elde edilmesi beklenen madde miktarına oranı, *akım verimi*, K_v , olarak adlandırılır ve akım veriminin olabildiğince 1 değerine yaklaştırılmasına çalışılır.

$$K_v = \frac{\text{Gerçek madde miktarı (g)}}{\text{Teorik madde miktarı (g)}} = \frac{\text{Teorik elektrik miktarı}}{\text{Gerçek elektrik miktarı}}$$

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrotların birim yüzeyine karşılık gelen akım şiddeti alınır ve buna *akım kesafeti* denir. Genellikle birim yüzey olarak dm^2 kullanılır.

$$d = \frac{i \text{ (amper)}}{s \text{ (dm}^2\text{)}}$$

Elektrolitik Kaplama

Elektrolitik olarak genellikle metalik eşyanın bir metal tabakasıyla kaplanması üç temel amaç için yapılır: a- Korozyona karşı koruma, b- Dekoratif amaçlı, c- Metal yüzlerinin aşınmaya karşı dayanıklılıklarını arttırma.

Elektrolitik olarak bir metal yüzeyinin kaplanması prensip olarak basit bir işlem olup yüzü kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot çöken metalden veya inert bir maddeden yapılmıştır.

Elektrolit olarak elde edilen bir metal tabakasının şekil ve yapısı yalnız metalin cinsine değil elektroliz koşullarına bağlıdır. Gerçekten işleme etki eden çeşitli faktörlerin değerlerini değiştirmek suretiyle aynı bir metalle çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilir.

Bugün gerek metalografik, gerek X ışınları difraksiyon yöntemiyle metallerin kristal bir yapıda oldukları saptanmıştır. Buna göre katotta bir metalin çökmesi bir billurlaşma olarak düşünülebilir. Çöküntünün özellikleri billurların yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Billurların oluşma biçimi iki etkene bağlıdır: a- Billurların oluşum hızı, b- Billurların gelişme hızı.

Eğer billur zerrecilerinin büyüme hızı bunların oluşum hızlarından çok daha büyük ise çöküntü büyüklüğü billurlar halinde, aksi halde küçük billurlar halinde olur. Demek ki zerrecilerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda küçük billurlar meydana gelir. Küçük billurlu yapı, gayet düz ve yapışık bir tabaka sağlar.

Süngerli yapılar billurlar arasında hidrojen gazının yerleşmiş olmasından ileri gelir, az yapışık niteliktedir. Bu sebeple katotta hidrojenin çıkışını önlemek gerekir.

Çöküntünün Yapışıklığı: İyi nitelikli bir tabakanın elde edilmesi her şeyden önce onun iyi yapışık oluşuna dayanır. Bu özellik öncelikle yapıya bağlıdır; küçük taneli billurlar büyük tanelilere göre daha yapışıkırlar. Kaplanacak metal yüzeyinin temiz olmasının dışında, tabiatının çöküntünün yapışıklığı bakımından önemli bir etkisi vardır.

Kaplanacak Parçanın Temizliği: Yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en önemli etken yüzeyin temizliğidir. Her şeyden önce metalin kimyasal olarak meydana çıkması gereklidir. Öteki koşullar ne kadar iyi tayin edilip uygulanırsa uygulansın kaplanacak yüzey temiz değilse, diğer işler boştur. Bir kaplama işlemi sırasıyla, 1-Mekanik yolla parçanın yüzünü hazırlama, 2-Yağ çıkarma, 3-Oksit tabakasının giderilmesi, 4- Banyoda kaplama, 5- Perdahlama ve cilalama işlemlerini içerir.

1- *Mekanik yolla parçanın temizlenmesi (polisaj)*: Bu işlemde çelik telden yapılmış fırçalarla zımpara taşları ve törpüler kullanılır ve metalin yüzeyini düzeltip yabancı maddeler kaldırılır.

Zımpara maddesi olarak elektrik fırınında çok saf alüminin eritilmesinden elde edilen koridon; karborandum SiC; bor karbür B₄C; vanadyum nitür VN; pişirilmiş dolomit; İngiliz kırmızısı (demir oksit) kullanılır. Bu zımpara maddeleri çeşitli dolgu maddeleriyle çoğu kez disk halinde imal edilirler. Parlak polisaj için deri veya kumaş hatta kağıtla kaplı diskler kullanılır.

2. *Yağ çıkarma*: Kaplanacak parçaların üzerinde bulunması muhtemel yağ tabakasının kaldırılması gerekir, aksi halde çöküntü yapışık olmaz. Bir organik yağ söz konusu ise bir bazla sabunlaştırılır, meydana gelen sabun çözünür. Mineral yağlar sabunlaşmazlar, bunlar başka araçlarla üç yöntem ile çıkartılırlar: a- Organik çözücülerle, b- Alkali çözeltilere batırmakla, c- Elektrolit olarak. Birinci yöntemde organik çözücü kullanılır. Parçayı eter, benzin veya karbon tetra klorüre batırmak yeter. Günümüzde buharla yağ çıkarma çok kullanılır. Parça derin bir silindirik kaptaki elektrik tertibatı ile kaynatılan çözücü buharları içinde asılır, buharlar parça üzerinde yoğunlaşır ve yağ çözünüp akar, birkaç saniye içinde temizleme tam olur. En uygun çözücü ise etilen tri klorürdür (C₂HCl₃). İkinci yöntemde yağlar sıcak alkalilerle sabunlaştırılıp yıkamakla çıkarılır. Bu yöntemde alkali olarak NaOH, NaCO₃ veya sabun kullanılır. Son yöntem elektrolitik olarak yağ çıkarmada temizlenecek parça sıcak bir alkali çözeltisi içeren elektrolizörde çoğu kez katot olarak kullanılır.

3. *Oksit tabakasının kaldırılması (dekapaj)*: Yağdan temizlenmiş olan metalik parçalar daima ince bir oksit tabakasıyla kaplıdır. Bu tabakanın kaldırılması gerekir. Demir ve çeliğin dekapajı için genellikle 2 N HCl veya H₂SO₄ kullanılır. Dekapaj işlemlerinden sonra parçaların bol su ile yıkanması gereklidir. Parçalar parlak görünüşlü olmalı ve her tarafında su ile ıslanmış bir hal göstermelidir.

4. *Banyoda kaplama*: Kaplanacak parça yukarıdaki işlemlerden sonra elektroliz kabına konularak derhal akım geçirilir. Aksi halde yeniden bir oksit tabakası oluşur. Aynı nedenle kaplama işleminin aralıksız devam etmesi gereklidir. İşlem sona erdikten sonra parça banyodan çıkarılır, soğuk su ile bolca yıkanır ve kaynamakta olan suya daldırılır ve

burada sıcaklığı alması beklenir. Parça üzerindeki nemi almak için ince odun talaşı içine sokulup kurulanır veya kimi zaman etüvde kurutulur.

5. *Perdahlama ve cilalama*: Son aşama olarak parçalar deri, bez veya keçe fırçalarla parlatılır.

Elektrolitik polisaj: Bir metal yüzeyinin düzeltilip parlatılması olayına *polisaj* denir. Elektrolitik polisajda metal, bir elektrolitik pilde anot olarak kullanılır. Metalin çözünmesiyle yüzeydeki pürüzler kalkar, yüzey düz ve parlak olur. İşlemin yapılış biçimi ve kullanılan elektrolite göre anot metali aşınır, parlatır, kısmen veya tamamen pasif olur. İdeal bir polisajda bir mikron büyüklüğündeki pürüzlerin ortadan kalkmasıyla düzeltme, yüzde bir mikrondan daha küçük pürüzlerin kaldırılması ile de parlatma elde edilir.

Elektrolitik polisajda; a- Anot dolayında reaksiyon ürünlerinden oldukça kalın bir viskoz tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın düzeltmeyi kontrol ettiği, b- Anot yüzeyinde ince bir filmin oluşturucu ve bu filmin de parlatmayı kontrol ettiği kabul edilir.

Elektrolitik çöküntülerin kalitesi üzerine etki eden faktörler: Billurların küçüklüğü oranında çöküntünün düz, yapışık ve dayanıklı olduğunu gördük. Bazı etkenleri ayarlamak şartıyla çöküntülerin kalitesini büyük ölçüde arttırmak mümkündür.

1. *Akım yoğunluğu*: Akım yoğunluğu artışının çöküntünün yapısı üzerine iki zıt etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca billurların oluşum hızı artacağından çöküntü ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları, çözelti içinden gelenlerle karşılaşamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir ve bunun sonucunda kaplama homojen olmaz. Siyah ve süngerli kaplamalara *yanmıştır* denir. Katotta hidrojen yayımı akım yoğunluğunun arttığına göstergesidir.

2. *Konsantrasyon ve karıştırma*: Konsantrasyonun yüksek olması billurların oluşum hızını arttıracığından ince yapılı yapışık bir kaplama elde edilir. Katottaki fakirleşmeyi önlemek amacıyla banyonun karıştırılması yararlıdır. Diğer yandan, karıştırma kaplama gücünü azalttığı gibi, çamur ve tortuların banyoda süspansiyon halinde kalmasına neden olur ve kaplamanın kalitesini bozar. Bu nedenle banyoyu arada sırada süzmek gerekir.

3. *Sıcaklık*: Sıcaklığın iki zıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu arttırdığından billurların oluşum hızını artırır ve böylece küçük billurlu yapılar elde edilir. Diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve büyük billurların oluşmasına neden olur. Orta sıcaklıklarda birinci etki, yüksek sıcaklıklarda ikinci etki kendini gösterir. Bununla beraber sanayide çoğu kere sıcak banyolar kullanılır. Çünkü a- metalik tuzların çözünürlüğü artacağından derişik çözeltiler kullanılır, b- iletkenlik artar, c- toplanmış hidrojen miktarı azalır.

4. *Elektrolitin tabiatı*: Kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün nitelikte olduğu bilinmektedir. Ayrıca diğer tuzlara göre katot polarizasyonu daha fazla olur yani yüksek bir potansiyel uygulanır ve buda taneciklerin oluşumunu kolaylaştırır. Bundan başka hidroliz sonucunda koloidal cisimler meydana gelmesidir ki bunun iyi kalitede kaplama elde etmede etkisi büyüktür.

5. *Kolloidlerin etkisi*: Kaplamaların kalitesini arttırmak için banyoya jelatin, zank gibi kolloidlerin ilavesi eskiden beri bilinmektedir. İlave cisim olarak jelatin, pepton, agar agar, tutkal, kauçuk, kazein, şeker ve boyar maddeler kullanılır. Bunlar yüzey aktif maddelerdir.

6. *pH etkisi*: Kaplama çözeltileri a- asit, b- nötral, c-alkali olmak üzere üçe ayrılır. pH' ye göre ise a- $pH < 2$ (bakır ve krom banyoları), b- $2 < pH < 8$ (nikel banyoları) ve c- $pH > 8$ (çeşitli metallerin siyanür çözeltileri) dir.

7. *Kaplanan metalin etkisi*: Kaplanacak metalin cinsi kaplamanın yapışıklığı bakımından önemlidir.

Kaplama gücü: Kaplamacılık bakımından kaplanan eşyanın her tarafında aynı kalınlığın olması gerekir. Ekonomi bakımından minimum kalınlıkta olması istenir.

Düzgün olmayan şekle sahip olan bir katot kaplanmak istendiğinde anota yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın kaplanacaktır. Ohm kanununa göre yakın noktalar arasındaki direnç daha azdır. Bu kanunun uygulanmasıyla hesaplanan dağılıma *akımın primer dağılımı* denir.

Deneyin yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal maddeler

CuSO₄.5 H₂O, zımpara, karıştırıcı, metalik bakır, kaplanacak levha, güç kaynağı

Yöntem

Katot olarak kullanılan kaplanacak levha iyice zımparalandıktan sonra yıkanır ve kurutulduktan sonra tartılır. Anot olarak kullanılan metalik bakır ile Şekil 1.a' ya benzer olarak CuSO₄.5 H₂O çözeltisi içersine daldırılır. Güç kaynağı yardımıyla çözeltiden 30 dakika boyunca akım geçirilir. Bu sürenin sonunda akım kesilir, elektrotlar çözeltiden çıkarılır. Kaplanan levha saf su ile yıkandıktan sonra kurutulmak üzere etüve konur, soğutulur.

Sonuç

Kaplanan levha daha sonra tartılır ve tartım farkından kaplanan madde miktarı bulunur ve teorik olarak elde edilen madde miktarına (Eşitlik 1 kullanılarak) oranlanarak % Hata bulunur.

$$\% \text{ Hata} = \frac{\text{Kaplanan madde miktarı (g)}}{\text{Teorik madde miktarı (g)}} \times 100$$

DENEY 8

ETİL ASETATIN SABUNLAŞMA HIZ SABİTİNİN TAYİNİ

Teori

Kimyasal kinetikte bahsedilen reaksiyon hızı terimi, girenler veya ürünlerden birisinin konsantrasyonunun zamanla değişimini ifade etmektedir (dc/dt). Reaksiyon hız sabiti k , girenlerin konsantrasyonları ile reaksiyon hızını ilişkilendiren orantısal bir faktördür.

Birinci mertebeden bir reaksiyonun hızının, reaksiyona giren maddenin konsantrasyonu ile orantılı olduğu deneysel olarak bulunur.

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

Bu eşitlik integrale edildiğinde aşağıdaki birbirine eşdeğer ifadeler elde edilir:

$$- 2.303 \log c = kt + \text{sabit} \quad (2)$$

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_0}{c} \quad (4)$$

Burada c ; t sürede reaksiyona giren maddenin konsantrasyonunu göstermektedir. c_0 , c_1 , c_2 ise sırasıyla $t = 0$, t_1 ve t_2 sürelerindeki konsantrasyonlardır.

Birinci mertebeden bir reaksiyon için k ; birim zamanda reaksiyona giren maddenin fraksiyonuna eşit sayısal bir değerdir ve genellikle saniyenin (veya dakikanın) tersi olarak ifade edilir (sn^{-1} veya dak^{-1}).

İkinci mertebeden bir reaksiyonun kinetiği aşağıdaki eşitlikle belirlenir:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (5)$$

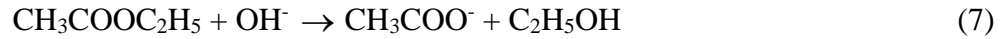
Burada c_A ; reaksiyona giren A maddesinin konsantrasyonudur. Eşitlik (5),

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{CACB} \quad (6)$$

olarak ta ifade edilebilir. Bu eşitlikte c_A ve c_B ; reaksiyona giren A ve B maddelerinin konsantrasyonlarını göstermektedir. İkinci mertebeden bir reaksiyonda k hız sabitinin sayısal değeri, konsantrasyonların ifade edildiği birimlere bağlıdır. İkinci mertebeden bir reaksiyonda, reaksiyona giren maddelerden biri ortamda aşırı miktarda mevcutsa, diğer bileşen belirli bir değişime uğrarken kendisinin konsantrasyonu sabit kalacaktır ve reaksiyon birinci mertebedenmiş gibi görünecektir.

Kinetik bakımdan çoğu reaksiyon komplekstir. Reaksiyon mekanizması, her biri normal olarak ya birinci yada ikinci mertebeden olan, birbirini izleyen birkaç adımdan oluşmaktadır. Ayrıca, bir katalizörün konsantrasyonu önemli bir değişkendir.

Bu deney, ikinci mertebeden bir reaksiyonun hız sabitini hesaplamak için gerçekleştirilir. Bu deneyde çalışılacak reaksiyon aşağıda gösterilmektedir:



Bu ikinci derece reaksiyonun hız denklemini aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (8)$$

Bu eşitlikte, t = reaksiyon başladıktan sonra geçen zaman

x = t sürede reaksiyona giren birim litre başına mol sayısı

a = etil asetatın başlangıç molar konsantrasyonu

b = OH^- iyonunun başlangıç molar konsantrasyonu

k = yukarıdaki reaksiyonun hız sabitidir.

$a \neq b$ olarak alınması durumunda Eşitlik (8)' in integrasyonundan aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t \quad (9)$$

$a = b$ olması durumunda ise eşitlik aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{x}{(a-x)} = k.a.t \quad \text{veya} \quad k = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)} \quad (10)$$

Deneyin Yapılışı

Gerekli Alet ve Kimyasal Maddeler

2 adet beher, 2 adet mezür, 2 adet pipet, 5 adet erlen, büret, huni, baget, 0.033 N NaOH, 0.033 N CH₃COOC₂H₅, 0.033 N H₂SO₄ ve fenolftalein indikatörü.

Yöntem

Beş adet erlen alınır ve her birine 15' er mL 0.033 N H₂SO₄ konulur. Büret, 0.033 N NaOH çözeltisi ile doldurulur. Behere 40 mL 0.033 N' lik NaOH çözeltisi ve 40 mL 0.033 N CH₃COOC₂H₅ çözeltisi konulduktan sonra oluşan karışıma indikatör olarak 3-4 damla fenolftalein damlatılır. Beherdeki çözelti hazırlandıktan 10 dakika sonra 15 mL 0.033 N H₂SO₄ bulunan erlenlerden birisine beherdeki çözeltiden 10 mL konulur ve büretteki NaOH ile titre edilir. Renk dönümü görüldükten sonra sarfiyat okunarak kaydedilir. Diğer erlenler için aynı işlemler 10' ar dakika ara ile tekrarlanır.

t anında fazla asidi titre etmek için gerekli olan NaOH miktarına n dersek, 10 mL içerisinde değişmeyen NaOH miktarı $(15 - n)$ mL olur. Bu miktar, mol olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$(a - x) = \frac{15 - n}{30 \times 1000} \quad (11)$$

Değişen kısım ise $10 - (15 - n)$ mL' dir ve bu miktar mol olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$x = \frac{10 - (15 - n)}{30 \times 1000} \quad (12)$$

Yapılan bu deneyde NaOH ile CH₃COOC₂H₅'ın başlangıç konsantrasyonları eşit alındığından $(a = b)$ k' yı hesaplamak için Eşitlik (10)' u kullanabiliriz.

Sonuç

Her bir erlen için sırasıyla x , $(a - x)$, $x / (a - x)$ ve k değerleri bulunur. Bulunan k değerlerinin ortalaması alınır (k_{ort}). Hesaplanan $x / (a - x)$ değerleri ile t zamanı (dak) arasında bir grafik çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden k_{grafik} değeri bulunur (Eğim = $k.a$). Daha sonra bulunan k_{ort} ve k_{grafik} değerleri karşılaştırılır. Eğer deney hassasiyetle yapılırsa bu değerler birbirlerine oldukça yakın değerlerde bulunabilirler.

DENEY 9

SICAKLIĞIN REAKSİYON HIZI ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Teori

Sabit sıcaklıktaki bir reaksiyonun hız ifadesini ve hız sabitinin değerini, reaksiyon hızı ölçümlerinden çıkartabiliriz. Deneyle bir kaç farklı sıcaklıkta yapıldığında, hız ifadesinde bir değişimin olmadığı fakat hız sabiti değerinin sıcaklıkla yakından ilişkili olduğu görülmektedir.

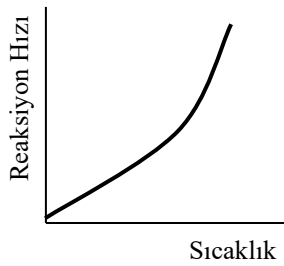
Çoğu kimyasal reaksiyonda, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki ifade ile gösterilir:

$$\text{Hız} = k (T) \times (\text{konsantrasyona bağlı terim}) \quad (1)$$

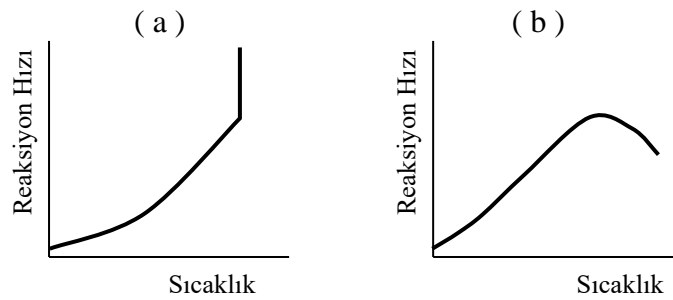
Şekil.1' de görüldüğü gibi hız; sıcaklığın artması ile hızlı bir şekilde artar. Reaksiyonların hızı, genellikle, sıcaklığın 10^0 artması ile 2 veya 3 kat artar.

Bu tipik sıcaklığa bağlılığın üzerinde durmadan önce, gözlenen diğer davranışları tanımak faydalı olur. Şekil.2' de bir patlama ile sonuçlanan reaksiyonlardaki ve belirli enzim katalizlerindeki reaksiyon hızlarının sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Ayrıca, özel durumlarda görülen bazı sıcaklığa bağlılıklar mevcut olmasına rağmen çoğu reaksiyonlar Şekil.1' de görülen sıcaklığa bağlılık türüne uyarlar.

1889' da Arrhenius; bu tipik sıcaklığa bağlılığın, sıcaklıkla hız sabitinin veya sıcaklıkla hızın sembolik bir artışını gösterdiğini gözlemlemiştir..



Şekil 1. Kimyasal reaksiyonların çoğunda gözlenen sıcaklık - hız grafiği.



Şekil 2. a) Bir patlama ile sonuçlanan reaksiyonlarda, b) enzim katalizlerinde gözlenen sıcaklık - hız grafiği.

Deneysel olarak bunu grafik çizerek belirlemenin en iyi yol olacağı görülmüştür.

$$\ln k' \text{ ya karşı } \frac{1}{T} \quad \text{veya} \quad \log k' \text{ ya karşı } \frac{1}{T}$$

Böyle doğrusal grafikler aşağıdaki bağıntıya uyarlar:

$$\log k \propto \frac{1}{T} \quad (2)$$

veya

$$\ln k \propto \frac{1}{T} \text{ ve } k \propto e^{sb/T} \quad (3)$$

Bu deneysel ilişki daha uygun bir şekilde yazıldığında Arrhenius eşitliği olarak bilinen aşağıdaki denkliği elde ederiz:

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Bu eşitlikte A; integrasyon sabiti (frekans faktörü), E_a ise aktivasyon enerjisidir. Bu eşitlik logaritmik olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

veya

$$\log k = -\frac{E_a}{2,303R} \frac{1}{T} + \log A \quad (6)$$

Arrhenius teorisine uyan herhangi bir reaksiyon için çizilen $\log k'$ ya karşı $1/T$ grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun eğimi $-E_a / 2.303R'$ ye eşittir. Eğer hız sabiti yalnızca iki sıcaklık arasında değişirse aşağıdaki (7) eşitliğini elde ederiz:

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirli bir reaksiyonun hız sabitleri Tablo 1' de verilmektedir.

Tablo 1. $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$ (etil alkolde) reaksiyonu için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hız sabitleri.

t (°C)	k_2 (mol ⁻¹ litre / s)
0	$5,60 \times 10^{-5}$
6	11,8
12	24,5
18	48,8
24	100
30	208

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 2.303 \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (7)$$

Bu ifadeler, hız verilerinin deneysel korelasyonlarıdır. Ayrıca, mevcut olan E_a ve A değerleri, deneysel parametreler olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen, hız sabiti için oluşturulan ifade, van't Hoff eşitliği ile benzerlik göstermektedir. Çünkü, hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı, denge sabitinin sıcaklığa bağlılığına benzemektedir. Denge sabitinin sıcaklıkla değişiminin, van't Hoff eşitliği ile ifade edilebildiği bilinmektedir:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

Bu eşitlikte ΔH , reaksiyonun entalpi değişimini, R ise gaz sabitini göstermektedir. Bu eşitlik, k hız sabitinin sıcaklığa bağlılığını ifade eden Arrhenius eşitliği ile benzerdir.

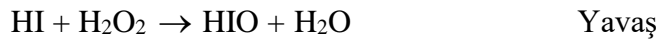
$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (9)$$

E_a 'nın sabit olduğunu kabul ederek bu eşitliğin integralini almamız durumunda yukarıdaki Eşitlik (6)'nin elde edildiğini görürüz.

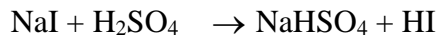
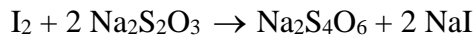
Bu deneyde, hidrojen iyodürün hidrojen peroksit ile oksidasyonu incelenecek ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır.



Bu reaksiyon ikinci mertebeden olup iki kademe meydana gelir:



Reaksiyon hızını yavaş olan birinci kademe tayin eder. Reaksiyon sırasında oluşan iyodu sodyum tiyosülfat ile indirgeyerek ve meydana gelen sodyum iyodürü ortamda bulunan asit ile reaksiyona sokarak deneme süresince hidrojen iyodür konsantrasyonunun sabit kalması sağlanabilir. Yani,



Bu şekilde reaksiyon yalancı birinci mertebeye indirilmiş olur. Eğer deney değişik iki sıcaklıkta yapılırsa $\frac{k}{k'}$ oranı tayin edilebilir ve Eşitlik (7)'den reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Deneyin Yapılışı

Gerekli alet ve kimyasal maddeler

Kronometre, manyetik karıştırıcı, magnet, termometre, mezür, erlen, beher, büret, huni, 2 adet pipet, spatül, buz, 0.1 M Na₂S₂O₃, %3' lük H₂O₂, nişasta, KI, der. H₂SO₄

Yöntem

Bir erlene sırasıyla 150 mL saf su, 1 gr KI, 1 mL der. H₂SO₄, 5 mL 0.1 M Na₂S₂O₃ ve 3-4 damla nişasta indikatörü konulur. Erlenin içerisine bir magnet atılır ve bir manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilir. Karışımın sıcaklığı okunduktan sonra erlene 0.5 mL H₂O₂ ilave edilir ve hemen kronometre çalıştırılır. H₂O₂ ilave edildiği anda Eşitlik (10) ile gösterilen reaksiyon başlamıştır. Fakat, bu denkleme göre oluşan iyot derhal ortamda bulunan sodyum tiyosülfat tarafından indirgendiği için nişastanın mavi rengi görülmez. İlave edilen sodyum tiyosülfatın tamamı reaksiyona girdikten sonra oluşan iyot nişasta ile mavi renk verir. Bu renk görüldüğü anda kronometre durdurulur ve geçen zaman kaydedilir (t_1). Hızlı olarak 5 mL daha sodyum tiyosülfat ilave edilir ve bu ilave yapılırken kronometre çalıştırılır. Mavi renk görüldüğünde kronometre durdurulur ve geçen zaman kaydedilir (t_2). Bu işleme 25 mL sodyum tiyosülfat harcanıncaya kadar devam edilir. Reaksiyon karışımının sıcaklığı titrasyondan sonra tekrar ölçülür. Sıcaklıkta değişme olmuşsa bu sıcaklıkların ortalaması alınır (T_2). Daha sonra aynı deney daha düşük sıcaklıkta (buzlu ortamda) tekrarlanır.

Sonuc

Elde edilen sonuçlarla aşağıdaki çizelge hazırlanır.

<u>Na₂S₂O₃ sarfiyatı</u>	<u>t (T_2 sıcaklığında)</u>	<u>t' (T_1 sıcaklığında)</u>	<u>t'/t</u>
5 mL	t_1 sn	t_1' sn
10 mL	t_2 sn	t_2' sn
15 mL	t_3 sn	t_3' sn
20 mL	t_4 sn	t_4' sn
25 mL	t_5 sn	t_5' sn

Hesaplanan t'/t değerlerinin ortalaması alınır. $t'/t = k_2/k_1$ olduğuna göre Eşitlik (7) kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanır.

DENEY 10

POLARİMETRİK YÖNTEM İLE TARTARİK ASİDİN TAYİN EDİLMESİ

Teori

Polarimetri, optikçe aktif maddelerle etkileşen polarize ışığın titreşim düzlemindeki değişimlerini ölçen en eski enstrümental tekniklerden birisidir.

Sıradan, doğal, yansıtılmamış ışık; çok sayıda elektromanyetik dalgadan oluşmuş gibi davranır. Bu elektromanyetik dalgalar, ışığın yayılma doğrultusunda mümkün olan tüm yönlerde titreşebilirler. Bu doğal ışın kümesinden sadece, özel bir düzlemde titreştiği düşünülen ışınların seçildiği farzedilirse buna *polarize ışık düzlemi* adı verilir. Elbette ki, bir ışık dalgası, birbirlerine dik açılarda titreşen bir manyetik birde elektrik bileşenlerinden oluştuğundan, “ düzlem “ terimi yeterince tarif edici olmayabilir. Fakat, eğer elektriksel bileşenin olmadığı kabul edilirse ışının düzlemsel olduğu düşünülebilir. Optikçe aktif bir maddenin polarize ışığı sağa çeviren izomerine dekstro (*d*), sola çeviren izomerine ise levo (*l*) şekli denilir. Bir maddenin *d* ve *l* izomeri her bakımdan birbiri ile aynı özellikte olup yalnız polarize ışığı çevirme özellikleri farklıdır. Genel olarak optikçe aktiflik, bazı maddelerde bulunan asimetric atomlardan ileri gelmektedir.

Optik çevirme ölçümlerini bilinen değişik dalga boylarında yapabilmek için bir monokromatör ile bir polarimetre birleştirilirse buna optik çevirme dispersiyonu (ORD) adı verilir. Diğer taraftan, polarimetre veya diğer bazı aletler *d* ve *l* dairesel polarize ışığı üretmek için kullanılırsa belli dalga boylarındaki belli bileşiklerin farklı absorpsiyonlarını ölçmek için bir spektrofotometre kullanılabilir. Buna dairesel iki renklilik (CD) denir. Hem ORD hem de CD, optikçe aktif bileşiklerin yapılarını belirlemek için kullanılan faydalı tekniklerdir.

Bir çözeltide bir bileşik ayna görüntüsü ile eş değilse, bu bileşiğe optikçe aktiftir denir. Yani, bileşik; bir simetri düzlemine veya merkezine sahip değildir. Bir tetrahedral karbon atomuna 4 farklı grup bağlı ise bu bileşiğin asimetric olduğu söylenir ve molekül ikinci bir asimetric karbon atomu içermedikçe bu durum optikçe aktiflikle sonuçlanır. Örneğin; mezo tartarik asit ve diğer mezo bileşikler optikçe aktif değildirler. Spiro

bileşikler, alilenik bileşikler ve belli yapıdaki bifenil bileşikler gibi bazı düzlemsel olmayan bileşikler, molekülde bir asimetric karbon atomu olmasa bile optikçe aktiflik gösterebilirler. Optikçe aktiflik, karbon bileşikleri ile sınırlandırılmaz. Fakat, simetric olmayan herhangi bir üç boyutlu bileşikte optikçe aktiflik oluşabilir.

Optik Çevirmenin Ölçülmesi

Optikçe aktif bileşikler tarafından sergilenen çevirme; ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına, ölçümlerde kullanılan ışığın dalga boyuna ve sıcaklığa bağlıdır. Ölçülecek madde bir çözelti ise, optikçe aktif maddenin konsantrasyonunda bu çevirmeyi etkiler. Ayrıca, çözücünün yapısı da önemlidir. Zamanla çevirmeleri değişen belli maddeler vardır. Farklı çevirme güçleri ile bir yapıdan başka bir yapıya değişen maddeler de vardır. Bu maddelerin *mutarotasyon* sergilediği söylenir. *Mutarotasyon* şekerlerde çok yaygındır. Molekül içerisindeki enolizasyon nedeniyle, diğer maddeler simetric bir yapıya sahip olmak için dönerler ve böylece dönme güçlerini kaybederler. Bu maddelerin *rasemizasyon* sergiledikleri söylenir. *Mutarotasyon* ve *rasemizasyon*, yalnız zamandan değil, ayrıca pH, sıcaklık ve diğer faktörlerden etkilenirler. Herhangi bir polarimetrik ölçüm sonuçlarının açıklanmasında deneysel şartların tümüyle verilmesi çok önemlidir.

Polarimetre tüpünün dm cinsinden uzunluğu l , 100 mL çözelti içerisinde bulunan optikçe aktif maddenin gram olarak miktarı c , polarimetrede okunan çevirme açısı α ve standart şartlar altındaki çevirme veya spesifik çevirme $[\alpha]$ olarak alındığında;

$$[\alpha]_D^t = \frac{100\alpha}{lc} \quad (1)$$

Köşeli parantezden sonra üst indis olarak ölçüm sıcaklığı, alt indis olarak dalga boyu verilir.

Saf bir sıvı için konsantrasyon önemsizdir. Fakat sıcaklık değişimi, genişlemeye ve sıvının konsantrasyonu ile ışığın yolu üzerindeki aktif moleküllerin sayılarında bir değişime sebep olur. Saf sıvılar için birim yoğunluk standart olarak alınır, spesifik çevirme aşağıdaki formül ile verilir:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\rho} \quad (2)$$

Burada ρ , yoğunluktur.

Sıcaklık değişimleri, bir çözelti veya sıvının çevirmesi üzerine bazı etkilere sebebiyet verir. Sıcaklıktaki bir artma tütün genişliğini artırır. Ayrıca yoğunlukta azalacağından içerdiği molekül sayısı da azalır. Sıcaklığın değişmesi, moleküllerin kendi kendilerine dönme güçlerinde değişikliklere neden olur. Bu durum atomların hareketliliklerini artıran birleşme veya ayrılma nedeniyle olur ve bundan diğer özellikler de etkilenir. Genelde, sıcaklığın etkisi aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$[\alpha]^t = [\alpha]^{20} + z(t - 20) \quad (3)$$

Burada z , çevirmenin sıcaklık sabiti ve t , °C cinsinden sıcaklıktır. Maddelerin z değerleri birbirlerinden oldukça farklıdır.

Moleküler hesaplamalar için daha çok aşağıdaki eşitlik tercih edilir:

$$[M]_D^t = \frac{[\alpha]_D^t \times M_x}{100} \quad (4)$$

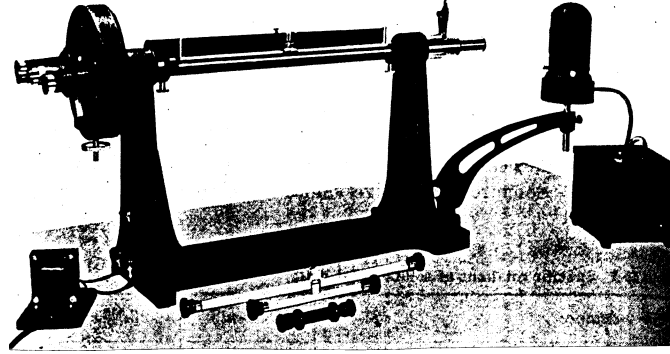
Polarimetre

Bir polarimetre aşağıdaki temel parçalardan oluşmaktadır:

1. Bir ışık kaynağı
2. Bir polarizör
3. Bir analizör
4. Çevirme miktarını ölçen bir dairesel verniye
5. Örnek tüpler

Bu parçalara en basit cihazlarda bulunmayan yarı gölge cihazı da ilave edilebilir. Birçok polarimetre gözle yapılan gözlemler için dizayn edilmelerine rağmen bazı polarimetreler; cihazdan çıkan ışık yoğunluğunu ölçen fotoseller ve diğer aletlerle donatılmışlardır.

Polarimetreler için en yaygın olan ışık kaynakları; sodyum buhar lambaları ve civa buhar lambalarıdır. Sodyum dalgaları 589.0 ve 589.6 nm dalga boylarında ışınlar yayar. Civa lambaları ise 623.4 – 435.9 nm arasında çeşitli dalga boylarında (435.8, 491.6, 546.1, 577.0 ve 579.1 nm gibi) ışınlar yayarlar. Eğer sürekli bir ışın kaynağı kullanılacaksa normal güneş ışığı ve tungsten lambalarından elde edilen ışık kullanılabilir.

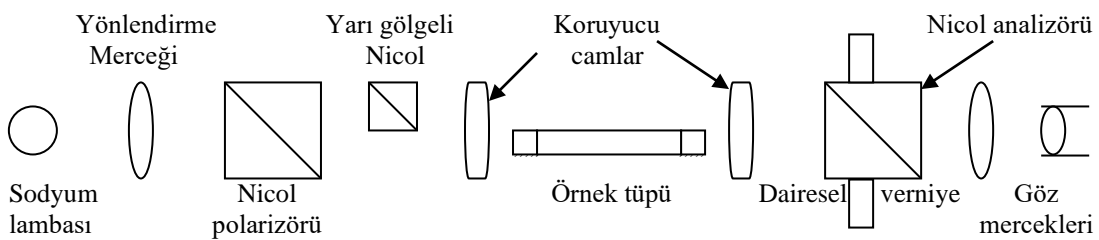


Şekil 1. *Sodyum lambalı hassas polarimetre.*

Doğrudan doğruya bir ışık kaynağından gelen doğal ışınları düzlem polarize ışık haline getiren araçlara polarizörler denir. Birkaç farklı çeşitte polarizör prizmaları mevcuttur. Bunlar birbirlerinden prizmanın yüzey açılarındaki ve prizma içerisindeki kesiklerdeki değişimlerden ayırt edilirler. Bunların en yaygınları, Thompson prizması ve Nicol prizmasıdır.

Tıpkı polarizörler gibi analizörler de doğal ışığı düzlem polarize ışık haline getiren araçlardır. Yine çoğunlukla analizör olarak Nicol prizmalarından faydalanılır. Polarimetrelerde polarizör olarak kullanılan Nicol prizmaları cihaza sıkıca tutturulmuşlardır. Buna karşılık analizör olarak kullanılacak Nicol prizmaları, ışığın geliş doğrultusu eksen olmak üzere, bu doğrultu etrafında döndürülebilirler.

Dairesel verniye, analizöre sıkıca bağlanmış olup analizörle beraber döndürülebilir. Böylece analizörün, belli bir duruma nazaran kaç derece döndürülmüş olduğu kolayca ölçülebilir. Dairesel verniye, analizör prizmasının döndürülmesi ile en kesin açı ölçümleri için bir verniye ile birleştirilmiştir. Bir çift paralel indeks çizgiyle çalışan özel okuyucu cihazlarla en kesin açı ölçümleri alınabilir. Böyle bir cihazla 0.002^0 hassasiyetle bir açı ölçümü yapılabilir.



Şekil 2. *Klasik bir polarimetrenin diyagramı. Nicol prizmaları kalsitten imal edilmiştir.*

İncelenecek olan optikçe aktif maddenin konulacağı tüpler analizör ile polarizör arasında yer alırlar. Polarimetre tüpleri silindir şeklindedir ve her iki ucu birbirine paralel cam disklerle kapatılmıştır. Her iki yüzüde örten bu paralel yüzlü levhaları çok fazla sıkıştırarak içlerinde bir takım gerilimlerin meydana gelmesine yol açmamak gerekir. Aksi takdirde diskler kısmi bir dairesel polarize ışık üretebilirler ve ışığın tamamen kaybolması mümkün olmaz. Çapraz yerleştirilen prizmaların arasına konulan her bir tüp suyla doldurularak test edilmelidir. Analizör, bölgede siyahlık kalmayınca kadar çevrilir. Polarimetre tüplerinin boyları 2.5, 5, 10, 20 ve 40 cm olabilir. Tüplerin boyları, kullanılan polarimetrenin boyuna ve incelenecek çözeltinin miktarına göre seçilir. Örneğin; etil alkol içindeki nikotin, belli sıcaklıkta güçlü bir şekilde çevirme özelliği olan bilinen bir sıvı veya çözeltinin çevirme ölçümlerinden belirlenebilir. Çok fazla hassasiyet aranan ölçülerde tüp boylarının kesinlikle bilinmesi gerekmektedir. Bu gibi durumlarda, nikotinin fenol içerisindeki çözeltisi standart olarak kullanılır ve tüpün boyu, bir defaya mahsus olmak üzere dikkatle ölçülür.

Pratik uygulamalar

Optik çevirme, materyallerin kimliğini ve organik bileşiklerin yapısını belirlemede kullanılır. Ayrıca, kalitatif analizde önemli uygulamaları vardır. Örneğin; çözelti içerisindeki şeker konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılabilir. Şeker kamışının katalizörlerle inversiyon hızında olduğu gibi kesin kimyasal değişimler; sistemi karıştırmaksızın izlenebilir. Polipeptitlerdeki helezon sargı transformasyonu, optik çevirme ölçümleri ile incelenebilir.

Tablo 1. Çözeltilerin spesifik çevirmeleri (20°C' de).

Aktif madde	Çözücü	$[\alpha]_D^{20}$
Kafur	Alkol	+43.8 ⁰
Kalsiferol (vitamin D ₂)	Kloroform	+52.0
Kalsiferol (vitamin D ₂)	Aseton	+82.6
Kolesterol	Kloroform	-39.5
Kinin sülfat	0.5 F HCl	-220
Sodyum potasyum tartarat(La Rochelle tuzu)	Su	+29.8
Sakaroz	Su	+66.5
β - d – Glikoz	Su	+52.7
β - d – Früktoz	Su	-92.4
β - Laktoz	Su	+55.4
β - Maltoz	Su	+130.4

Deneyin yapılışı

Gerekli alet ve kimyasal maddeler

Polarimetre, tartarik asit, mezür, 6 adet erlen, balon joje, huni ve süzgeç kağıdı.

Yöntem

Balon joje kullanılarak 1, 3, 5, 7, 9 ve X gr tartarik asit içeren 100' er mL' lik çözeltiler hazırlanır.

Polarimetre tüpü yıkanır ve saf su ile doldurulduktan sonra kapağı kapatılır. Kapağın kapatılması düzgün ve sıkıca yapılmalıdır. Ayrıca, tüpün içerisinde en ufak bir hava kabarcığı kalmamalıdır. Aksi takdirde, görüntü çizgisinin üzerinde bir genişleme meydana gelir. Polarimetre tüpünün her iki tarafında bulunan cam düzlemler temizlenmeli ve ışığın maruz kaldığı yüzey kuru olmalıdır. Alan, tek şekilli bir biçimde aydınlatılıncaya kadar analizör çevrilir. Bu şekilde bir kaç okuma yapılır. Okunan bu değerlerin ortalaması 0 noktasını verir. Boşluktan sakınmak için analizör ayarının daima aynı yönden yaklaştırılması faydalı olur. 0 noktası, optikçe aktif madde için okunan değerden çıkartılır. 0 noktasının deneyin başlangıcında ve sonunda belirlenmesi faydalı olur.

Daha sonra polarimetre tüpü 2-3 kez çevirmesi ölçülecek tartarik asit çözeltisi ile yıkanır ve sonra bu çözelti ile doldurulur. En az üç kez çevirme açısı okunur ve bunların ortalaması alınır. Herbir tartarik asit çözelti için bu işlemler tekrar edilerek çevirme açıları okunur.

Sonuç

Eşitlik (1) ve (4) kullanılarak herbir tartarik asit çözeltisinin spesifik ve moleküler çevirmeleri; okunan optik çevirmelerden (çevirme açılarından) hesaplanır. Daha sonra, tartarik asit çözeltilerinin herbiri için yüzde konsantrasyona karşı çevirme açıları grafiğe geçirilir ve yüzde konsantrasyonu bilinmeyen (X) tartarik asit çözeltisinin yüzde konsantrasyonu hesaplanır.