

29500

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN POTANSİYOMETRİK  
İNCELENMESİ

YASEMİN BAKIRCIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

PROF. DR. BEDRİ DOĞAN EMİR

EDİRNE-1993

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİ POTANSİYOMETRİK  
İNCELENMESİ**

**Yasemin BAKIRCIOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman :  
Prof. Dr. Bedri Doğan EMİR**

**EDİRNE - 1993**

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YASEMİN BAKIRCIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ...7.../...9.../1995. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

(İmza)  
Prof. Dr.  
Bedri Doğan EMİR  
Danışman

(İmza)  
Prof. Dr.  
Servet EKMEKÇİ

(İmza)  
Yrd. Doç. Dr.  
Ayten SAĞIROĞLU

Servet Ekmeççi

Ayten Sağiroğlu

Prof. Dr. Gengiz KURTONUR  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

### 1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler ve Tezin Kapsamı 1

### 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Asit ve Baz Kavramlarının Gelişimi 3

2.2. Asit ve Baz Olaylarının Termodinamik İncelenmesi 5

2.2.1. Reversibl Hücre ve Potansiyel 5

2.2.2. Kimyasal Potansiyel ve Aktivite 6

2.2.3. Standart Hal 8

2.2.4. Aktivite Katsayıları 9

2.2.5. E.M.K. Ölçümlerinin Değerlendirilmesi 11

2.2.6. pH Skalası 13

2.2.7. Hidrojen İyonu Aktivitesi 15

2.2.8. Sıvı-Sıvı Temas Potansiyeli 17

2.3. pH Standartları 18

2.3.1. NBS Standartları 18

2.4. Sudan Başka Çözücülerde Asit Baz Dengeleri 22

2.4.1. Bom Elektrostatik Teorisi 22

2.4.2. Ortam Etkisi 24

2.4.3. Su-Alkol Karışım Sistemleri İçin Standart pH Skalası 27

2.5. Titrasyonda Kullanılan Metodlar 31

2.5.1. Potansiyometrik Metodlar 31

2.5.2. Spektrofotometrik Metodlar 32

2.5.3. Konduktometrik Metodlar 33

2.5.4. Türev Yöntemi 33

2.5.5. Nükleer Manyetik Rezonans (N.M.R.) 34

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar 35

3.1.1. Elektrotlar ve Kalibrasyonu 35

3.1.2. pH/mV Metre 35

3.1.3. Büret 35

3.1.4. X-Y Kaydedicisi 35

3.1.5. Termostatlı Titrasyon Kabı 35

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 36

3.3. Deneysel Sistemi 36

3.3.1. Deneysel Kullanılan Hücre 36

3.3.2. Elektrotların Kalibrasyonu 38

4. DENEYLERİN YAPILMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	
4.1. Deneyin Yapılması ve Değerlendirilmesi	41
4.2. Deney Sonuçları	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	
5.1. Genel Sonuçlar	48
6. EKLER	
EK-1	49
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
EK-2	50
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
EK-3	51
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 metanol % 50 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
EK-4	52
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
EK-5	53
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımında- ki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki E (mV) ve pH değerleri	
EK-6	54
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışı- mındaki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışı- mındaki E (mV) ve pH değerleri	
EK-7	55
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışı- mındaki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışı- mındaki E (mV) ve pH değerleri	

EK-8	56
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol % 50 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri	
EK-9	57
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri	
EK-10	58
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki E (mV) ve pH değerleri	
EK-11	59
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-12	60
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
EK-13	61
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
EK-14	62
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-15	63
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki ikinci türev grafiği	

2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımında- ki titrasyon eğrisi	
EK-16	64
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımında- ki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımında- ki ikinci türev grafiği	
EK-17	65
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımında- ki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımında- ki birinci türev grafiği	
EK-18	66
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımında- ki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımında- ki titrasyon eğrisi	
EK-19	67
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımında- ki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımında- ki ikinci türev grafiği	
EK-20	68
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımında- ki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımında- ki birinci türev grafiği	
EK-21	69
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımında- ki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımında- ki titrasyon eğrisi	
EK-22	70
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımında- ki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımında- ki ikinci türev grafiği	

EK-23	71
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki birinci türev grafiği	
EK-24	72
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki ikinci türev grafiği	
EK-25	73
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-26	74
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
EK-27	75
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
EK-28	76
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-29	77
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
EK-30	78
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki ikinci türev grafiği	



EK-31	79
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol% 40 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-32	80
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
EK-33	81
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol% 30 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
EK-34	82
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol% 20 su karışımındaki birinci türev grafiği	
EK-35	83
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
EK-36	84
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol% 10 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
EK-37	85
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki titrasyon eğrisi	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki birinci türev grafiği	

<b>EK-38</b>	<b>86</b>
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki ikinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol % 50 su karışımındaki titrasyon eğrisi	
<b>EK-39</b>	<b>87</b>
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol% 50 su karışımındaki birinci türev grafiği	
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol % 50 su karışımındaki ikinci türev grafiği	
<b>EK-40</b>	<b>88</b>
2,5-Dimetilbenzoik asidin % 50 metanol % 50 su karışımına interpolasyon yöntemiyle uydurulan eğrinin grafiği	
<b>EK-41</b>	<b>89</b>
2,5-Dimetilbenzoik asidin su-metanol, su-izopropil alkol karışımındaki pKa değerleri	
<b>7. KAYNAKLAR</b>	<b>90</b>
<b>8. TEŞEKKÜR</b>	<b>93</b>
<b>9. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>94</b>

## ÖZET

Zayıf asitlerin titrasyonları ile analitik tayinleri, bilimsel ve endüstriyel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Zayıf asitlerin, sulu çözeltilerle doğrudan titrasyonu son noktaların belirsizliği dolayısıyla endüstriyel açıdan çok önemli olan bu maddelerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, maddelerin sudan daha az polar çözücüler içinde çözünmeleri ile yapılabilmektedir.

Bu çalışmada ikili karışımlarda çözülmüş zayıf asitlerin potansiyometrik metodla titrasyonları için sayısal bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem ile titrasyon sonuçlarından pKa değerlerinin belirlenmesi bilgisayar yardımı ile yapılmıştır. Bu yöntem ileride tam sayısal hale getirilmesi ile titrasyon sonuçlarından şahıs hataları tamamen elimine edilmiş olacaktır.

DeneySEL çalışmalarda 2,5-Dimetilbenzoik asit kullanılmıştır. Bu maddenin çeşitli ortamlarda metanol-su karışımlarında ve izopropanol-su karışımlarında pKa değerleri ölçülmüş ve bu değerler saf sulu çözeltiler için ekstrapole edilerek tahmin edilmiştir.

Ekstrapolasyon için Kirkwood-Westhermer kuralından pKa değerlerinin çözücülerin efektif dielektrik sabitinin resiprokola göre lineer değişmesi özelliğinden yararlanılmıştır. Bu eğrilerin yarı yarıya su çözücü karışımlarına kadar lineer pKa / (1/D) değişimi verdiği gözlenmiştir.

İleride, bu çalışmaların hem tam sayısal hale getirilip, hem çeşitli substitüentli zayıf asitler için substitüasyon ve proton ilişkilerinin incelenmesi hemde çözücü sistemlerinin ikiden üçlü ve dörtlü sistemlere geliştirilmesi düşünülmektedir.

## SUMMARY

Analytical determination of the weak acids is of prime importance for science and industry. Direct determination of these acids with strong bases is not feasible in aqueous solutions, due to the uncertainty of their end point. This determinations which are very important for industrial applications, are only possible in solutions in solvents which are less polar than water.

In this work we developed, a digital method for the evaluation of the potentiometric titration data of the weak acids with strong bases. With this method, the determination of pKa values from titration data is made with the aid of computers. The complete digitalisation of this method may lead to a system which the personal errors will be completely eliminated from evaluation process.

In practical work, 2, 5 - dimethyl benzoic acid is used for the generation of the titration data in water-methanol and water-isopropanol mixtures. The pKa values, determined are extrapolated to estimate pKa values in the pure water.

Kirkwood-Westheimer theory is used for the extra-polation of the pKa value. In this theory, a linear relationships of pKa versus the reciprocal of the effective dielectric constant of the solution is envisaged. Practical results have shown, a linear dependence up to half an half ratio by volume of the water and organic solvent as the results obtained by similar studies.

In the future work, it is devised to raise a complete digital evaluation system for ON-LINE evaluation of the potentiometric data, together with the investigation of the relation of proton lability with the substitution geometry and the nature of substituents. Also, the systems with more than a two solvents will also be investigated.

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Genel Bilgiler ve Tezin Kapsamı

Maddelerin dissosiasyonu, madde özelliği üzerinde bilgi sağlayabilen önemli bir özelliktir. Bu özellik, analitik kimyada, asit ve baz özelliği olan maddelerin tayini için temel bir önem taşımaktadır.

Bu çalışmada 2,5-Dimetilbenzoik asidin metanol-su ve izopropanol-su sisteminde dissosiasyonu incelenecek, ortam değişimine göre dissosiasyonun etkilenmesi incelenmiş ve zayıf asitlerin analitik tayininde hidroorganik çözücü karışımların uygulanmasında bir katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

Sulu ortamda birçok maddenin asitlik bazlık sabitleri bilinmesine rağmen, çözücü karışımlarında ve susuz ortamda bilinmemektedir. Maddelerin çözücü karışımlarında ve susuz ortamda asitlik ve bazlık sabitlerinin bilinmesinde bilimsel ve teknik bakımdan büyük yarar vardır. Ayrıca birçok madde suda az çözüldüğünden veya hiç çözünmediğinden bu maddelerin özellikleri hakkında çok az şeyler bilinmektedir. Böyle maddeleri çözücü karışımı veya susuz çözücülerde çözerek titrasyonları mümkündür.

Asit baz olaylarında suyun iyi bir çözücü olması, dielektrik sabitinin büyüklüğü, bol ve ucuz oluşu ve canlılar için tehlikesiz bir çözücü olması sulu ortam titrasyonlarının ön planda yer almasına sebep olur. Fakat birçok maddenin su da az çözünmesi veya hiç çözünmediği durumda, su ile reaksiyon verdiği durumda, suyun amfoter özelliği nedeniyle asit ve bazların kuvvetlerini belirli aralıklarla sınırladığından ve farklı iki asit veya baz grubu aynı molekül üzerinde iken sulu ortamda birbirinden bağımsız titre edilemediğinde çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonları tercih edilir.

Çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonlarında çok daha geniş pH aralığında çalışmalar mümkün olduğundan sulu ortamda tek tek tayinleri mümkün olmayan asit ve bazların karışımlarının tayinleri mümkündür.

Çözücü karışımları veya susuz ortam titrasyonları organik kimya, petrol kimyası, eczacılık alanlarında ve ilaç endüstrisinde aktif madde tayininde uygulamaya başlanmıştır.

Bu bilgiler ışığında suda çok az çözünen 2,5-dimetilbenzoik asidin su çözücü karışımları içinde asitlik bazlık özelliklerini aydınlatmak amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada potansiyometrik titrasyon yöntemiyle suda çözünmeyen veya az çözünen maddelerin su çözücü karışımları içinde asitlik bazlık sabitlerini tayin etmek için su çözücü karışımları kullanarak değişik değerlerde dielektrik sabitine sahip çözücü elde etmek, çözünün asitlik bazlık kuvvetini modifiye etmek, değişik hidrojen bağı oluşturma yeteneğinde çözücü elde edilerek uygun titrasyon ortamı geliştirmek ve maddelerin asitlik bazlık sabitlerine çözücü etkisini görebilmek amacıyla yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

### 2.1. Asit ve Baz Kavramlarının Gelişimi

Tarihsel olarak bazı maddelerin ekşi tad vermesinden, belirli özellikleri olduğu düşünülmekteydi. Bu konuda ilk sistematik bilgiler ancak 19'cu asrın sonunda Arrhenius tarafından elektrolitik ile dissosiasyan teorisi olarak toplanmıştır. Arrhenius (1887). Arrhenius teorisi sadece maddelerin dissosiasyonunu göz önüne aldığından ve ortamdaki çözücünün etkisini belirtmediğinden yeterli bir teori olamamıştır. Bu konuda Bronsted ve Lowry, proton transferi düşüncesini geliştirerek daha geniş bir teori oluşturmuştur Bronsted (1923). En nihayet yine aynı tarihte G.N. Lewis, asit ve bazların elektron çifti transferi teorisini geliştirerek, bu konuda en geniş temelleri oluşturmuştur Lewis (1923).

Asit ve bazların genel teorilerinin bu kadar geç oluşturabilmesi ancak maddelerin atom yapısı hakkında yeterli bilgilerin oluşturulabilmesiyle gerçekleşebilmiştir. Günümüzde, pratik açıdan daha çok Bronsted ve Lowry teorisi göz önüne alınarak uygulamalar yapılmaktadır.

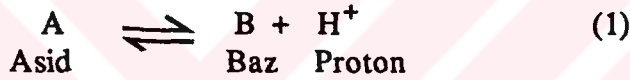
**Arrhenius Teorisi :** Çözeltinin asitliği hidrojen iyonları ile bazlığını da hidroksil iyonları varlığı ile açıklar. Nötralleşmeyi de su ve tuz oluşumu şeklinde tanımlar. İyonlaşma derecesi de elektrolitik iletkenlikle açıklandığında asit ve baz kuvveti elektrolitik iletkenlikle ölçülmektedir.

Bu görüş, bu nedenle asit ve bazların iyonlaşma teorisi olarakta tanımlanır. Ancak bazı maddeler örneğin; Kalay (IV) klorür çözeltileri kayda değer miktarda hidrojen iyonu içerdikleri halde bazlarla organik çözücülerde titrasyonu mümkündür. Dolayısıyla iyonlaşma bir madde için asitlik ve bazlık karakterinin her zaman bir ölçüsü değildir.

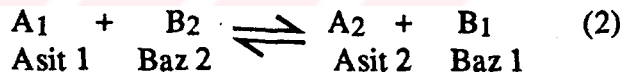
Hantzsch (1923), perklorik asit, HCl asit, nitrik asit gibi kuvvetli asitlerin sudaki kuvvetleri aynı fakat eter, kloroform gibi organik çözücülerde asitlik kuvvetinin farklı olduğunu bulmuşlardır. Asitlik ve bazlık özelliklerine çözücünün etkisini ilk defa ortaya atmıştır.

**Bronsted ve Lowry Teorisi :** Asit baz reaksiyonlarında çözücünün rolünü açıklamak üzere bu teoriyi geliştirmişlerdir Bronsted ve Lowry (1923).

Proton verebilen maddeleri asit, proton alabilen maddeleri baz olarak tanımlamışlardır. Bu reaksiyonlar asit, baz ve proton kombinasyonundan oluşmaktadır.



Bronsted ve Lowry'nın ortak düşüncesi ise (1) eşitliğinde verildiği gibi asitler kendiliğinden ayrılmayıp onun yerine (2 eşitliği) gereğince konjuge çiftiyle etkinleşerek proton vermesidir.



A<sub>1</sub> asidi ne kadar kuvvetli, A<sub>2</sub> asidi zayıfsa, (2) eşitliğindeki reaksiyon o ölçüde sağa kayar.

Kuvvetli asit protonu kolaylıkla verirken, kuvvetli bazda protonu zayıf baza göre daha kuvvetli bağlar.

Bronsted ve Lowry bu durumda asidik ve bazik karakterliğini, çözeltilinin asidik veya bazik karakteri yerine, molekülün asidik veya bazik karakterleri ile ortaya koymuştur. Asitlik ve bazlığı birbirine bağlamış ve çözücülerini de sınıflandırmışlardır Bronsted ve Lowry (1923).



**Lewis Teorisi** : 1923 yılında G.N. Lewis asit ve bazların elektronik teorisini ortaya atmıştır. Buna göre elektron çifti veribilen maddelere baz, elektron çifti alıp koordine kovalent bağ oluşturursa asit olarak tanımlanmıştır.

Nötralleşmede asit ve bazın koordine kovalent bağ oluşturmak üzere biraraya gelmesidir. İyonlaşma ise olmayabilir Lewis (1923).

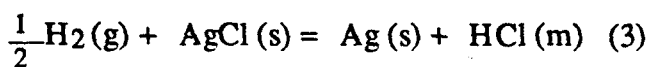
## 2.2. ASİT VE BAZ OLAYLARININ TERMODİNAMİK İNCELENMESİ

### 2.2.1. Reversibl Hücre ve Potansiyel

Bir galvanik hücreden akım geçtiği zaman, oksidasyon-redüksiyon işlemleri, hücre reaksiyonu olur ve kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşür. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları iki-yarım reaksiyonun toplamıdır. Elektrodlar her yarım reaksiyonda, reaksiyonun oluşması için elektron geçişini sağlarlar. Elektron geçişi sağlandığı zaman bir elektrotta yükseltgenme (oksidasyon), diğer elektrotta da indirgenme (redüksiyon) olayı gerçekleşir. Yükseltgenmenin olduğu elektrod anod, indirgenmenin olduğu elektrod ise katottur.

Her iki elektrod potansiyelleri, akımın geçiş yönünü belirler. Potansiyel farkı veya elektromotor kuvveti (e.m.k) reaksiyonun yürüyebilme kuvvetidir. Eğer dış e.m.k artarsa, az miktarda akım geçer ve reaksiyon azalır. Bunun tersine uygulanan e.m.k düştüğü zaman, akım ters yönde oluşur ve kimyasal reaksiyon tersine döner.

İki reversibl elektrod arasındaki potansiyel farkını ölçmek için hücrede meydana gelen itici kuvvet ve reaksiyonun Gibbs enerjisindeki değişimin bilinmesi gerekir. Aşağıdaki reaksiyonu göz önünde bulunduralım;



Denklemden g gaz fazını, s katı fazını, m ise HCl'in molalitesini (mol/kg çözücü) ifade eder.

Bu bir oksidasyon-redüksiyon reaksiyonudur. Reaksiyon oda sıcaklığında, hidrojen basıncı 1 atm ve HCl asit çözeltisinin molalitesi 9 molaldan küçük olduğunda soldan sağa doğru yürür.

Hidrojen atomları oksitlendiğinde ve gümüş klorür redüklediğinde, hücre reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır.



Reversibl elektromotor kuvveti, E, elektrik yük miktarı ile çarpılırsa, Gibbs serbest enerjideki değişim  $-\Delta G$ ,

$$-\Delta G = nFE \quad (5)$$

F Faraday sabiti ve n tamsayıdır.

### 2.2.2. Kimyasal Potansiyel ve Aktivite

Denklem (5) bir galvanik hücrenin elektromotor kuvveti ile Gibbs serbest enerji değişimi arasındaki ilişkiyi ifade eder. Hem Gibbs serbest enerji değişimi hem de e.m.k. hücre reaksiyonu oluşumunun ölçüleridir. Aşağıdaki hücre reaksiyonu, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin konsantrasyon ve aktivite üzerine e.m.k. değişiminin etkisini incelemek için yazılmıştır Robinson ve Stokes (1970).

$$iI + jJ + \dots = uU + vV + \dots \quad (6)$$

Denklem (6)'da sistemin Gibbs enerjisi sıcaklık T, basınç P ve sistemin her bir bileşiminin mol sayıları  $n_i, n_j, n_u, n_v, \dots$ , fonksiyonları ile ifade edilir. Sistemdeki bu değişkenlerde küçük değişimler olduğu zaman, serbest enerjideki değişim,

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_x dn_x \quad (7)$$

S ve V sistemin entropisi ve hacmidir.  $\mu_x$  kısmi molar serbest enerji veya x'in kimyasal potansiyelidir. Sıcaklık, basınç ve madde miktarı sabit kaldığı zaman, serbest enerjideki değişim,

$$\mu_x = \left( \frac{\delta G}{\delta n_x} \right)_{T,P,n} \quad (8)$$

Sistem ideal olmadığı zaman kimyasal potansiyel ifade edilirken, konsantrasyon yerine aktivite a yazılır.

$$\mu_x - \mu_x^\circ = RT \ln a_x \quad (9)$$

R gaz sabitidir. Standart halde  $\mu_x - \mu_x^\circ$  sıfırdır ve  $a_x$  birdir. Reaksiyon (6)'da sabit sıcaklıkta ve basınçta i mol I'nın ve j mol J'nın, u mol U'ya ve v mol V'ye dönüştüğü düşünülürse, serbest enerjideki değişim (ürünlerin ve girenlerin kimyasal potansiyeli sabit) denklem (7) ve (8)'den,

$$\begin{aligned} \Delta G &= u \mu_u + v \mu_v + \dots - i \mu_i - j \mu_j - \dots \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_u^u a_v^v \dots}{a_i^i a_j^j \dots} \end{aligned} \quad (10)$$

Bütün maddeler standart haldeyken serbest enerjideki değişim,

$$\Delta G^\circ = u \mu_u^\circ + v \mu_v^\circ + \dots - i \mu_i^\circ - j \mu_j^\circ - \dots \quad (11)$$

Denklem (10)'dan iki, önemli sonuç çıkar. Birincisi denklem (6)'daki galvanik bir hücrenin reversibl e.m.k. ve reaksiyona girenlerin ve ürünlerin aktiveleri arasındaki ilişkidir. Bu ilişki denklem (5) ve (11) birleştirilmesiyle,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_u^u a_v^v \dots}{a_i^i a_j^j \dots} \quad (12)$$

İkinci sonuç kimyasal denge şartıdır. Denge durumunun birinci özelliği sabit sıcaklık ve basınçta  $\Delta G=0$  Böylece denklem (10)'dan,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_u^u a_v^{v,\dots}}{a_l^i a_j^{j,\dots}} \right)_{\text{denge}} = -RT \ln K \quad (13)$$

K reaksiyonun denge sabitidir. Bütün bu denklemlerden denge durumu için standart potansiyel  $E^\circ$ ,

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (14)$$

Dengeye ulaşıldığında  $E$ 'nin e.m.k. sıfırdır.

Sabit sıcaklıkta bir hücre reaksiyonu için Gibbs serbest enerjideki değişim, entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) ile ifade edilir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

$$\left( \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right)_P = -\Delta S \quad (16)$$

Denklem (15) ve (16) birleştirilmesi ve denklem (5)'den Gibbs-Helmholtz denklemi elde edilir.

$$\Delta H = -nF \left[ E - T \left( \frac{\delta E}{\delta T} \right)_P \right] \quad (17)$$

Bu denklemle hücre reaksiyonu için entalpi değişimi açıklanabilir.

### 2.2.3. Standart Hal

Basıncı 1 atmosferden büyük olmayan hücre ölçümleri için aşağıdaki standart haller uygulanır. Gazlar için herhangi bir sıcaklıkta aktivite, gaz bileşiğinin kısmi basıncına eşittir. Atmosferik basınçta saf katı ve saf

sıvılar için aktivite bütün sıcaklıklarda birdir. Sıvı çözeltiler için standart hal, genelde  $a/m=1$  ( $m=0$  olduğu zaman). Aktivite sonsuz seyreltiklerdeki durumlar için sabit değildir, sıcaklık ve basınçla değişir. Robinson ve Stokes (1923).

#### 2.2.4. Aktivite Katsayıları

Sulu çözeltiler için standart hallerde maddelerin aktiviteleri (maddeler elektrolitik olduğu sürece) molalitelerine eşit değildir.

Bir  $i$  maddesinin aktivitesinin molalitesine oranı aktivite katsayısıdır.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (18)$$

Standart hallerde  $a_i/c_i$  veya  $a_i/x_i$  oranı aktivite katsayısıdır. Bu durumda  $c_i$  veya  $x_i$  konsantrasyon veya mol fraksiyonu sıfırdır.

$$\gamma_i = a_i/c_i \quad (19)$$

$$f_i = a_i/x_i \quad (20)$$

Denklem (18) sadece iyonlara uygulanır. Pozitif iyonlar için,  $\gamma_+ = a_+ / m_+$  ve negatif iyonlar için  $\gamma_- = a_- / m_-$  dir. Bununla beraber tek iyonlar için aktivite katsayısı termodinamik olarak tarif edilemez ve ölçülemez. Sadece iyonlar çarpımının aktivite katsayıları belirlenebilir.

Termodinamik çalışmalardan elektrolitik çözeltiler için iyonların birleşmesinden ortalama aktivite katsayısı elde edilir. Eğer elektrolit (molaliti  $m$ , aktivite  $a$ ) toplam  $v$  iyonlarına dissosiyeye olursa, ( $v^+$  pozitif iyonlar ve  $v^-$  negatif iyonlar) ortalama iyonik aktivite  $a_{\pm}$ ,

$$a_{\pm} = (a_+^{v^+} a_-^{v^-})^{1/v} = a^{1/v} \quad (21)$$

Ortalama iyonik molaliti  $m_{\pm}$ ,

$$m_{\pm} = m (v_+^{v^+} v_-^{v^-})^{1/v} = a^{1/v} \quad (22)$$

Ortalama iyonik aktivite katsayısı,

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v} \quad (23)$$

İyonik aktivite katsayısı tek iyonlar için ölçülememesi rağmen, teorik olarak hesaplanabilir.

Verilen bir sıcaklıkta sulu çözeltilerin düşük konsantrasyonları için iyonların aktivite katsayıları, iyonlar arasındaki uzaklık ve iyonlar tarafından kazanılan yüklerle değişir. Bu faktörler birleşerek iyonik kuvvet tarif edilir.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (24)$$

$m_i$  iyonik maddenin molalitesi ve  $z_i$ 'de yüküdür.

İyonik bir  $i$  maddesinin aktivite katsayısı  $\gamma_i$ , elektrostatik ve statik teorileri ile Debye ve Hückel (1923), tarafından aşağıdaki denklemlerle tarif edilmiştir.

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} \quad (25)$$

Bu denklemde  $z_i$  iyonların değerliği,  $\rho$ 'da  $Ba^{\circ}$  dır.  $a^{\circ}$  iyonların "iyon büyüklük parametresi" veya "en yakın uzaklıktır". Debye ve Hückel kuralı denklem (25)'de  $\rho = 0$  konularak elde edilir. A ve B değerleri sıcaklık ve çözücünün dielektrik sabitiyle değişir. I, A ve B değerleri hem konsantrasyon hem de molalite birimi olarak ifade edilebilir.  $0^{\circ}$ 'den  $100^{\circ}C$  kadar Debye-Hückel sabitleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1 : 0°C'den 100°C kadar Debye-Hückel Teori Sabitleri

t °C	Çözücünün birim hacmi		Çözücünün birim ağırlığı	
	A	B	A	B
0	0.4918	0.3248	0.4918	0.3248
5	0.4952	0.3256	0.4952	0.3256
10	0.4989	0.3264	0.4988	0.3264
15	0.5028	0.3273	0.5026	0.3272
20	0.5070	0.3282	0.5066	0.3279
25	0.5115	0.3291	0.5108	0.3286
30	0.5161	0.3301	0.5150	0.3294
35	0.5211	0.3312	0.5196	0.3302
38	0.5242	0.3318	0.5224	0.3306
40	0.5262	0.3323	0.5242	0.3310
45	0.5317	0.3334	0.5291	0.3318
50	0.5373	0.3346	0.5341	0.3326
55	0.5432	0.3358	0.5393	0.3334
60	0.5494	0.3371	0.5448	0.3343
65	0.5558	0.3384	0.5504	0.3351
70	0.5625	0.3397	0.5562	0.3359
75	0.5695	0.3411	0.5623	0.3368
80	0.5767	0.3426	0.5685	0.3377
85	0.5842	0.3440	0.5750	0.3386
90	0.5920	0.3456	0.5817	0.3396
95	0.6001	0.3741	0.5886	0.3404
100	0.6086	0.3488	0.5958	0.3415

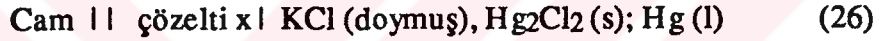
### 2.2.5. E.M.K. Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Galvanik bir hücre yazılımı için aşağıdaki maddelerin uygulanması gerekir.

1. Metal elektrod noktalı virgül (;) ile gösterilir.
2. Aynı çözelti içinde iki veya daha fazla katı virgül (,) ile ayrılır.

3. Sıvı-sıvı sınırı dikey çizgi (I) ile gösterilir.
4. Cam elektrod çift dikey çizgi (II) ile yazılır.
5. Bileşiklerin katı, sıvı ve gaz fiziksel durumları s, l ve g sembolleriyle gösterilir.
6. Elektrotları birbirine bağlayan teller (örneğin bakır teli) pil şeması gösterilirken yazılmaz.

Bir pH belirlenmesi için cam ve doymuş kalomel elektrottan oluşan hücre aşağıdaki şekilde yazılır.



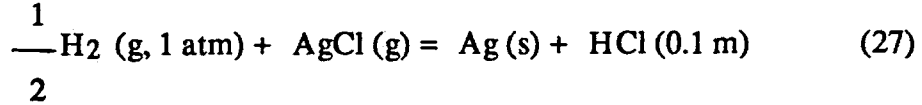
Virgül, potasyum klorürün ve kalomelin sıvı fazda olduğunu gösterir.

E.m.k. işareti potansiyel farkının büyüklüğünü gösterir. Aşağıdaki maddeler bir hücre reaksiyonun e.m.k. işaretini açıklıyor.

1. Eğer soldaki elektrod negatif, ve sağdaki elektrod pozitif işaretli ise, e.m.k. pozitif işaretlidir. Tam tersi bir durumda ise e.m.k. negatif işaretlidir.
2. Hücre reaksiyonlarında genelde oksidasyon soldaki elektrotta, redüksiyon ise sağdaki elektrotta olur. Böylece reaksiyon soldan sağa doğru olur ve e.m.k. işareti pozitifdir. Tam tersi durumda ise reaksiyon reversibl yönde olur ve e.m.k. işareti negatifdir.
3. Hücre reaksiyonu için serbest enerjideki değişim  $\Delta G = -nFE$ 'dir. Bu durumda e.m.k. işareti l'de belirtildiği gibidir.



Bu kurallar kısmi hidrojen basıncı 1 atm ve hidroklorik asidin molalitesi 0.1 olduğunda hücre (4)'de uygulanırsa, platinum elektrod negatif ve elektrotlar arasındaki potansiyel farkın 25°C 0.3523 V olduğu gözlenmiştir. E + 0.3523 voltur. Hücre reaksiyonu,



soldan sağa doğru yürüdüğünde e.m.k. işaret, pozitif ve bu reaksiyon için serbest enerji değişiminin negatif olduğu gözlenmiştir.

$$\Delta G = -nFE = -1.96.487 \times 0.3523 = -34.000 \text{ Joules}$$

Tek yarım hücrelerin, yarım hücre potansiyeli, hücrelerin toplam potansiyeline eşittir. Stockholm (1953), standart hidrojen elektrodun sol tarafa yerleştirilmesiyle, elektrod potansiyelin (Ee) işaretini belirlenmiştir. Gümüş-gümüş klorür elektrodu,



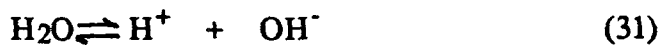
$$E_e = E_e^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{oksi}}} = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} \quad (29)$$

$E_e^0$  hücrenin standart potansiyelidir. Hücrenin e.m.k. sol elektrodun, elektrod potansiyelinin sağdaki elektrod potansiyelinden çıkarılmasıyla elde edilir.

$$E = E_e (\text{sağ}) - E_e (\text{sol}) \quad (30)$$

#### 2.2.6. PH skalası

Sulu ortamda hidrojen ve hidroksil iyonları konsantrasyonları arasındaki ilişki,



Eğer bu konsantrasyonlar çok küçükse, suyun aktivitesi pratik olarak birdir. Denge sabiti de aşağıdaki şekilde formüle edilebilir. Ricci (1952).

$$K_{su} = m_H m_{OH} \gamma_H \gamma_{OH} \quad (32)$$

Burada  $m$  suyun molalitesi ve  $K_{su}$  suyun termodinamik dissosiasyon sabitidir.

Saf suyun dissosiasyonu oldukça küçüktür ve aktivite katsayıları, katılar bulunmadığı takdirde birdir.  $25^\circ\text{C}$   $K_{su}$  değeri Harned ve Robinson (1940), tarafından  $1.008 \times 10^{-14}$  olarak bulunmuştur.

$$m_H = m_{OH} = \sqrt{K_{su}} = 1.004 \times 10^{-7} \quad (33)$$

$$\text{pH} = -\log m_H \quad (34)$$

Hidrojen ve hidroksil iyonları konsantrasyonları birbirine eşit olduğunda pH 7'dir. Ayrıca  $K_{su}$  sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Sorensen Skalası :

Sorensen'in pH değeri ölçümleri için seçtiği hücre,

Pt; H<sub>2</sub>, çözelti X | Tuz köprüsü | 0.1 M kalomel elektrod (35)

Dikey çizgiler sıvı-sıvı sınırlarını gösterir.

Sorensen pH skalasını ilk defa tarif ettiğinde elektrotların özellikleri ve e.m.k. arasındaki ilişki ve galvanik hücrenin kimyasal reaksiyonu daha önceden Arrhenius ve Nerst tarafından formüle edilmiştir.

Denklem (35)'deki iki hücre arasındaki e.m.k farkı,  $E_1 - E_2$ , birinci çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonu  $(CH)_1$  ve ikinci çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonu  $(CH)_2$  kullanarak aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(CH)_2}{(CH)_1} \quad (36)$$

Eğer ikinci çözeltildeki hidrojen iyonu sabitse, standart potansiyel  $E^{o1}$ ,

$$E_1 = E^{o1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(CH)_1} = E^{o1} + \frac{RT \ln 10}{F} P_{CH} \quad (37)$$

Bu denklemle hidrojen iyonu konsantrasyonu bilinen bir çözeltilin  $E^{o1}$  değeri bulunabilir.

Standart haller için Sorensen çözelti olarak hidroklorik asit ve hidroklorik asit sodyum klorür karışımını seçmiştir. O bu çözeltiler için hidrojen iyonu konsantrasyonu,

$$(CH)_1 = \alpha_1 C_1 \quad (38)$$

şeklinde ifade eder. Bu ifade de,  $C_1$  hidroklorik asidin konsantrasyonu ve  $\alpha_1$  de asit dissosiasyon derecesidir.

### 2.2.7. Hidrojen İyonu Aktivitesi

Galvanik hücrelerin e.m.k., konsantrasyondan çok aktiviteyi değiştirdiği görülmüştür. Bu yüzden Sorensen ve Linderstrom-Lang (1924) yeni bir pH birimi  $p_{aH}$  formüle etmişlerdir.

$$p_{aH} = -\log a_H = -\log m_H \gamma_H \quad (39)$$

Denklemdaki  $a_H$  hidrojen iyonu aktivitesidir ve  $y_{HCl}$  veya  $\gamma_{HCl}$  olarak ifade edilir. Burada  $y$  ve  $\gamma$  aktivite katsayılarıdır.

Guggenheim (1930) ve Hitchcock (1936) asitlik skalasını  $p(a_H \gamma_{Cl})$  aşağıdaki şekilde tarif ederler

$$p(a_H \gamma_{Cl}) \equiv -\log(m_H \gamma_{HCl}) \quad (40)$$

$p(a_H \gamma_{Cl})$  benzemeyerek, bu miktar bütün iyonik birimlerde fiziksel olarak tarif edilir.  $p(a_H \gamma_{Cl})$  sıvı temas potansiyeli olmayan ve hidrojen klorür iyonlarına reversibl elektrotlarla hesaplanabilir. Bu tip hücreye örnek olarak,



verilebilir.  $p(a_H \gamma_{Cl})$  hücrenin e.m.k ve  $E^\circ$ 'den hesaplanabilir.

$$p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{F(E - E^\circ)}{RT \ln 10} + \log m_{Cl} \quad (42)$$

Diğer bir asitlik skalası da  $p(a_H \gamma_A)$ ,  $p(a_H \gamma_{Cl})$  benzerdir. Bunlara benzer asitlik skalaları hücrelerin e.m.k. ölçümlerinden ve (41)'deki hücreye benzer hücrelerden belirlenebilir.

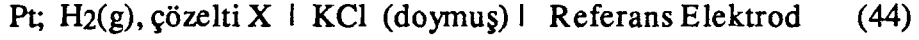
Bir zayıf asit HA dissosiasyonu için denklem (40) ile kütle kanunu birleştirilirse,

$$p(a_H \gamma_{Cl}) = -\log K - \log \frac{m_{HA}}{m_A} - \log \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl}}{\gamma_A} \quad (43)$$

$K$ , HA asidinin termodinamik dissosiasyon sabitidir. HA monobazik asit olduğundan aktivite katsayısı terimi küçülür. Bundan sonra gelen oran birimsizdir ve  $p(a_H \gamma_{Cl})$  aşağı yukarı  $-\log K$  ya bütün konsantrasyonlarda eşit olur.

### 2.2.8. Sıvı-Sıvı Temas Potansiyeli

Pratik pH ölçümleri aşağıdaki hücrenin e.m.k. ölçümlerinden bulunabilir.



En çok kullanılan referans elektrotlar 0.1 M, 1 M, 3.5 M veya potasyum klorür çözeltisi içinde doyurulmuş kalomel elektrod ve gümüş-gümüş klorür elektrotlarıdır.

Bir X çözeltisinin hidrojen iyonu aktivitesi  $a_{\text{H}}$  ve e.m.k. E arasındaki ilişki,

$$p_{\text{aH}} = -\log a_{\text{H}} = \frac{[-(E^{0i} + E_j)] F}{RT \ln 10} \quad (45)$$

şeklinde ifade edilir. Bununla birlikte bu tür pH ölçümleri cam elektrod için pratik değildir.

Hücre (44)'den akım geçtiği zaman kimyasal bir reaksiyon olur. Hidrojen ve klorür iyonları eşit miktarda oluşur, fakat oluşan iyonlar aynı ortamda değildirler. Bu nedenle hücre (44) e.m.k ölçümlerinden  $E^{0i} - E^j$  tarif etmenin avantajı vardır. Çünkü hidrojen aktivitesini bulmak için hücre sıvı-sıvı temas potansiyeli olmadan kullanılmıştır. Eğer referans kalomel elektrottaki klorür iyonları aktivitesi sabitse,  $E^{0i} - E^0$  bağlı olarak aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$E^{0i} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} \quad (46)$$

## 2.3. PH STANDARTLARI

### 2.3.1. NBS Standartları

pH deneysel olarak pH metreyle ölçülür. Fakat ölçülen pH değerleri gerçek pH değildir. Bu nedenle pH standartları kullanılır. pH'in genel denklemi,

$$\text{pH (s)} = -\log a_{\text{H}} = -\log m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \quad (47)$$

$a_{\text{H}}$  hidrojen iyonu aktivitesi ve  $\gamma_{\text{H}}$  aktivite katsayısıdır. Tek başına aktivite ve aktivite katsayısı bulunamamasına rağmen bu değerler teorik olarak hesaplanmıştır.

Pratik olarak pH bilinmeyen bir çözeltinin pH indikatörler yardımı ile, elektrometrik pH metreyle belirlenir. Fakat bu elektrometrik proses, gerçek pH belirlemesi değildir. Standart çözeltiler kullanılarak gerçek pH değerleri bulunabilir. Eğer standart çözeltiler içinde referans potansiyeli ve sıvı-sıvı temas potansiyeli sabitse,

$$\text{pH} = \text{pH (s)} + \frac{(E_x - E_s) F}{RT \ln 10} \quad (48)$$

pH (s) tampon standartlarıdır. Bir veya birden fazla tampon seçerek e.m.k değişimlerinden pH bulunabilir.

Bazı tamponların pH (s) değerleri 0°C'den 95°C kadar aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Bu tamponlar (Tablo 2.3)'te verilmiştir. Bates (1962), (1969).

$$\text{pH (s)} = \frac{A}{T} B + CT + DT^2 \quad (49)$$

Denklemden T Kelvin olarak sıcaklıktır. Denklemden dört sabitin değeri de aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.2. Yedi pH Standart Çözeltileri İçin Denklem (49) Sabitleri

m = molaliti (mol/kg)

Çözelti	Sic.Aralığı °C	A	B	C	10 <sup>5</sup> D	Stan. Sapma
KH tartarat (25 °C doymuş)	25-95	- 1727.96	23.7406	- 0.075947	9.2873	0.0016
KH <sub>2</sub> Sitrata (m=0.05)	0-50	1280.4	- 4.1650	0.012230	0	0.0010
KH ftalat (m=0.05)	0-95	1678.30	- 9.8357	0.034946	- 2.4804	0.027
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (m=0.025)	0-95	3459.39	- 21.0574	0.073301	- 6.2266	0.0017
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (m=0.025)						
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (m= 0.08695)	0-50	5706.61	- 43.9428	0.154785	- 15.6745	0.0011
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (m=0.03043)						
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (m=0.01)	0-95	5259.02	- 33.1064	0.114826	- 10.7860	0.0025
NaHCO <sub>3</sub> (m= 0.025)	0-50	2557.1	- 4.2846	0.019185	0	0.0026
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (m=0.025)						

Tablo 2.3. 0 °C'den 95 °C'ye Kadar NBS Standartlarının pH(s).

[ m=molaliti (mol kg<sup>-1</sup>)]

Sıcaklık °C	KH tartarat (25 °C doymuş)	KH sitrat (m=0.05)	KH fitalat (m=0.05)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (m=0.025) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (m=0.025)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (m=0.008695) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (m=0.03043)	Boraks (m=0.01)	NaHCO <sub>3</sub> (m=0.025) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (m=0.025)	Ca(OH) <sub>2</sub> (25 °C doymuş)
0	-	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317	13.425
5	-	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245	13.206
10	-	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179	13.003
15	-	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118	12.808
20	-	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062	12.627
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012	12.452
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966	12.296
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925	12.133
38	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081	9.903	-
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889	11.984
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856	11.839
50	3.549	3.749	4.060	6.933	7.367	9.011	9.828	11.703
55	3.554	-	4.075	6.834	-	8.985	-	11.573
60	3.560	-	4.091	6.836	-	8.962	-	11.451
70	3.580	-	4.126	6.845	-	8.921	-	-
80	3.609	-	4.164	6.859	-	8.885	-	-
90	3.650	-	4.205	6.877	-	8.850	-	-
95	3.674	-	4.227	6.886	-	8.833	-	-



pH(s) NBS standartlarına uygun olması için aşağıdaki dört maddenin uygulanması gerekir.

1. Küçük konsantrasyonda üç veya daha fazla standart çözeltinin (çözünen klorür ilave edilerek) e.m.k. ölçümleri için hidrojen-gümüş hücresi sıvı-sıvı temas potansiyeli olmadan kullanılır ve  $p(a_H \gamma_{Cl})$  değeri belirlenir. Bates ve Bower (1954)

$$p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{(E - E^0) F}{RT \ln 10} + \log m_{Cl} \quad (50)$$

2. Sıfır klorür ilavesiyle  $p^0(a_H \gamma_{Cl})$  belirlenir.

3. İyonik aktivite katsayısıyla  $p(a_H \gamma_{Cl})^0$ 'dan  $p_{aH}$  hesaplanır.

$$p_{aH} = p(a_H \gamma_{Cl})^0 + \log \gamma_{Cl} \quad (51)$$

$\log \gamma_{Cl}$  bulmak için Bates-Gugenheim (1960) dönüşümü kullanılır.

$$\log \gamma_{Cl} = - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1.5 I^{1/2}} \quad (52)$$

Burada A Debye-Hückel eğimidir.

4. pH (s) standartlarından gerçek  $p_{aH}$  bulunur. Bulunan pH değerleri 2.5 ila 11.5 arasındadır.

Bazı standart çözeltiler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 2.4. Standart Tampon Çözeltileri**

Çözelti	Tampon Madde	Ağırlığı (g)
Tartarat, 0.034 M	$KHC_4H_4O_6$	25° C doymuş
Sitrat, 0.05 m	$KH_2C_6H_5O_7$	11.41
Fitalat, 0.05 m	$KHC_8H_4O_4$	10.12
Fosfat, 1 : 1		

0.025 m	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.388
0.025 m	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.533
Fosfat, 1 : 3.5		
0.008695 m	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.179
0.03043 m	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4.302
Boraks, 0.01 m	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	3.8
Karbonat		
0.025 m	NaHCO <sub>3</sub>	2.092
0.025 m	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.640

Sitrat, fosfat, boraks ve karbonat çözeltileri (Tablo 2.4)'de belirtilen miktardaki ağırlıkların saf suyla 1 dm<sup>3</sup> (1lt) tamamlanmasından hazırlanır. Hamer, Pinching ve Acree (1944), 0°C'den 60°C'ye kadar e.m.k. ölçümlerinden yararlanılarak, fitalik asidin birinci ve ikinci dissosyasyon sabitini bulmuşlardır. Sulu boraks tampon çözeltileri yine 0°C'den 60°C'ye kadar e.m.k. ölçümlerinden Manov, De Lollis, Lindvall ve Acree (1946) tarafında bulunmuştur. Tartarat tampon çözeltileri ise R.G. Bates, Bower, Miller ve Smith (1951) tarafından e.m.k. ölçümlerinden bulunmuştur. Sitrat ve karbonat tampon çözeltileri de B.R. Staples ve R.G. Bates (1969) tarafından tartışılmıştır.

## 2.4. Sudan Başka Çözücülerde Asit Baz Dengeleri

### 2.4.1. Born Elektrostatik Teorisi

Organik çözücü-su sistemlerinde iyonizasyon sabiti termodinamik olarak,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (53)$$

şeklinde ifade edilir. İfade edilen asit sabitinin değeri, özel bir standart hal için tanımlanır. Bu standart hal belli bir ortam için belirlenmiştir. Bu ortam-

dan başka bir ortama geçiş için, ortam etkisi olarak adlandırılan etkinin ortadan kalkması gerekir. Standart hal için sulu çözeltide sonsuz seyreltme tanımlandığına göre, başka bir çözücü sistemi için, değerleri birbirine bağlayacak bağıntılar geliştirilmelidir. İki ortam arasındaki fark,

$$\Delta pK_a = p(s K_a) - p(w K_a) \quad (54)$$

şeklinde ifade edilir.

Born, çözücü sistemlerinin elektrostatik olarak farklı olduğunu düşünerek,

$$- \log \frac{sK_a}{wK_a} = \frac{e^2}{rkT \ln 10} \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{Dw} \right) \quad (55)$$

olarak ifade etmiştir. Buradan Wyne-Jones tarafından geliştirilen bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$d(pK_a)/d(1/D) = e^2/(2KT) \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{Dw} \right) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r^1} \right) \quad (56)$$

Burada

K= Boltzmann sabiti

r ve r<sup>1</sup> = madde ve referans madde iyon çaplarıdır.

Bu bilgilerle, iyon çapları sabit kabul edilirse pK<sub>a</sub>, 1/D arasındaki bağıntının lineer olması gerektiği ortaya çıkar. Bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmış ve ortam etkileri incelenmiştir. (King, 1965). Bu konudaki teorik bilgiler bilhassa Reynaud (1967) tarafından özetlenmiştir.

#### 2.4.2. Ortam Etkisi

"Çözücü etkisi" çözelti kompozisyonunda ki değişme ile çözücü sisteminin özelliklerinin değişmesidir. "Ortam etkisi" ise küçük katı parçacıkların özellikleridir ve seçilen iki standart halde bu parçacıkların Gibbs enerjideki farklılıklarını karakterize eder.

Ortam etkisi için 1971 Haziran ayında Washington'da International Union of Pure and Applied Chemistry ortam etkisi sembolleşme ve teknolojisine ilk defa çalışılmıştır. Ortam etkisinin yanında ortam aktivite katsayısı (Coetzee ve Campion, (1967)), çözücü aktive katsayısı (Parker ve Alexander, (1968)) ve solvasyon aktivite katsayısı (Charlot ve Tremillon, (1963)) incelenmiştir.

Bir i maddesinin relatif aktifliği, bu maddenin sıfır durumda ( $\mu_i$ ) ve seçilen standart durumda ( $\mu_i^0$ ) kimyasal potansiyeli veya kısmi Gibbs enerjisiyle tarif edilir.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (57)$$

Bu tarife göre relatif aktiflik standart halde birdir.

Sulu çözeltiler için çözelti seyreltikçe, seçilen standartlarda aktiflik molalitiye yaklaşır (aynı zamanda aktivite katsayısı bire yaklaşır). Fakat sulu ortama organik maddeler ilavesiyle çözelti kompozisyonu değişir ve standart hale bağlı olan aktiviteler, molalitiden farklı olur.

Denklem (57)'de kimyasal potansiyeli verilen i maddesi sudan başka ortamda veya çözücü karışımlarından s mukayese edilirse, bir çok standart durumdaki farklı aktivite ve aktivite katsayıları elde edilecektir. Burada iki durum söz konusudur. Birisi sulu standart hal ve diğeri ise çözücü karışımlarında sonsuz seyrelmeyle aktivite katsayılarına dayalı çözücü

ortamıdır. Bates (1969). Eğer standart haller w ve s harfleriyle tarif edilirse, sudan başka çözücü karışımlarında i maddesinin kimyasal potansiyeli iki yolla ifade edilebilir:

$$\mu_i = \mu_i^0(w) + RT \ln_w a_i = \mu_i^0(w) + RT \ln (m_i w \gamma_i) \quad (58)$$

veya

$$\mu_i = \mu_i^0(s) + RT \ln_s a_i = \mu_i^0(s) + RT \ln (m_i s \gamma_i) \quad (59)$$

Böylece sudan başka çözücü ortamlarında aktivite katsayılarının numerik değerleri, sadece iki referans durumdaki Gibbs enerjisine bağlıdır. Denklem (59) standart Gibbs enerji transferini  $\Delta G_{T0}$ , ayrıca ortam etkisini  $m_i$  tarif eder.

Ortam etkisi, bir mol i maddesinin sudaki standart halden çözücü standart haline transfer edilirken yapılan işin ölçüsüdür. Bir mol elektrolit için transfer edilen enerji,

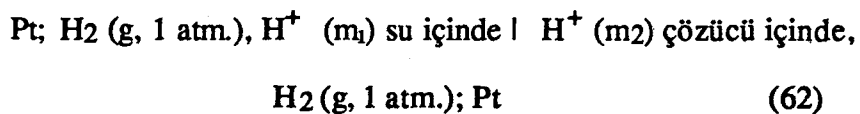
$$\Delta G_{T0}(\pm) = \theta RT \ln m \gamma_{\pm} \quad (60)$$

Burada  $\theta$  bir mol elektrolitten oluşan iyonların mol sayısıdır. 25°C'de iyonik madde i için ortam etkisi,

$$\log_m \gamma_i = 0.733 \Delta G_{T0} \quad (61)$$

Denklem (59)'un tek iyonik maddeler için enerji değişimini tam olarak göstermediği Popovych (1970), tarafından gösterilmiştir.

Ortam etkisini daha iyi anlamak için iki farklı ortama batırılmış iki hidrojen elektrodan oluşan bir hücreyi göz önüne alalım.



İki çözeltinin teması ile sıvı-sıvı temas potansiyeli oluşur. Bu hücrenin e.m.k.  $E$ 'si,

$$E = \frac{s}{w} E^0 - \frac{w}{w} E^0 + k \log m \gamma_H + E_j + k \log \frac{m_2^s \gamma_H^s}{m_1^w \gamma_H^w} \quad (63)$$

Bu denklem de  $(RT \ln 10) / F$  için  $k$  yazılmıştır.

Denklemde sol taraf standart hali, sağ taraf ise çözücü ortamını gösterir.  $\frac{s}{w} E^0$  " su içinde standart durumda ki çözücüdeki (s) standart potansiyeli" ifade eder.  $\frac{s}{w} E^0$  ve  $\frac{w}{w} E^0$  birbirine eşit değildir. Bütün sıcaklıklarda,  $\frac{w}{w} E^0 = 0$  olduğu zaman  $w a_H$  değeri birdir.

Denklem (63)'ün sağ tarafındaki standart potansiyel farkı,

$$\frac{s}{w} E^0 - \frac{w}{w} E^0 = k \log m \gamma_H \quad (64)$$

Denklem (63) ve (64)'ün birleşmesinden,

$$E_j = E - 2 k \log m \gamma_H - k \log \frac{m_2^s \gamma_H^s}{m_1^w \gamma_H^w} \quad (65)$$

elde edilir. Seyreltik çözeltiler için  $\frac{s}{s} \gamma_H$  ve  $\frac{w}{w} \gamma_H$  bire yakındır. Bu denklemden  $m \gamma_H$  bilindiği takdirde hücre (62) için sıvı temas potansiyeli bulunabilir.

### 2.4.3. Su - Alkol Karışım Sistemleri İçin Standart PH Skalası

Su-alkol çözücülerini için sıvı-temas potansiyeli detaylı olarak Bates, Paabo ve Robinson (1963) tarafından incelenmiştir.

Sıvı temas potansiyeli ile pH arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$pH = -\log a_H + \frac{E_j}{(RT \ln 10)/F} = -\log (m_H \gamma_H) + \bar{E}_j \quad (66)$$

Burada  $\bar{E}_j$  geri kalan sıvı temas potansiyelidir.

Bu denklemden yararlanılarak aşağıdaki ilişkiler çıkartılmıştır.

$$p_{m_H} = pH - \bar{E}_j + \log m \gamma_H + \log s \gamma_H = pH - \delta + \log s \gamma_H \quad (67)$$

Burada  $\delta, \bar{E}_j - \log m \gamma_H$  için yazılmıştır. Bu değer verilen miktardaki çözücü ortamlarında sabittir.

Metanol-su karışımları ve etanol-su karışımlarında Ligny (1960), Grunwald (1953) ve Bates (1963) dört araştırma için  $\delta$  değerlerini aşağıdaki tabloda karşılaştırmışlardır.

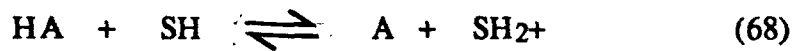
Tablo 2.5. : 25°C'de metanol-su ve etanol-su çözeltilerinde S sabiti

Alkolün ağırlık yüzdesi	Metanol - su çözeltisi		Etanol - su çözeltisi		
	Ligny	Bates	Grunwald	Bates	Ligny
0	0	0	0	0	0
20	0.01	0.01	-0.03	0.02	-
30	-	-	-	-	0.11
35	0.05	0.06	+ 0.07	0.1	-
50	0.13	0.13	0.17	0.21	0.29
65	0.15	0.14	0.19	0.24	-
71.89	-	-	-	-	0.33
80	-0.06	-	0.11	0.11	-
90	-0.51	-	-0.40	-0.40	-
100	-2.34	-	-2.36	-2.36	-

Bütün serilerde % 80 alkol ağırlığından sonra  $\delta$  dan küçük miktarda yükseldiği görülmektedir.

Su-alkol çözücü ortamlarında  $p_{mH}$  değeri ve herbir çözeltideki  $s_{\delta H}$  değeri (Denklem 66) iyi bir şekilde bilinmemektedir. Bununla birlikte  $E_j$  değerinde basit termodinamik metotlarla elde edilebilmektedir. Denklem (67)'de görüldüğü gibi  $p_{aH^*}$  değeri doğrudan doğruya  $pH$  değeri ile ilişkilidir.  $a_{H^*}$  çözücü karışımlarında standart hal ile hidrojen iyonu aktifliğini refer eder.

$p_{aH^*}$  çok önemli bir değerdir. Çünkü alkollü ortamlardaki kimyasal dengelerde rol oynar. Dissosiasyon dengesi verilen bir HA asidin  $pK_a$ 'sı,



$$p(s K_{HA}) = p_{aH^*} - \log \frac{m_A}{m_{HA}} - \log \frac{s_{\delta A}}{s_{\delta HA}} \quad (69)$$

şeklindedir.



pK değeri ve diğer termodinamik sabitler standart halde (s) elde edilebilir ve  $p_{aH}^*$  bu çözeltiler için asitlik skalası olarak kullanılır.

En basit  $p_{aH}^*$  değerinin belirlenmesi için pH metre standart tampon çözeltilerle standardize edilir ve tabule  $\delta$  değerler kullanılır. Çünkü cam elektrod sulu ortamdan alkollü ortama transfer edilirken asimetrik potansiyelin değişme olasılığı vardır.

Sulu çözeltiler için pH ile  $pH^*$  arasındaki ilişki,

$$pH^*(x) = pH^*(s) + \frac{E_x - E_s}{(RT \ln 10)/F} \quad (70)$$

ideal şartlı ölçümlerde deneysel  $pH^*$ ,  $p_{aH}^*$  ve pH'da  $p_{aH}$ 'a yaklaşır.

$pH^*$  standart değerleri  $pH^*(s)$ , NBS standartları tarafından aynı metod kullanılarak belirlenmiştir. Alkol-su karışımında standart çözelti içeren hidrojen-gümüş klorür hücresinin e.m.k.'den  ${}_sE^0$  yerine  ${}_wE^0$  konularak  $p_s(aH \text{ } \delta \text{ Cl})$  elde edilir.

$$p_s(aH \text{ } \delta \text{ Cl}) = \frac{E - {}_sE^0}{(RT \ln 10)/F} + \log m_{Cl} \quad (71)$$

ve termodinamik olmayan bir yolla  $p_{aH}^*$ ,

$$p_{aH}^* = p_s(aH \text{ } \delta \text{ Cl}) + \log s \text{ } \delta \text{ Cl} \quad (72)$$

elde edilir.

Sulu ortamda  $p_s(aH \text{ } \delta \text{ Cl})$  üzerine ilave edilen klorür etkisi eletrapolasyonla uzaklaştırılabilir ve klorür-serbest tampon çözeltisinin  $p_{aH}^*$  elde edilebilir.

Denklem (71) ve (72) Park, Crockford ve Knight (1957) tarafından % 10 ve 20 metanol karışımlarında bazı sitrat ve fosfat tampon çözeltilerinin

$p_{aH}^*$  belirlemek için kullanıldı. Yine Lingy ve arkadaşları (1960) su-metanol ve su-etanol çözücü karışımlarında okzalit ve sakkanit tampon çözeltilerinin  $p_{aH}^*$  belirlemişlerdir. Buna ilaveten, saf metanol ve saf etanol içinde salisilit tamponlarında çalışılmıştır.

Bütün bu çalışmalarda, denklem (72)'deki  $\log s_{Cl}$  değeri Debye-Hückel denklemiyle hesaplandı. Crockford (1953), Knight (1945) ve Reynaud (1967) iki parametre geliştirmişlerdir. Birisi iyon büyüklüğü, diğeri ise salting out sabiti onların  $p_{aH}^*$  değerleri molar skalaya dayalıdır. Ligny ve arkadaşları, Gronwall, LaMer ve Sandved (1928) tarafından yazılan denklemde " genişletme ifadesi" kullanmışlardır. Onlara göre düzeltmeler saf alkoller içinde, iyon çifti oluşması için yapıldı.

$pH^*$  (s) referans değerleri,  $10^{\circ}C$  den  $40^{\circ}C$ 'ye kadar % 50 ağırlıkta metanol için üç tampon çözelti ile Paabo, Robinson ve Bates (1965), tarafından belirlenmiştir.

Bu çalışmada, denklem (72)'deki  $s_{Cl}$  değerlendirmesi, için su içinde pH standartları kullanılarak bir modifikasyon geliştirilmiştir.

$$-\log s_{Cl} = \frac{A I^{1/2}}{1 + B a^{\circ} I^{1/2}} \quad (73)$$

$B a^{\circ}$  bütün sıcaklıklarda 1.5 değerini alır; böylece  $25^{\circ}C$ 'de su için  $a^{\circ} = 4.56 A^{\circ}$ 'dur. Fakat A ve B değerleri, dielektrik sabiti, çözücü karışımları, sıcaklık ve yoğunluk  $d$  ile değişir.

$$A = \frac{1.825 \times 10^6}{(\Sigma T)^{3/2}} d^{0.1/2} \quad (74)$$

$$B = \frac{50.29}{(\Sigma T)^{1/2}} d^{0.1/2} \quad (75)$$

A ve B değerleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

## 2.5. Titrasyonda Kullanılan Metodlar

Asit baz titrasyonlarda en çok kullanılan titrasyon tekniği potansiyometridir. Bunun yanında konduktometrik, spektrofotometrik ve indikatörlerle de titrasyon yapılır.

### 2.5.1. Potansiyometrik Metodlar

Potansiyometrik olarak dönüm noktasını belirlemek oldukça kolay olduğundan tercih edilir. Genellikle oldukça zayıf asit ve baz karışımları ve bilinmeyen kuvvetteki asit ve baz içeren numuneler için iyi bir metottur.

Potansiyometrik titrasyonlar pH-metre veya direk okuma yapan titrimetrelerle yapılır. pH metreler kullanıldığında pH skalası veya mV skalası kullanılır.

Potansiyometrik metotta cam elektrod en çok kullanılan elektroddur. Konsantrasyonları farklı iki asit çözeltisi özel olarak yapılmış ince bir cam levhayla ayrılırsa, cam levhanın iki yüzü arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu potansiyel farkı,

$$E = K - \log \frac{a_1}{a_2} \quad (76)$$

kadardır.  $a_1$  ve  $a_2$  hidrojen iyon aktiflikleri,  $K$  termodinamik dissosiyasyon sabitidir. Bu eşitlikten yararlanılmak potansiyometrik olarak pH tayini yapılır.

Bu amaçla çözeltilerden birinin aktifliği örneğin  $a_2$  sabit tutulur. Buna göre,

$$E = K - \log 0.059 \log a_1 \quad (77)$$

$$E = K - 0.059 \text{ pH} \quad (78)$$

$K$  aktivitesi belli bir çözelti alınıp potansiyelinin ölçülmesiyle hesaplanır (Gündüz, 1983).

Cam elektrod çözücülerin büyük bir çoğunluğunda hem asitlerin hem bazların titrasyonu için uygundur. Pek çok durumda kararlı potansiyel okumalarına çabucak ulaşılır. Kullanıldığında cam elektrodu su içinde saklamak dehidratasyonu önlemek için uygundur. Tekrarlanabilir potansiyeller için bazı çalışmacılar, elektrodu, kullanılan çözücüde saklamayı uygun görmüşlerdir. Bu durum elektrodun çok yavaş dengeye ulaşmasına neden olabilir. Kalomel elektrodta sulu doygun KCl çözeltisi kullanılır. Susuz ortam titrasyonlarında KCl'ü metanol içinde çözerek kullanılmış asitlerin titrasyonunda daha kesin eğriler elde edilmiştir (Cundiff ve Markunas, 1956).

Suda pH metrenin kalibrasyonunda kullanılan tampon çözeltileri, su çözücü karışımlarında da pH metrenin kalibrasyonu için kullanmak uygundur. (Robinson ve Bates, 1964).

### 2.5.2. Spektrofotometrik Metodlar

Bu metod, asit baz titrasyonlarında dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Susuz ortamda ve çözücü karışımlarında bu iki metod iki durumda kullanılır.

a- Analizlenen madde veya titrasyon sonunda oluşan madde belli bir dalga boyunda absorpsiyon yapması durumunda.

b- Ortama bir indikatör ilavesiyle absorpsiyon izleme durumunda.

Aromatik aminlerin UV bölgesinde absorpsiyon yapması ve serbest bazla protonlanmış bazın absorpsiyon maksimumlarının farklı dalga boylarında olmasından yararlanır. Aromatik aminler bazik formlarının absorpsiyon yaptığı daha uzun dalga boylarında titre edilir. Absorbansa karşı sarfiyat (ml) grafiğe geçirilir. Aynı şekilde asidik maddelerde titre edilirler. (Hummelstedt ve Hume, 1960).

Higuchi ve arkadaşları (1956), zayıf bazların indikatör kullanarak spektrofotometrik titrasyonunu yapmışlardır. İndikatörün asidik ve bazik formlarının oranları titre edicinin miktarına karşı grafiğe geçirilir. Bu doğrunun eğimi maddenin asitliği, bazlığı hakkında fikir verir.

### 2.5.3. Konduktometrik Metodlar

Asit ve baz titrasyonları konduktometrik olarak yapılabilir. Bu işlem, konduktometrelerle çözeltinin iletkenliğinin ölçülmesi esasına dayanır. Titrantın ml'e karşı iletkenlik grafiği çizilir.

Konduktometrik titrasyon eğrisi, titre edilen maddenin pKa'sına olduğu kadar, çözeltideki iyonların hareketliliğine bağlıdır. Konduktometrik ve titrasyonlar sadece özel çalışmalar, potansiyometrik ve diğer tekniklerle karşılaştırma yapılacağı durumlar için uygundur (Meus ve Dahmen, 1959).

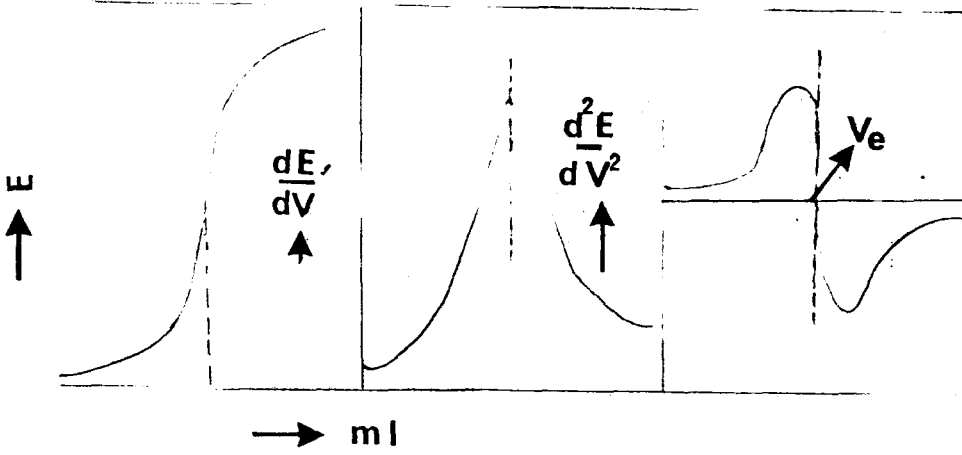
### 2.5.4. Türev Yöntemi

Potansiyometrik titrasyon verilerinin türevleri alınarak dönüm noktası tayin edilir.

a- E-ml veya pH-ml grafiğiyle titrasyon eğrisi çizilir.

b-  $\frac{dE}{dV}$  veya  $\frac{dpH}{dV}$  grafikleriyle, birinci türevi alınarak çizilir.

c-  $d^2E/dV^2$  veya  $d^2pH/dV^2$  ikinci türevi alınarak max ve min. elde edilir. Max ve min. noktaların birleştirilmesinden, x eksenini belirli bir noktada kesilir. Bu nokta ( $V_e$ ) dönüm noktasıdır Malmstad ve Fett, (1954).



Şekil 2.1. Türev Yöntemi İle Dönüm Noktası Tayini

### 2.5.5. Nükleer Manyetik Rezonans (N.M.R.)

Asitlik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan NMR metodu diğerlerine göre daha kullanışlıdır. Çünkü bu metod spektroskopik çalışmalarda cevap vermeyen zayıf asit ve baz için kullanılır. Fakat bu metodta konsantrasyonun 0.1 m olması gerekir. Bu da bu tekniğe bir sınırlama getirmektedir.

Bu teknikte kimyasal kaymadaki değişim pH veya asitlik fonksiyonuna karşı çizilir ve infleksiyon noktasından pH elde edilir. Buradanda pKa değerine gidilir King (1965).

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

##### **3.1.1. Elektrodlar ve Kalibrasyonu**

Deneylerde Orion 91-04 model A.B.D.tarafından üretilmiş olan Double Junction cam/ Ag-AgCl referans elektrod kullanılmıştır. Elektrodlar kalibrasyon konusunda belirtildiği şekilde kalibre edilmişlerdir.

##### **3.1.2. pH/mV Metre**

Deneylerde Wissenschaftlicher-Technische Werkstätteng (WTW) (Almanya) tarafından üretilmiş olan model 537 A Analog çıkışlı pH metre kullanılmıştır.

Cihazın Analog çıkışı bir X-Y kaydedicisinin Y konumuna bağlanmıştır.

##### **3.1.3 Büret**

Deneylerde Metrohm A.G. (İsviçre) üretimi CH-9100 model analog çıkışlı motor pistonlu büret kullanılmıştır. Büret hacmi 20 ml olup okuma hassasiyeti  $\pm 0.01$  ml olmaktadır.

Deneylerde, büret hacmi analog sinyali X-Y kaydedicisinin X konumuna bağlanmıştır.

##### **3.1.4. X-Y Kaydedicisi**

Deneylerde Japonya üretimi bir X-Y kaydedici kullanılmış olup , tüm deneylerde mV/ml eğrileri kaydedilmiştir.

##### **3.1.5. Termostatlı Titrasyon Kabı**

Deneylerde 150 ml kapasiteli bir termostatlı titrasyon kabı kullanılmış olup, deneyler sırasında bir termostatlı sirkülatör yardımı ile deney çözeltilisi  $\pm 0,1^{\circ}$  C hassasiyetle sabit tutulmuştur.

Deneylerde deney çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve içinden sürekli olarak argon gazı geçirilmiştir.

### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2,5-Dimetilbenzoik asit Aldirich Labaratuvarları tarafından üretilmiştir.

Tampon imalinde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck labaratuvarları tarafından üretilmiş olup analitik saflıkta maddelerdir.

Kullanılan destile suyun iletkenliği  $1-2 \times 10^{-6}$  ohm dur. Ayrıca, titrasyon için Merck Titrisol 0,1 N NaOH ve yine Merck tarafından hazırlanmış, Titrisol şeklinde standart tampon çözeltiler kullanılmıştır.

Kullanılan çözücüler Merck tarafından Analitik saflıkta üretilmiş olan metanol ve izopropanol (2- propanol) dur.

### 3.3 DENEY SİSTEMİ

#### 3.3.1. Deneylerde Kullanılan Hücre

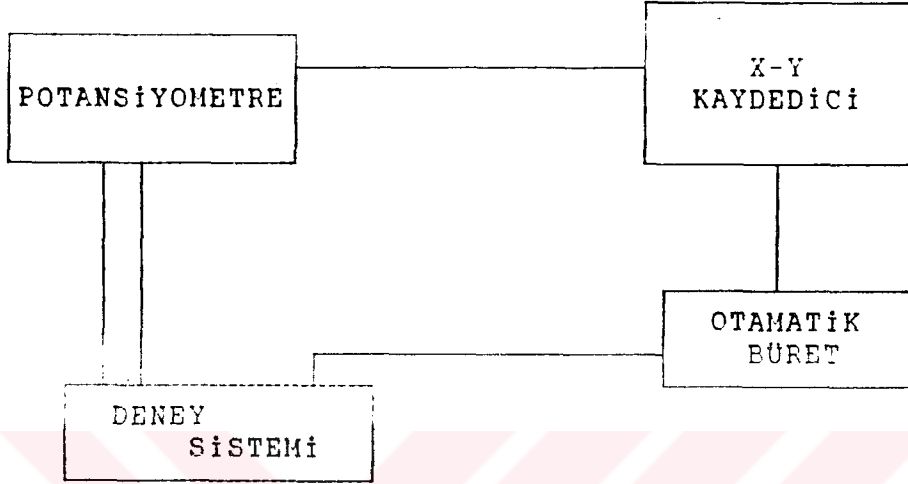
Ag, AgCl || KNO<sub>3</sub> || çözelti | Cam elektrod

tipinde olup, bu hücre daha önceleri Bonhomme ve Juillard (1974), Roletto ve Zelano (1977), Papanastasiou ve arkadaşları (1984) tarafından kullanılan hücrenin benzeridir.

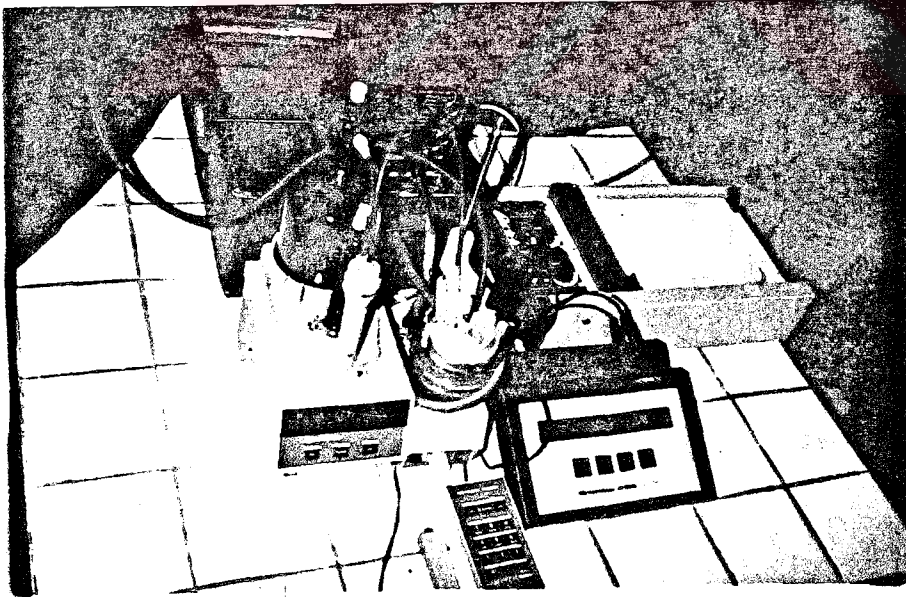
Bu hücre çözelti kompartımanı hariç kombine bir elektrod şeklindedir. Çözelti ise, termostatlı argon akımı altında karıştırılmalı bir titrasyon kabında tutulmaktadır.

Tüm deneyler analog olarak kaydedilmiş, digital değerler analog grafiklerden değerlendirilmiştir. Deneylerin blok şeması Şekil 3.1. de verilmiştir.





Şekil 3.1. Deney Sisteminin Blok Şeması



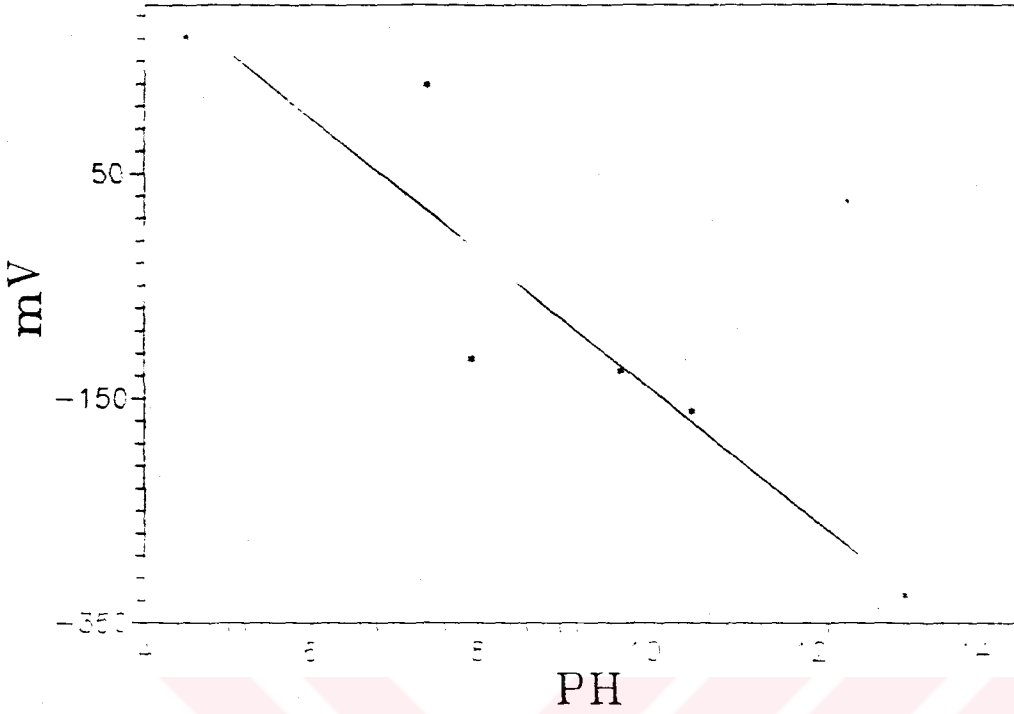
Şekil 3.2. Deney Sisteminin Fotoğrafi

### 3.3.2. Elektrotların Kalibrasyonu

Elektrotlar, saf su içinde hazırlanmış tamponlara karşı kalibre edilmişlerdir. Saf suda hazırlanmış tampon değerleri ile hidroorganik karışımlarda ölçümler yapmak aslında kuramsal açıdan doğru olmadığından, Bates bir düzeltim terimi  $\delta$  tanımlamıştır. Buna rağmen bu düzeltim terimi değerlerinin ihmal edilebilecek kadar küçük değerler alabildiği görülmüştür. G. Papanastasiou ve arkadaşları (1985), su-metanol-dioksan karışımlarında  $\delta$  değerlerini en fazla  $\pm 0.03$  civarında bulmuşlardır. Bu durumda elektrotlar iyi bir yaklaşımla, sulu çözeltilerinin tamponlarına göre kalibre olabilirler.

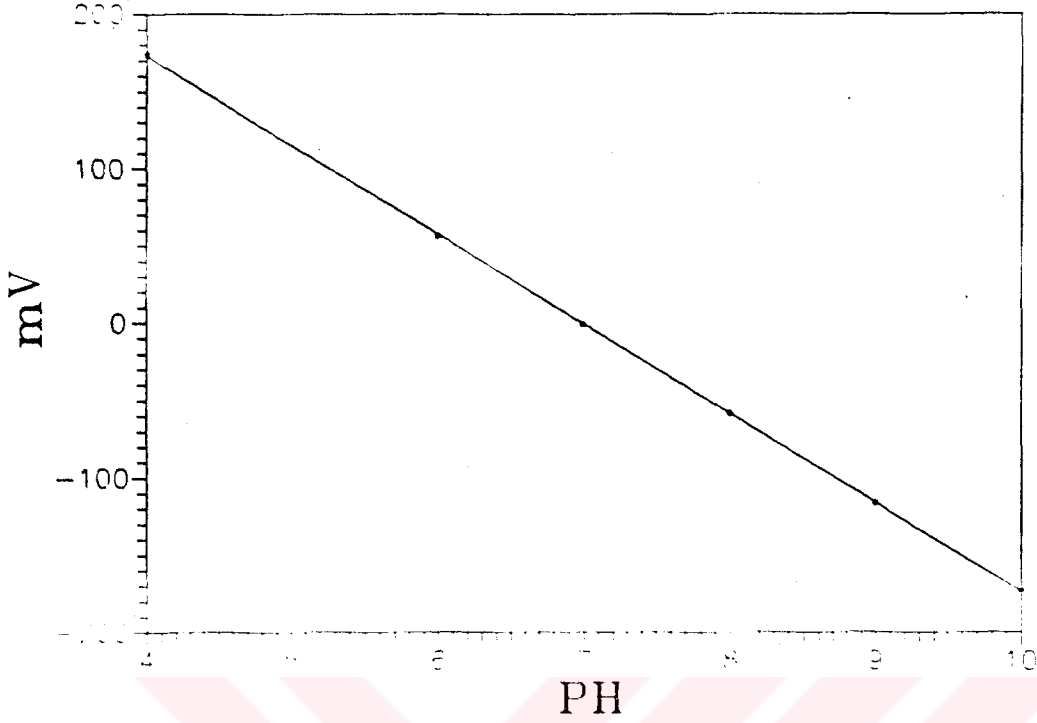
Robinson ve Bates (1964), sulu çözeltilerle elektrod çiftlerinin kalibre edileceğini belirtmişlerdir. Papanastasiou ve arkadaşları (1985),  $\delta$  faktörünün hesaplanması için yeterli deneysel veri bulunamadığı durumlarda, sulu çözeltiler ile kalibrasyonu yeterli bulmuşlardır. Bu çalışmada da elektrod çifti sulu çözeltilere karşı kalibre edilerek kullanılmıştır.

Kalibrasyon çalışmaları  $25^{\circ}\text{C}$ 'de yürütülmüştür. Kullanılan ilk tampon sistemi Bates (1962), tarafından tanımlanan standart NBS tamponlarıdır. Bu tamponların hazırlanmasında Bates, Paabo ve Robinson (1963), ilave bilgiler vermişlerdir. Bu iki çalışmadan yararlanılarak hazırlanmış olan tamponlara ayrıca Bates (1964) tarafından tariflenen  $\text{NaHCO}_3$  ( $m=0.025$ ) tamponu ilave edilmiştir. Bu tamponların pH değerleri Tablo 2.3.de verilmiştir. Kalibrasyon çalışmalarından elde edilen mV/pH grafiği şekil 3.3 de görülmektedir.



**Şekil 3.3. Bates Tamponları Kalibrasyon Çalışmalarından Elde Edilen mV/pH Grafiği**

Şekil 3.3.'deki grafiğin görünümünde fosfat tamponlarının pH değerlerinde önemli ölçüde sapma görülmüştür. Her ne kadar bu noktaların oluşturduğu lineer regresyon eğrisinden elektrodun eğimi  $-59.1692$  mV ise yine de noktalar arasında korrelasyon değeri  $-0.9324$  olan korrelasyon katsayısında belirttiği gibi fazla güven vermediğinden merk tarafından hazır tampon çözeltiler denenmiştir. Bu tampon çözeltilerinin pH değerleri ve ölçüler mV değerleri arasında çizilen grafik Şekil 3.4 de görülmektedir.



**Şekil 3.4. Merk Tamponları Kalibrasyon Çalışmalarından Elde Edilen mV/pH Grafiği**

Şekil 3.4.'de görülen değerlerin arasında korrelasyon katsayısı -0.99987 'ninde gösterdiği gibi güvenilir bir lineer korrelasyonu vardır. Bu eğrinin denklemi,

$$y = -57.7571 X + 403.886 \quad (a)$$

olarak belirlenmiştir. Burada  $y=mV$ ,  $X=pH$  değeridir. Bu doğru denkleminin eğimi -57.7571 mV, teorik eğim olan -59.1692 mV yakın olduğunu güvenilir olarak deneylerde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

## 4. DENEYLERİN YAPILMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1. Deneyin Yapılması ve Değerlendirilmesi

Şekil 3.2.'deki deneyler Şekil'3.1. de görülen blok şemasının belirttiği gibi analog kayıt sistemine göre yapılmıştır.

Titrasyon kabına 0.005 M olacak şekilde 0.07509 g 2,5-dimetilbenzoik asit tartılmış ve 100 ml çözücü karışımlarında çözülmüştür. Elde edilen çözeltide çözünme tam oluncaya kadar argon gazı altında 25°C karıştırılmıştır. Çözünme tam olunca, titrasyon kabına büretten 0.1 N NaOH çok küçük hızlarda ( 0.05 - 0.1 ml / dak.) verilerek argon gazı akımı altında sisteme bağlı X-Y kaydediciden mV/ml grafikleri çizdirilmiştir.

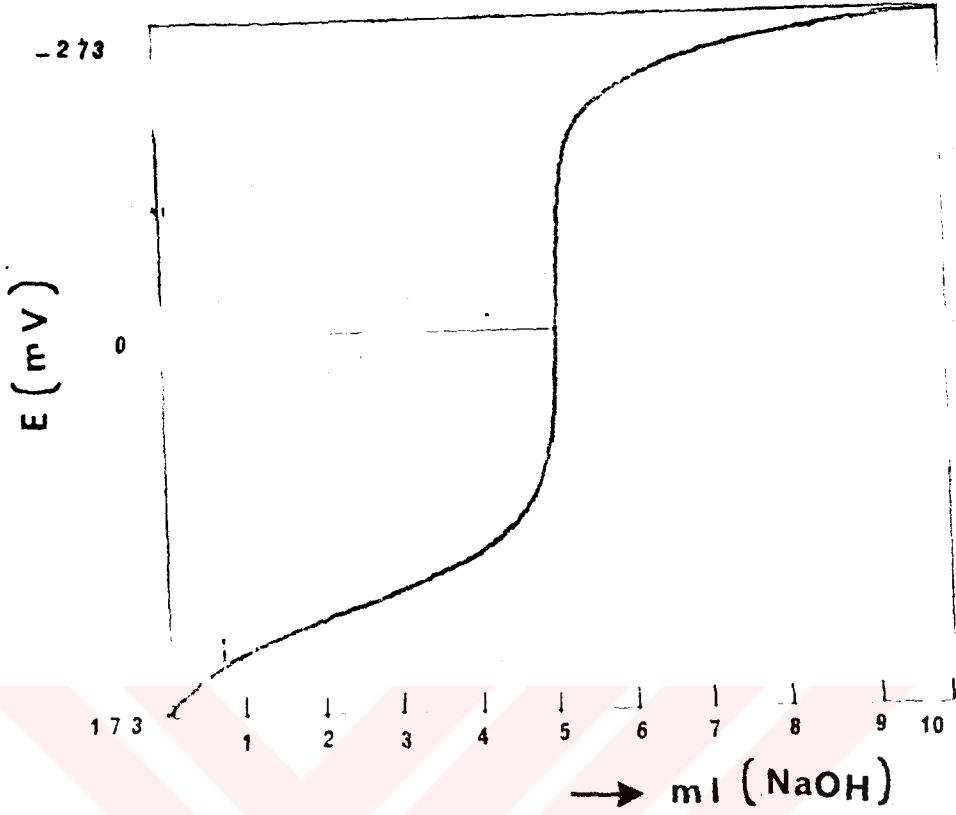
Analog mV/ml grafiklerinden yeterli sıklıkta veri noktaları okunarak, kalibrasyon eğrisi (a) bağıntısından yararlanarak hesaplanmıştır. Gönül isterdiki bu çalışma doğrudan doğruya bir analog /sayısal dönüştürücü ile bir bilgisayarın hafızasına kaydedilsin. Ne yazık ki elimizdeki olanaklar şu anda buna olanak vermemektedir.

Elde edilen sayısal pH/ml değerleri Grapher adlı bir program kullanılarak yeniden restore edilmiş ve örnekleme sıklıkta yapılarak yapılamadığı yeniden kontrol edilmiştir. pH sarfiyat eğrilerini monoprotik bir asit için, ekivalans sarfiyatı ( $V_e$ )'nin yarısına karşılık gelen  $V_e/2$  sarfiyatının karşılığı pH değerinin pKa değerine eşit olduğu bilinmektedir. Bu değere tampon noktası adı verilir.

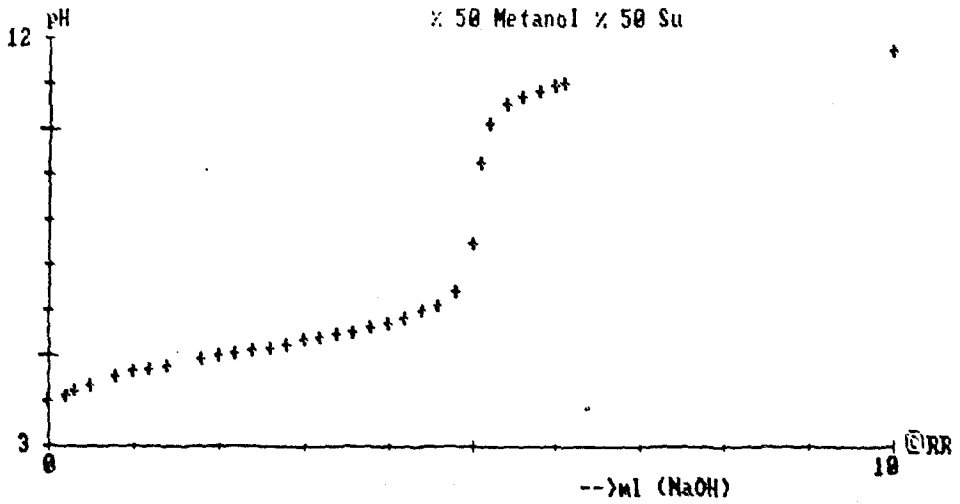
Titrasyon eğrisinden tampon noktasının bulunması için sayısallaştırılmış titrasyon eğrisi, RR Graph adı verilen bir kompüter programı ile çizilmiş, bu noktalar arasındaki bağıntı spline yöntemiyle oluşturulmuştur. Bu eğrinin ekivalans noktasının okunması tarihsel olarak çok çeşitli

çalışmalara neden olmuş ise de (örneğin Gran yöntemi gibi ) bu yöntemler bilgisayarların henüz bu derece etkili olarak kullanılmadığı günlerin teknolojisini yansıtmaktadır. Bu çalışmada, ekivalans noktalarının bulunması için, temel titrasyon eğrisi pH/ml yerine, pH'ın sarfiyata göre birinci türeviyle, sarfiyat arasında  $((dpH/dV)/V)$  bir eğrinin oluşturulması RR Graph bilgisayar programından yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu durum da titrasyon eğrisi, ekivalans noktasında bir pik vermektedir ve pikten ekivalans sarfiyatı çok kesinlikle okunabilmektedir. Daha da kesin bir yöntem olarak titrasyon eğrisinin ikinci türeviyle, sarfiyat arasında  $((d^2pH/dV^2)/V)$  eğrisi RR Graph programıyla oluşturulmuştur. Bir fonksiyonun infleksiyon noktasında ikinci türevinin işareti değiştiğinden bu son eğrinin ekivalans noktası spline yöntemiyle düzeltilmiş koordinat ekseninin kesildiği noktadan büyük bir kesinlikle belirlenebilmektedir. İyi çalışan hızlı bir bilgisayar ve bu RR Graph gibi modern programlar ekivalans noktası sarfiyatını belirlemek için Gran yöntemini kesinlikle çağdışı bırakmıştır.

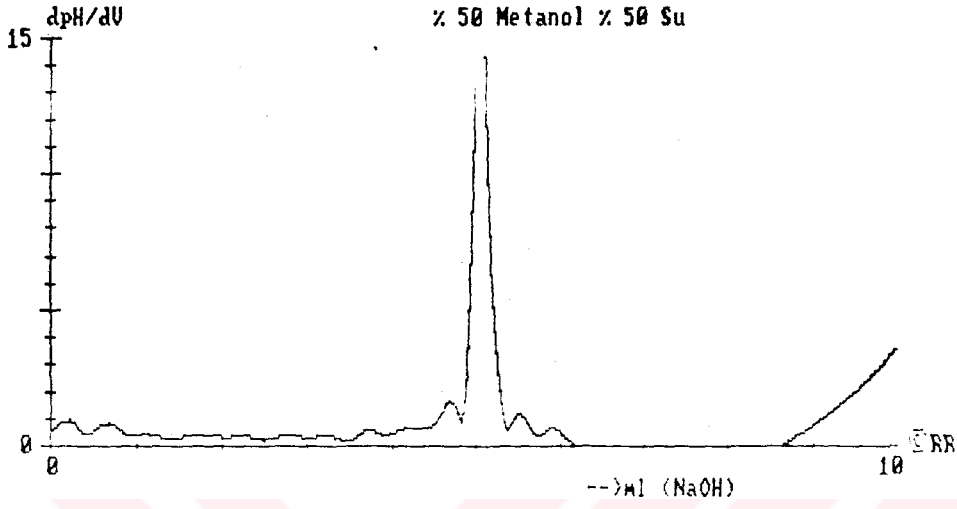
Örnek olarak % 50 Metanol, % 50 su çözücü karışımı ile yapılan bir titrasyonda/analog titrasyon eğrisi Şekil 4.1.'de, sayısallaştırılmış titrasyon eğrisi Şekil 4.2'de birinci ve ikinci türevlerin eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.1. tamamiyle analog'dur ve deneyin kendisi tarafından oluşturulmuştur. Şekil 4.2. sayısallaştırılmış titrasyon eğrisidir ve değerler RR Graph bilgisayar programı ile işlenmesinden oluşturulmuştur. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4. aynı değerlerin aynı program tarafından birinci ve ikinci türevlerinin alınmasıyla elde edilmiştir.



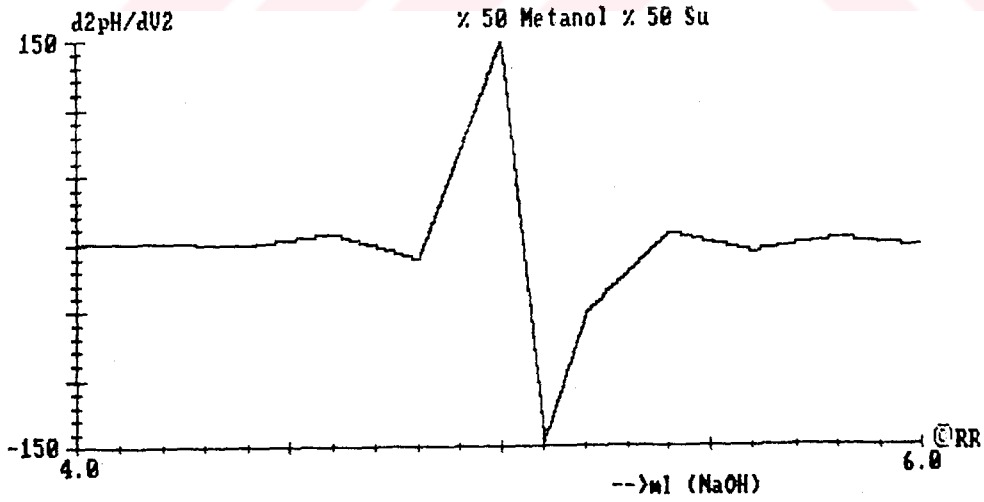
Şekil 4.1. 2,5-Dimetilbenzoik asidin %50 metanol %50 su karışımındaki analog titrasyon eğrisi



Şekil 4.2. 2,5-Dimetilbenzoik asidin %50 metanol %50 su karışımındaki sayısallaştırılmış titrasyon eğrisi



Şekil 4.3. 2,5-Dimetilbenzoik asidin %50 metanol %50 su karışımındaki birinci türevi grafiği



Şekil 4.4. 2,5-Dimetilbenzoik asidin %50 metanol %50 su karışımındaki ikinci türevi grafiği



Tampon noktası hacmi Şekil 4.4.'den okunduğunda, bu hacime karşı gelen tampon noktası pH değerinin, kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak pH/sarfiyat eğrisi haline dönüştürülmüş Şekil 4.1.'deki sayısallaştırılmış titrasyon eğrisinden okunması gerekmektedir. Burada da okuma hatasının önlenmesi için interpolasyon yapılması gerekir. En iyi interpolasyon yöntemi olarak eğri uydurma uygulanmış ve yine Graph programı kullanılarak Şekil 4.2'deki sayısallaştırılmış titrasyon eğrisine,

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n \quad (b)$$

şeklinde adi bir polinom uygulanmasına çalışılmıştır. Polinomun daha kolay uyabilmesi için eğrinin sadece tampon bölgesi kullanılmıştır. Sonuçta verdiğimiz örnek için üçüncü dereceden bir polinomun yeterli olduğu görülmüş, diğer örnekler için yedinci dereceye kadar polinomlar uydurulmuştur. Polinomların uygunluk yeterliliği için standart uygunluk kriteriyumları kullanılmıştır. Bunlardan en kolay sonuç vereni karelerin toplamıdır.

$$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (c)$$

Burada  $\hat{y}_i$  regresyon denkleminde hesaplanan bağımlı değişken değerleri,  $\bar{y}_i$  deneysel değerlerin ortalamasıdır. Uygunluk arttıkça bu değerin gitgide küçülmesi gerekir.

Vermekte olduğumuz örnekte bu polinomun katsayıları,

$$a_0 = 3.97347$$

$$a_1 = 0.8633$$

$$a_2 = -0.237765$$

$$a_3 = 0.0329496$$

olarak belirlenmiş ve buradan tampon noktası pH'ı diğer bir deyimle pKa değeri,

$$V_e/2 = X = 2.5175$$

için pH 5.1494 olarak bulunmuş, buradan,

$$K_a = 10^{-\text{pH}}$$

$$K_a = 10^{-5.1494} = 7.089 \times 10^{-6}$$

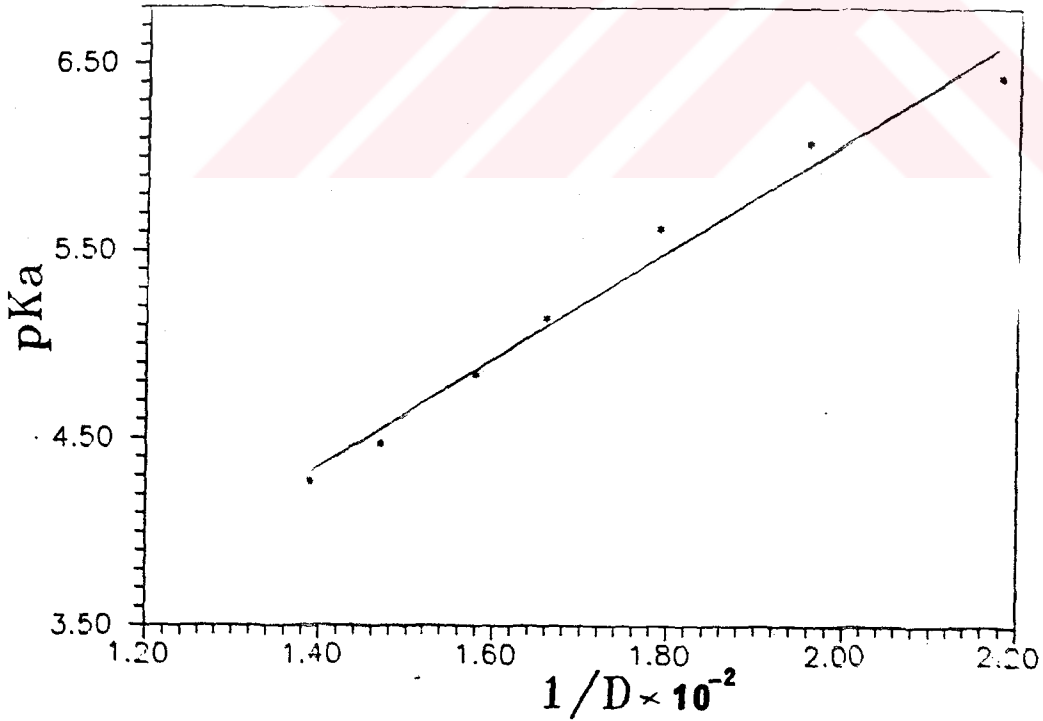
olarak bulunur.

Deney sonuçları tablolar halinde Ek-1, Ek-2, Ek-3, Ek-4, Ek-5, Ek-6, Ek-7, Ek-8, Ek-9 ve Ek-10'da verilmiştir.

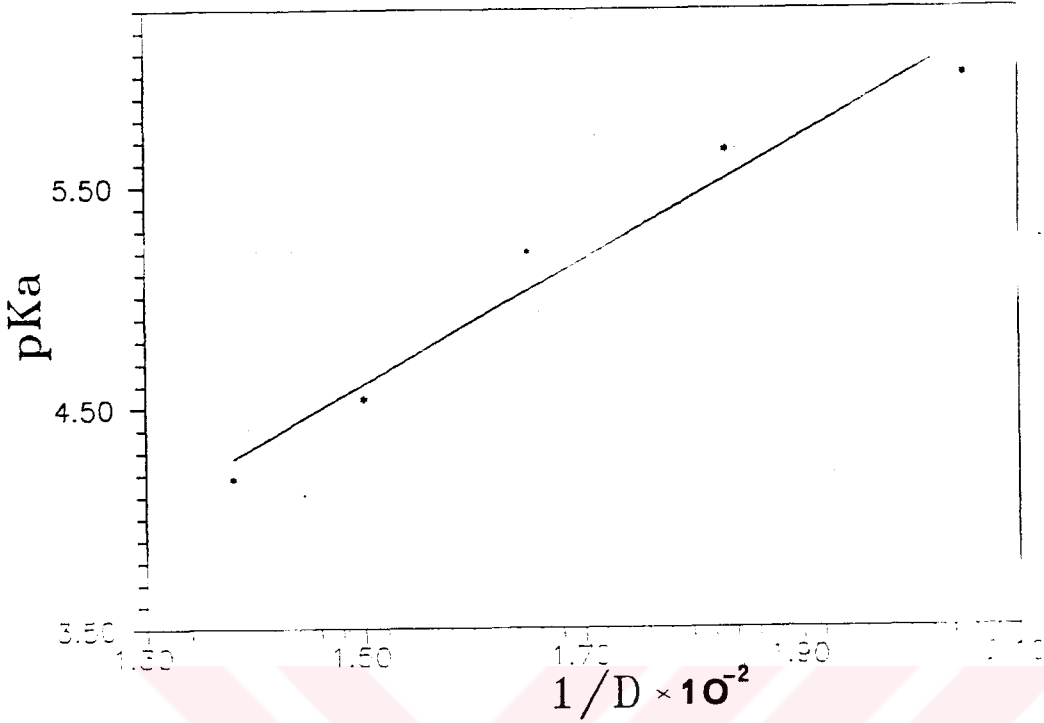
#### 4.2. Deney Sonuçları

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilen deneyler sonuçlarında Born elektrostatik teorisine göre pKa değerleri ile  $1/D$  arasında grafikler çizilerek değişimler incelenmiştir.

Bu çalışmalar için gerekli dielektrik sabitleri D. Jannakoudakis, G. Papanastasiou ve P.G. Mavridis (1975), ve bu çalışmada kullanılmıştır. İzopropil-alkol-su karışımlarına ait dielektrik sabiti değerleri İmer ve Şenvar (1985) tarafından ölçülmüş olup bu çalışmada kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da görülmektedir.



Şekil 4.5. 2,5-Dimetilbenzoik asidin su metanol karışımındaki pKa değerlerinin  $1/D$  karşı çiziminden sudaki pKa'ya ekstrapolasyonu



**Şekil 4.6. 2,5-Dimetilbenzoik asidin su izopropil alkol karışımındaki pKa karışımındaki pKa değerlerinin  $1/D$  karşı çiziminden sudaki pKa'ya ekstrapolasyonu**

Dielektrik sabitinin küçülmesi ile elektostatik kuvvetlerin büyümesi ve dissosyasyon sabitinin küçülmesi gerekir. % 50'lik karışımlar incelendiğinde hakikaten metanol-su karışımındaki asit sabitinin izopropanol-su sistemine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Her iki çözücü sisteminde de ekstrapolasyonun tamamen aynı olmasa da yakın değerlere gelebileceği görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Genel Souçlar

2,5-Dimetilbenzoik asit üzerinde metil alkol ve izopropil alkol su sistemlerinde yapılan çalışmalar Born eşitliğinin öngördüğü ( $pK_a$ )/( $I/D$ ) arasında lineer değişimin sağlanabildiğini göstermiştir. Ortamın dielektrik sabitinin azaltılmasıyla asit sabitinin büyüyeceği ve buradan analitik miktar tayinlerin daha kolay yapılacağı görölmektedir. Bu konuda uygulama gün geçtikçe daha yaygın olmaktadır. Bu konuda deneysel çalışma sınırları cam elektrodun reversibl olarak çalışabileceği, minimum dielektrik sabiti ortamların belirlenmesidir. Bu konuda da elektrodlar gün geçtikçe daha kaliteli olarak üretilmektedir.

### 5.2. Yeni Çalışma Önerileri

Bu çalışma izopropanol-su sistemlerinde 2,5-dimetilbenzoik asidin asit sabitinin ölçüm değerlerinin belirlenmesi için ilk sonuçları içermektedir.

Bu konuda, başka çözücü sistemleri ve başka maddelerle deneyler devam etmeli ve eldeki tüm olanaklar kullanılarak daha geniş ve daha rafine deneysel veriler üretilmeli Born elektrostotik teorisinin geçerliliği deneysel alanda belirlenmelidir.

## EK-1

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	208	3.391
0.5	189	3.750
0.7	183	3.824
0.8	180	3.876
1.4	169	4.067
1.6	166	4.119
1.9	162	4.189
2.8	150	4.396
3.0	146	4.465
3.3	140	4.569
3.6	130	4.742
3.8	121	4.898
4.0	109	5.106
4.2	85	5.521
4.4	-139	9.399
4.5	-173	9.988
4.6	-188	10.248
4.8	-202	10.490
4.9	-208	10.594
5.0	-213	10.681
5.2	-221	10.819
5.6	-232	10.010
5.9	-239	11.131
6.4	-245	11.235
6.6	-248	11.287
6.7	-249	11.304
6.9	-251	11.339
7.1	-254	11.391
7.2	-255	11.408
7.3	-255	11.408
7.4	-256	11.425
7.5	-257	11.442
7.6	-258	11.460
7.7	-259	11.477
7.8	-259	11.477
8.0	-261	11.512
8.2	-263	11.546
8.4	-264	11.564
8.6	-265	11.581
9.0	-268	11.633
9.5	-271	11.685
9.7	-271	11.685
9.8	-272	11.702
10.0	-273	11.719

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	210	3.357
0.2	205	3.443
0.4	197	3.617
0.6	190	3.703
0.8	185	3.790
1.0	181	3.859
1.2	176	3.946
1.4	171	4.032
1.6	168	4.084
1.9	161	4.171
2.1	159	4.240
2.2	158	4.257
2.4	153	4.344
2.6	150	4.396
2.9	143	4.517
3.0	141	4.552
3.2	136	4.638
3.4	130	4.742
3.6	125	4.829
3.8	118	4.950
4.1	103	5.209
4.2	96	5.331
4.4	75	5.694
4.5	49	6.144
4.6	-123	9.122
4.8	-181	10.127
4.9	-191	10.300
5.3	-212	10.663
5.4	-216	10.734
5.6	-222	10.836
5.8	-227	10.923
6.1	-233	11.027
6.3	-237	11.096
6.5	-240	11.148
6.7	-242	11.183
6.8	-244	11.217
7.2	-247	11.269
7.4	-249	11.304
7.9	-254	11.391
8.0	-255	11.408
8.4	-258	11.460
8.8	-260	11.494
9.0	-262	11.528
9.2	-263	11.546
9.5	-265	11.581
9.8	-267	11.516
10.0	-268	11.633

EK-2

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %30 metanol % 70 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	204	3.461
0.1	200	3.530
0.2	197	3.582
0.3	193	3.651
0.5	187	3.755
0.7	180	3.876
0.9	174	3.980
1.2	167	4.101
1.5	161	4.205
1.8	158	4.257
2.0	153	4.344
2.1	151	4.378
2.4	146	4.465
2.7	140	4.569
3.0	133	4.621
3.3	127	4.794
3.6	121	4.898
3.8	116	4.984
3.9	113	5.036
4.2	103	5.209
4.5	89	5.452
4.6	83	5.556
4.7	74	5.712
4.8	60	5.954
4.9	32	6.439
5.0	-144	9.486
5.2	-192	10.317
5.3	-201	10.473
5.5	-213	10.681
5.7	-220	10.802
5.9	-227	10.923
6.0	-229	10.958
6.2	-234	11.044
6.4	-238	11.113
6.6	-241	11.165
6.8	-245	11.235
7.1	-248	11.287
7.8	-255	11.408
8.0	-257	11.442
8.2	-259	11.477
8.4	-260	11.494
8.7	-262	11.529
9.0	-264	11.564
9.2	-265	11.581
9.5	-267	11.616
9.7	-268	11.633
10.0	-270	11.668

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %40 metanol % 60 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	191	3.686
0.1	187	3.755
0.4	173	3.997
0.6	166	4.119
0.7	164	4.153
1.0	154	4.326
1.3	146	4.465
1.6	140	4.569
1.9	133	4.690
2.1	129	4.759
2.2	126	4.811
2.3	125	4.819
2.4	123	4.869
2.5	122	4.880
2.8	115	5.002
3.1	109	5.106
3.4	101	5.244
3.7	93	5.383
4.0	83	5.556
4.3	69	5.798
4.6	41	6.283
4.8	-121	9.088
4.9	-178	10.075
5.0	-194	10.352
5.1	-202	10.490
5.2	-209	10.611
5.4	-218	10.767
5.5	-223	10.854
5.6	-226	10.906
5.7	-229	10.958
5.8	-232	10.010
5.9	-234	10.044
6.0	-236	10.079
6.2	-240	11.148
6.4	-244	11.217
6.6	-247	11.269
6.9	-250	11.321
7.2	-254	11.391
7.3	-255	11.408
7.4	-256	11.425
7.6	-257	11.442
7.9	-259	11.477
8.2	-263	11.546
8.7	-266	11.598
9.1	-268	11.633
9.5	-271	11.685
10.0	-273	11.719

## EK-3

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 50 metanol % 50 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	173	3.980
0.2	165	4.136
0.3	160	4.223
0.8	141	4.552
0.9	139	4.586
1.0	136	4.638
1.2	131	4.725
1.3	130	4.742
1.4	127	4.794
1.8	119	4.932
2.0	115	5.002
2.1	113	5.036
2.2	111	5.071
2.3	109	5.106
2.4	107	5.140
2.5	106	5.158
2.6	104	5.192
2.7	102	5.227
2.8	100	5.261
2.9	98	5.296
3.0	96	5.331
3.1	94	5.365
3.2	92	5.400
3.3	90	5.435
3.4	88	5.469
3.5	86	5.504
3.6	85	5.512
3.7	82	5.573
3.8	79	5.625
3.9	77	5.625
4.0	74	5.712
4.2	67	5.833
4.3	63	5.902
4.4	59	5.971
4.5	54	6.058
4.6	49	6.144
4.8	32	6.439
5.1	-128	9.209
5.2	-181	10.127
5.3	-196	10.386
5.4	-203	10.508
5.5	-210	10.629
5.6	-215	10.715
5.7	-218	10.792
5.8	-221	10.819
6.0	-228	10.940
6.1	-230	10.975
10.0	-271	11.685

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	156	4.292
0.2	140	4.569
0.4	130	4.742
0.6	121	4.898
0.8	114	5.019
1.1	106	5.158
1.2	103	5.209
1.6	95	5.348
1.9	89	5.452
2.1	86	5.504
2.4	81	5.590
2.6	78	5.642
3.0	70	5.781
3.2	65	5.867
3.5	59	5.971
3.7	54	6.058
3.9	48	6.162
4.2	40	6.300
4.3	36	6.369
4.6	17	6.698
4.7	8	6.854
4.8	-6	7.097
4.9	-43	7.337
5.0	-172	9.971
5.1	-197	10.434
5.2	-209	10.611
5.3	-217	10.750
5.5	-226	10.906
5.7	-233	11.037
5.9	-239	11.031
6.0	-244	11.165
6.3	-248	11.287
6.5	-251	11.339
6.7	-254	11.391
6.9	-256	11.425
7.2	-259	11.477
7.4	-261	11.512
7.7	-264	11.564
7.9	-265	11.581
8.0	-266	11.598
8.2	-268	11.633
8.4	-269	11.650
8.8	-271	11.685
9.0	-273	11.719
9.2	-274	11.737
9.6	-276	11.771
9.8	-277	11.798
10.0	-278	11.806

EK-4

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %70 metanol % 30 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	137	4.621
0.2	119	4.932
0.3	111	5.071
0.5	100	5.261
0.7	92	5.400
0.9	86	5.504
1.1	81	5.590
1.3	76	5.677
1.5	72	5.712
1.6	70	5.780
2.0	63	5.902
2.1	60	5.954
2.3	57	6.006
2.8	48	6.162
2.9	46	6.196
3.2	41	6.283
3.4	37	6.352
3.6	33	6.421
3.7	30	6.473
4.0	22	6.612
4.2	16	6.716
4.4	7	6.872
4.5	1	6.975
4.6	-3	7.045
4.8	-21	7.356
5.0	-72	8.239
5.2	-210	10.629
5.4	-227	10.923
5.6	-237	11.010
5.8	-244	11.217
6.0	-249	11.304
6.2	-253	11.373
6.4	-257	11.442
6.6	-260	11.494
6.8	263	11.546
7.0	-265	11.581
7.2	-268	11.633
7.4	-269	11.650
7.6	-271	11.685
7.8	-273	11.719
8.0	-275	11.754
8.3	-276	11.771
8.5	-278	11.806
9.0	-281	11.858
9.2	-282	11.875
9.5	-284	11.910
9.7	-284	11.910
10.0	-286	11.945

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %80 metanol % 20 su karışımındaki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	118	4.950
0.2	92	5.400
0.3	86	5.504
0.6	72	5.746
0.8	65	5.867
1.0	60	5.954
1.2	56	6.023
1.4	51	6.120
1.6	47	6.179
1.8	43	6.248
2.0	40	6.300
2.2	37	6.352
2.4	33	6.421
2.6	29	6.491
2.8	26	6.543
3.0	22	6.612
3.2	18	6.681
3.4	13	6.768
3.6	9	6.837
3.8	3	6.941
4.0	-1	7.010
4.2	-9	7.149
4.4	-19	7.322
4.6	-34	7.581
4.8	-67	8.153
5.0	-210	10.629
5.2	-236	11.079
5.4	-247	11.269
5.5	-250	11.321
5.7	-257	11.442
5.9	-261	11.512
6.1	-265	11.581
6.3	-268	11.633
6.5	-271	11.685
6.7	-273	11.719
6.9	-276	11.771
7.1	-278	11.806
7.3	-280	11.841
7.5	-281	11.858
7.7	-283	11.893
7.9	-284	11.910
8.1	-286	11.945
8.5	-289	11.979
8.9	-290	12.014
9.1	-291	12.031
9.3	-292	12.048
9.7	-293	12.066
10.0	-294	12.083



## EK-5

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %90 metanol %  
10 su karışımındaki E (mV) ve pH  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	107	5.140
0.2	72	5.746
0.3	64	5.885
0.5	52	6.092
0.6	48	6.162
0.8	42	6.226
1.0	37	6.352
1.1	34	6.404
1.4	27	6.525
1.7	21	6.629
2.0	16	6.716
2.1	14	6.750
2.3	11	6.802
2.5	7	6.872
2.7	3	6.941
2.8	1	6.975
2.9	0	6.993
3.2	-5	7.079
3.4	-9	7.149
3.6	-14	7.235
3.7	-16	7.270
3.9	-22	7.374
4.1	-29	7.495
4.4	-43	7.737
4.6	-58	7.997
4.8	-99	8.707
5.0	-225	10.888
5.2	-245	11.235
5.4	-256	11.425
5.6	-262	11.529
5.8	-267	11.616
6.0	-271	11.685
6.4	-278	11.806
7.0	-285	11.927
7.2	-287	11.962
7.4	-288	11.979
7.5	-289	11.997
7.7	-291	12.031
7.9	-292	12.048
8.0	-292	12.048
8.2	-294	12.083
8.4	-295	12.100
8.6	-296	12.118
8.8	-297	12.135
9.0	-298	12.152
9.2	-299	12.170
9.5	-300	12.187
9.7	-301	12.204
9.9	-302	12.222
10.0	-302	12.222

2,5 -Dimetilbenzoik asidin %100 metanoldeki  
E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	73	5.729
0.2	32	6.439
0.5	23	6.595
0.7	16	6.716
0.9	10	6.820
1.1	5	6.906
1.3	1	6.975
1.4	0	6.993
1.6	-2	7.027
1.7	-4	7.062
1.9	-6	7.097
2.0	-7	7.114
2.1	-9	7.149
2.3	-12	7.201
2.5	-15	7.252
2.7	-18	7.304
2.9	-21	7.356
3.1	-25	7.426
3.3	-28	7.478
3.5	-31	7.512
3.7	-36	7.616
3.9	-40	7.685
4.1	-45	7.772
4.3	-51	7.876
4.5	-59	8.014
4.7	-71	8.222
4.9	-91	8.568
5.1	-195	10.369
5.3	-241	11.165
5.5	-254	11.391
5.7	-262	11.529
5.9	-269	11.650
6.0	-270	11.669
6.3	-275	11.754
6.5	-279	11.853
6.7	-281	11.858
7.0	-284	11.910
7.4	-288	11.979
7.6	-290	12.014
7.9	-291	12.031
8.1	-293	12.066
8.4	-295	12.100
8.7	-296	12.118
8.9	-297	12.135
9.0	-298	12.152
9.2	-299	12.170
9.5	-300	12.187
9.6	-300	12.187
9.8	-301	12.204
10.0	-302	12.222

## EK-6

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol  
% 90 su karışımındaki E (mV) ve pH  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	205	3.443
0.2	198	3.565
0.3	194	3.634
0.5	186	3.772
0.6	182	3.842
0.8	175	3.963
1.0	168	4.084
1.2	162	4.188
1.3	158	4.257
1.5	151	4.378
1.7	142	4.534
1.9	133	4.690
2.1	123	4.863
2.3	109	5.106
2.5	79	5.625
2.6	37	6.352
2.7	-140	9.417
2.9	-177	10.057
3.0	-184	10.179
3.2	-195	10.369
3.4	-203	10.508
3.5	-206	10.560
3.7	-209	10.611
3.9	-213	10.681
4.0	-215	10.715
4.1	-216	10.733
4.3	-219	10.785
4.5	-222	10.836
4.7	-225	10.888
4.9	-230	10.975
5.4	-238	11.113
5.7	-242	11.183
6.0	-247	11.269
6.2	-249	11.304
6.8	-253	11.373
7.4	-258	11.460
7.9	-262	11.529
8.3	-264	11.564
8.4	-265	11.581
8.7	-267	11.616
8.9	-268	11.633
9.0	-268	11.633
9.4	-270	11.668
9.7	-271	11.684
10.0	-272	11.702

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol  
% 80 su karışımındaki E (mV) ve pH  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	200	3.530
0.2	193	3.651
0.4	186	3.772
0.6	180	3.876
0.8	173	3.997
1.0	168	4.084
1.3	162	4.188
1.5	157	4.275
1.7	153	4.344
1.9	149	4.413
2.1	146	4.465
2.3	141	4.552
2.4	140	4.569
2.9	130	4.742
3.1	125	4.829
3.3	122	4.880
3.5	117	4.967
3.7	111	5.071
3.9	104	5.192
4.1	96	5.331
4.3	86	5.504
4.5	71	5.763
4.7	28	6.508
4.8	-154	9.659
5.0	-203	10.508
5.2	-218	10.767
5.4	-228	10.940
5.6	-235	10.062
5.8	-240	11.148
6.0	-245	11.235
6.2	-249	11.304
6.4	-252	11.356
6.6	-255	11.408
6.8	-257	11.442
7.0	-260	11.494
7.2	-263	11.546
7.4	-264	11.564
7.6	-267	11.616
7.8	-268	11.633
8.0	-270	11.668
8.2	-271	11.685
8.4	-273	11.719
8.6	-274	11.737
8.8	-275	11.754
9.0	-277	11.789
9.2	-278	11.806
9.4	-279	11.823
10.0	-282	11.875

## EK-7

2,5-Dimetilbenzoik asidin %30 izopropanol  
% 70 su karışımındaki E (mV) ve pH  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	176	3.946
0.2	165	4.136
0.4	154	4.326
0.5	150	4.396
0.7	143	4.517
0.9	137	4.621
1.0	134	4.673
1.2	129	4.759
1.4	125	4.829
1.6	122	4.880
1.8	118	4.950
2.1	112	5.054
2.2	110	5.088
2.4	107	5.140
2.6	103	5.210
2.7	102	5.227
2.9	98	5.296
3.0	96	5.331
3.2	92	5.400
3.4	88	5.469
3.7	82	5.573
3.9	77	5.666
4.0	75	5.694
4.6	51	6.110
4.9	24	6.577
5.0	-8	7.131
5.1	-131	9.261
5.2	-206	10.560
5.4	-228	10.940
5.6	-240	11.148
5.8	-248	11.287
6.0	-254	11.390
6.2	-259	11.477
6.4	-262	11.529
6.6	-265	11.581
6.8	-268	11.633
7.0	-272	11.702
7.2	-274	11.737
7.4	-276	11.771
7.6	-278	11.806
7.8	-280	11.841
8.0	-282	11.875
8.2	-284	11.910
8.4	-285	11.927
8.6	-286	11.945
8.8	-288	11.979
9.0	-289	11.997
9.2	-290	12.014
9.5	-291	12.031
10.0	-294	12.083

2,5-Dimetilbenzoik asidin %40 izopropanol  
% 60 su karışımındaki E (mV) ve pH  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	161	4.205
0.2	145	4.482
0.3	137	4.621
0.5	126	4.811
0.7	119	4.932
0.9	112	5.054
1.1	107	5.140
1.3	102	5.227
1.5	98	5.296
1.7	94	5.365
1.9	90	5.435
2.1	86	5.504
2.3	83	5.556
2.5	79	5.625
2.7	76	5.677
2.9	72	5.746
3.1	67	5.883
3.3	63	5.902
3.5	59	5.971
3.7	54	6.058
3.9	49	6.144
4.2	41	6.283
4.3	38	6.335
4.4	35	6.387
4.5	31	6.456
4.6	25	6.560
4.9	2	6.958
5.0	-9	7.146
5.2	-184	10.179
5.3	-225	10.888
5.6	-250	11.321
5.8	-259	11.477
6.0	-265	11.581
6.2	-271	11.685
6.4	-275	11.754
6.6	-279	11.823
6.8	-282	11.993
7.0	-285	11.927
7.2	-287	11.962
7.4	-290	12.014
7.6	-291	12.031
7.8	-293	12.066
8.0	-294	12.083
8.2	-295	12.100
8.4	-297	12.135
8.6	-299	12.170
9.0	--301	12.204
9.2	-302	12.222
9.5	-304	12.256
10.0	-307	12.308

## EK-8

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol  
% 50 su karışımındaki E (mV) ve p H  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	146	4.465
0.2	125	4.829
0.4	109	5.106
0.6	99	5.279
0.8	93	5.383
1.0	86	5.504
1.2	82	5.573
1.4	78	5.642
1.6	73	5.729
1.8	70	5.781
2.0	66	5.850
2.2	63	5.902
2.4	59	5.971
2.6	56	6.023
2.8	52	6.093
3.0	50	6.127
3.2	46	6.196
3.4	42	6.266
3.6	39	6.318
3.8	34	6.404
4.0	28	6.508
4.2	21	6.629
4.4	13	6.768
4.6	1	6.975
4.7	-4	7.062
4.8	-14	7.235
5.0	-70	8.205
5.2	-244	11.217
5.4	-260	11.494
5.8	-278	11.806
6.0	-283	11.893
6.2	-288	11.979
6.4	-291	12.031
6.6	-294	12.083
6.8	-296	12.118
7.0	-298	12.152
7.2	-301	12.204
7.4	-302	12.222
7.8	-306	12.291
8.0	-307	12.308
8.2	-309	12.343
8.4	-310	12.360
8.6	-311	12.377
8.8	-312	12.395
9.0	-314	12.429
9.2	-315	12.447
9.6	-317	12.481
10.0	-318	12.449

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol  
% 40 su karışımındaki E (mV) ve p H  
değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	131	4.725
0.2	114	5.244
0.4	86	5.504
0.5	81	5.590
0.7	72	5.748
0.9	66	5.850
1.0	63	5.902
1.2	59	5.971
1.4	54	6.058
2.0	43	6.248
2.2	40	6.300
2.3	39	6.318
2.4	37	6.352
2.6	33	6.421
2.7	31	6.456
2.9	28	6.508
3.0	26	6.543
3.2	21	6.629
3.4	18	6.681
3.5	16	6.716
3.7	11	6.802
3.9	5	6.906
4.1	0	6.993
4.2	-2	7.027
4.4	-10	7.166
4.6	-21	7.356
4.8	-38	7.651
5.0	-84	8.447
5.1	-225	10.888
5.3	-272	11.702
5.5	-283	11.893
5.7	-291	12.031
5.8	-295	12.100
6.0	-299	12.170
6.3	-305	12.274
6.5	-309	12.343
6.7	-310	12.360
6.9	-313	12.412
7.0	-314	12.429
7.2	-316	12.464
7.4	-318	12.499
7.6	-319	12.516
7.9	-321	12.551
8.2	-322	12.568
8.4	-324	12.602
8.6	-325	12.620
8.8	-326	12.637
9.0	-326	12.637
9.2	-327	12.654
9.6	-329	12.689
10.0	-329	12.689

EK-9

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki E (mV) ve p H değerleri

2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki E (mV) ve p H

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	112	5.054
0.2	77	5.666
0.4	60	5.954
0.7	47	6.179
0.8	44	6.231
1.0	40	6.300
1.3	33	6.421
1.6	26	6.543
1.8	23	6.595
2.0	20	6.647
2.1	18	6.681
2.3	15	6.733
2.4	13	6.768
2.6	10	6.820
2.8	6	6.889
3.0	2	6.958
3.1	1	6.975
3.2	0	6.993
3.3	-1	7.010
3.5	-5	7.079
3.7	-9	7.149
3.9	-14	7.235
4.0	-16	7.270
4.2	-22	7.374
4.4	-29	7.495
4.6	-38	7.651
4.8	-50	7.858
5.0	-75	8.291
5.2	-217	10.750
5.4	-294	12.083
5.6	-305	12.274
5.8	-314	12.429
6.0	-318	12.500
6.2	-322	12.568
6.4	-326	12.637
6.6	-328	12.672
6.8	-331	12.723
7.0	-333	12.758
7.4	-336	12.810
7.6	-337	12.828
7.8	-339	12.862
8.0	-341	12.897
8.2	-341	12.897
8.4	-342	12.914
8.6	-343	12.931
8.8	-344	12.949
9.0	-345	12.966
9.2	-346	12.983
9.4	-346	12.983
9.8	-347	13.001
10.0	-348	13.010

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	90	5.435
0.2	46	6.196
0.4	32	6.439
0.5	28	6.508
0.7	20	6.647
1.0	12	6.785
1.2	7	6.872
1.3	5	6.906
1.6	0	6.993
1.7	-1	7.010
1.9	-4	7.062
2.0	-5	7.079
2.2	-9	7.149
2.4	-12	7.201
2.6	-14	7.235
3.0	-21	7.356
3.2	-25	7.426
3.4	-29	7.495
3.5	-30	7.512
3.7	-35	7.599
3.9	-39	7.668
4.1	-44	7.755
4.3	-50	7.858
4.5	-60	8.032
4.7	-72	8.239
4.9	-94	8.620
5.0	-120	9.070
5.2	-298	12.152
5.4	-325	12.620
5.6	-333	12.758
5.8	-339	12.862
6.0	-342	12.914
6.2	-345	12.966
6.4	-348	13.018
6.6	-350	13.053
6.8	-352	13.087
7.0	-353	13.105
7.2	-356	13.157
7.4	-357	13.172
7.6	-358	13.191
7.8	-359	13.208
8.2	-360	13.226
8.6	-361	13.243
9.0	-362	13.260
9.6	-365	13.312
10.0	-365	13.312



EK-10

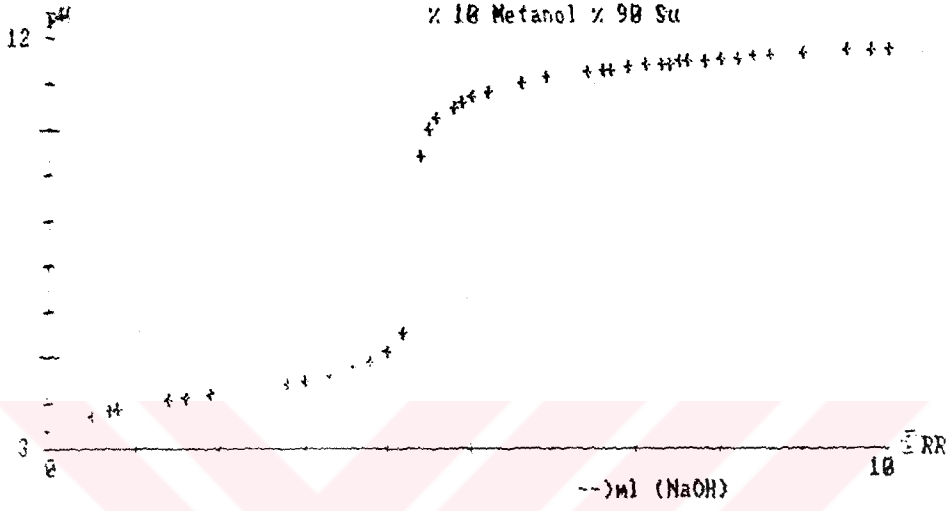
2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki E (mV) ve p H değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	58	5.989
0.2	5	6.906
0.3	-2	7.027
0.5	-12	7.201
0.7	-19	7.322
0.9	-23	7.391
1.0	-25	7.426
1.3	-31	7.530
1.5	-34	7.581
1.7	-36	7.616
1.8	-38	7.651
2.0	-40	7.685
2.2	-42	7.720
2.4	-44	7.755
2.6	-46	7.789
2.8	-49	7.841
3.0	-51	7.846
3.2	-54	7.928
3.4	-56	7.962
3.7	-61	8.049
3.9	-64	8.101
4.1	-67	8.153
4.3	-70	8.205
4.5	-75	8.291
4.7	-80	8.378
4.9	-85	8.464
5.1	-93	8.603
5.3	-103	8.776
5.5	-121	9.088
5.7	-176	10.040
5.9	-330	12.706
6.1	-352	13.087
6.3	-359	13.208
6.5	-363	13.278
6.7	-367	13.347
6.9	-369	13.382
7.0	-371	13.416
7.4	-374	13.468
7.6	-376	13.503
8.2	-380	13.572
8.6	-381	13.589
8.9	-382	13.607
9.2	-382	13.607
9.8	-384	13.641
10.0	-384	13.641

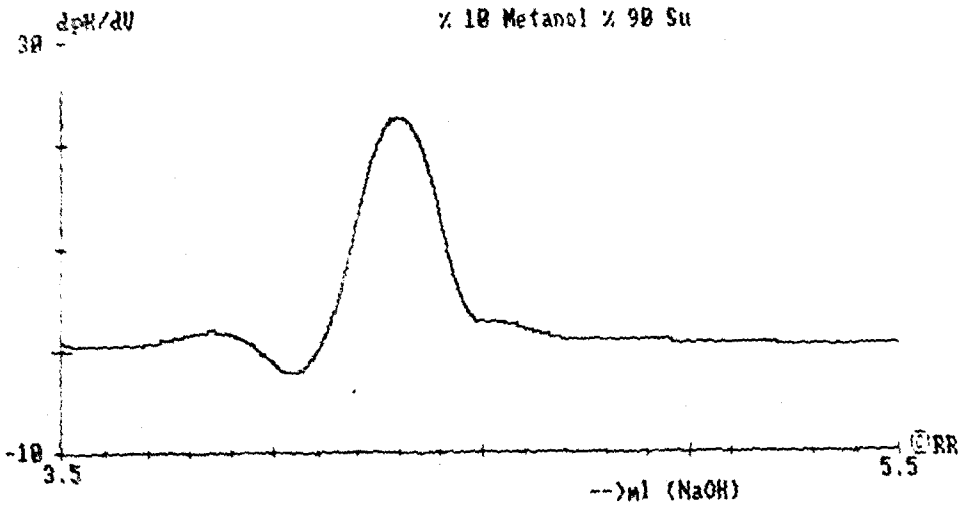
2,5 -Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki E (mV) ve pH değerleri

NaOH V(ml)	E (mV)	pH
0.0	10	6.820
0.1	-26	7.443
0.2	-43	7.737
0.4	-62	8.066
0.6	-70	8.205
0.8	-72	8.239
1.0	-78	8.343
1.2	-81	8.395
1.6	-82	8.413
2.1	-87	8.499
2.6	-93	8.603
3.2	-100	8.724
3.3	-102	8.759
3.5	-104	8.793
3.7	-107	8.845
4.0	-113	8.949
5.4	-265	11.581
5.5	-295	12.100
5.6	-308	12.325
5.7	-319	12.516
5.8	-327	12.654
5.9	-331	12.724
6.0	-334	12.776
6.2	-338	12.845
6.5	-342	12.914
6.7	-345	12.966
6.8	-348	12.983
7.8	-351	13.070
8.0	-352	13.087
8.2	-353	13.105
8.4	-354	13.122
8.6	-356	13.157
8.8	-357	13.174
9.0	-358	13.191
9.4	-359	13.209
9.7	-361	13.243
10.0	-362	13.260

EK-11

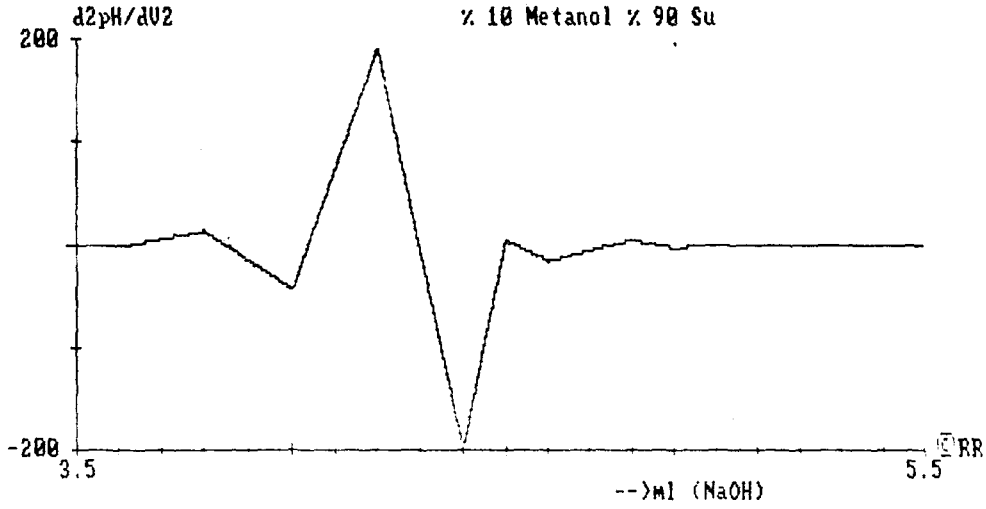


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol %90 su karışımındaki titrasyon eğrisi

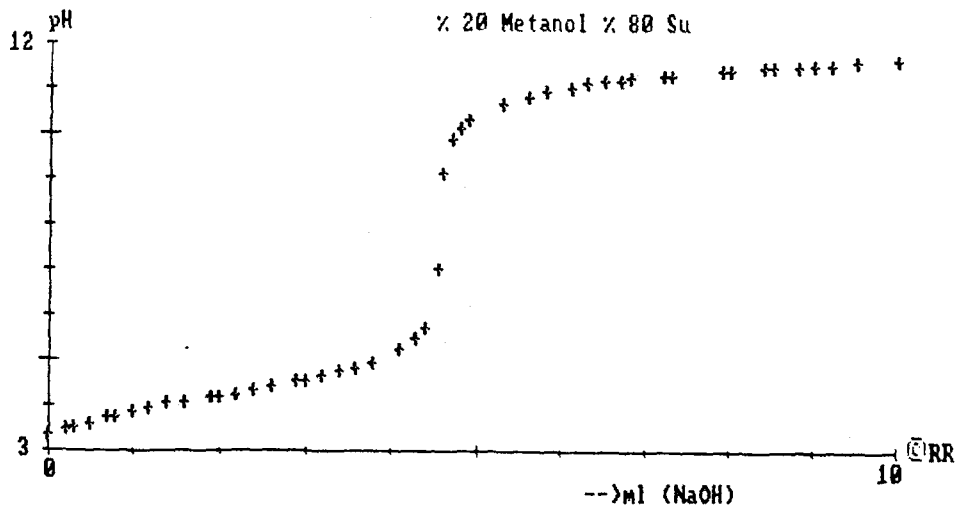


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki birinci türev grafiği

EK-12



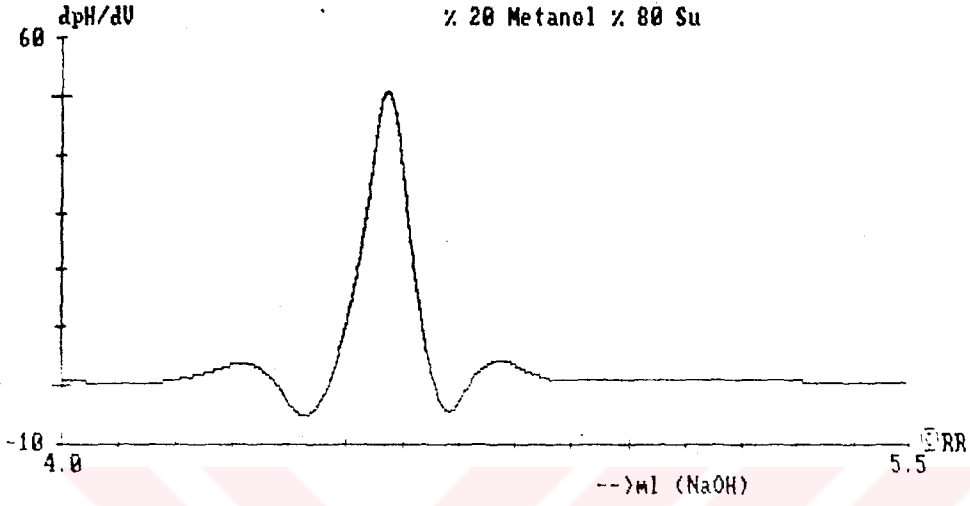
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 metanol % 90 su karışımındaki ikinci türev grafiği



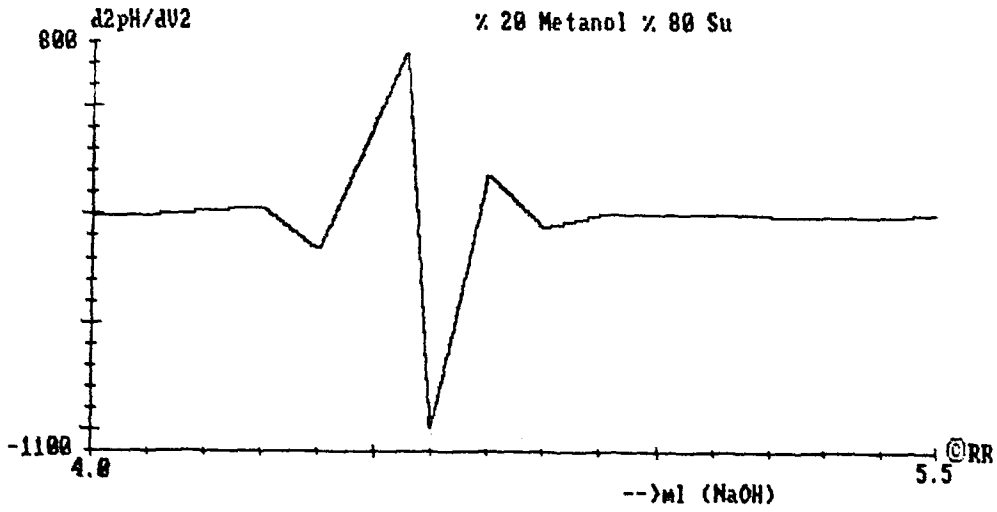
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki titrasyon eğrisi



EK-13

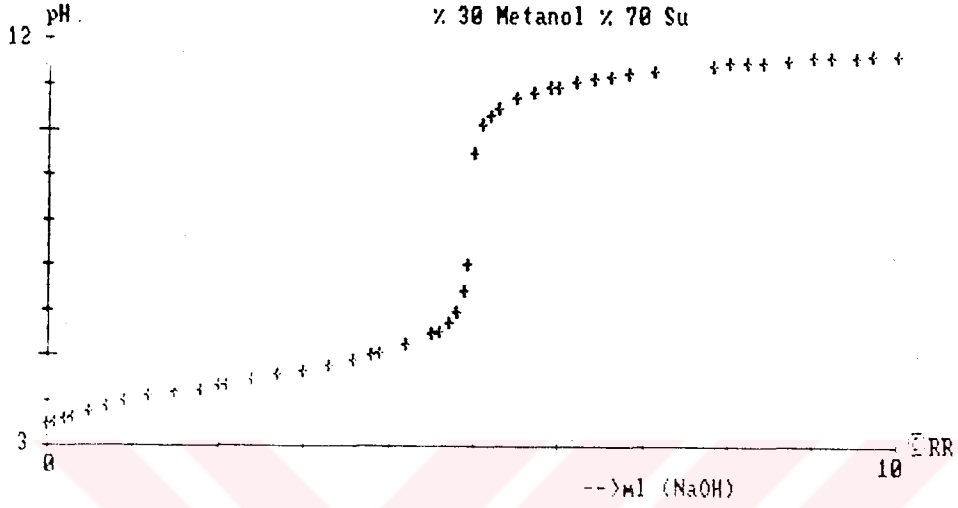


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki birinci türev grafiği

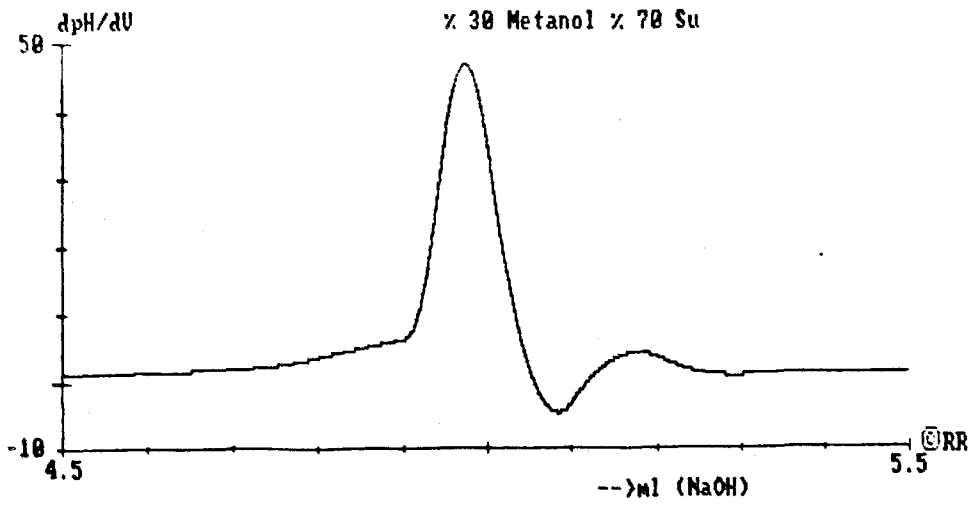


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 metanol % 80 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-14

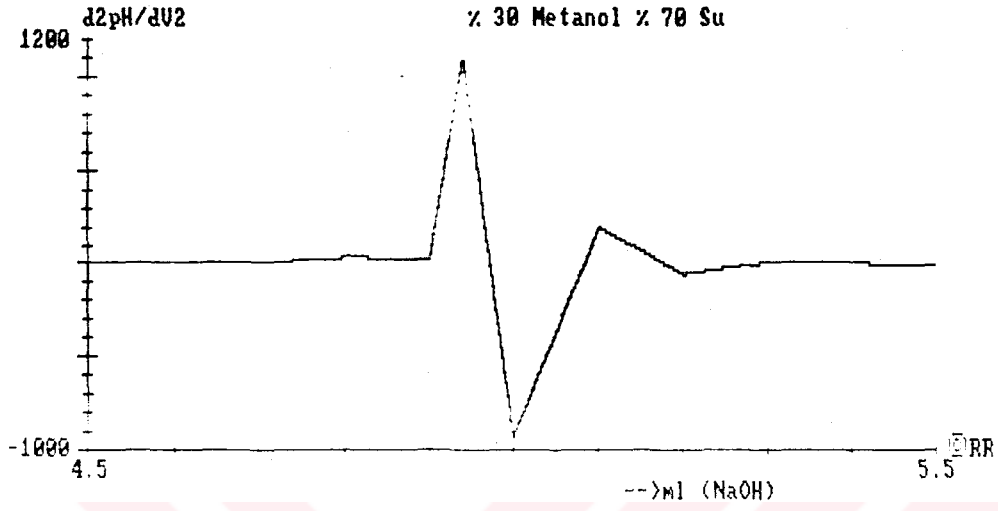


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki titrasyon eğrisi

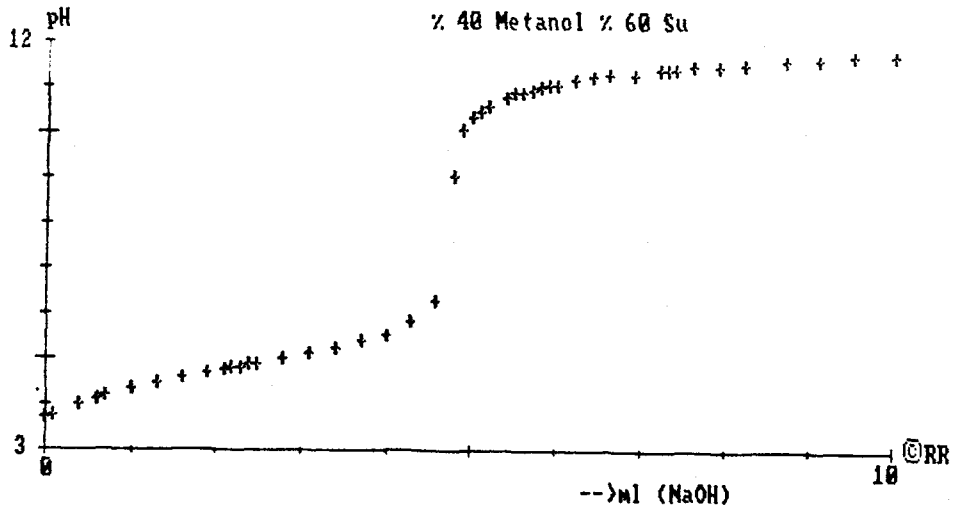


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki birinci türev grafiği

EK-15

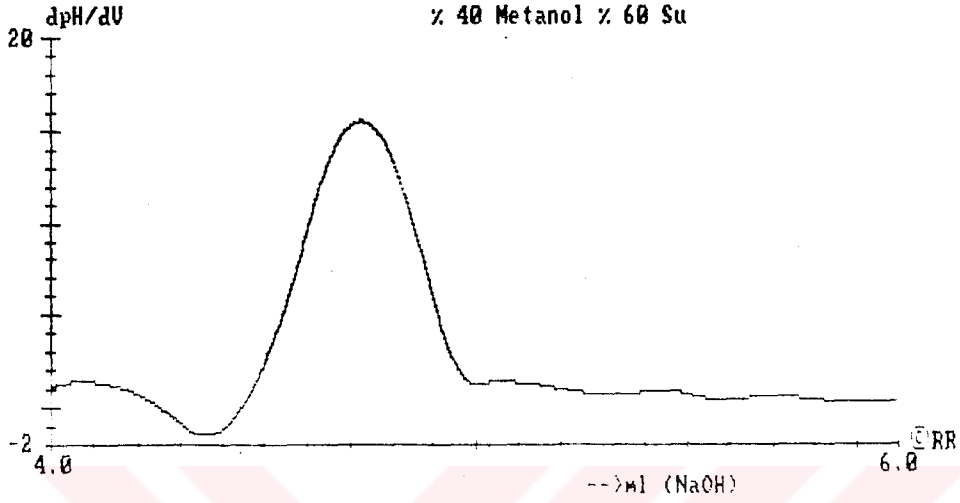


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 metanol % 70 su karışımındaki ikinci türev grafiği

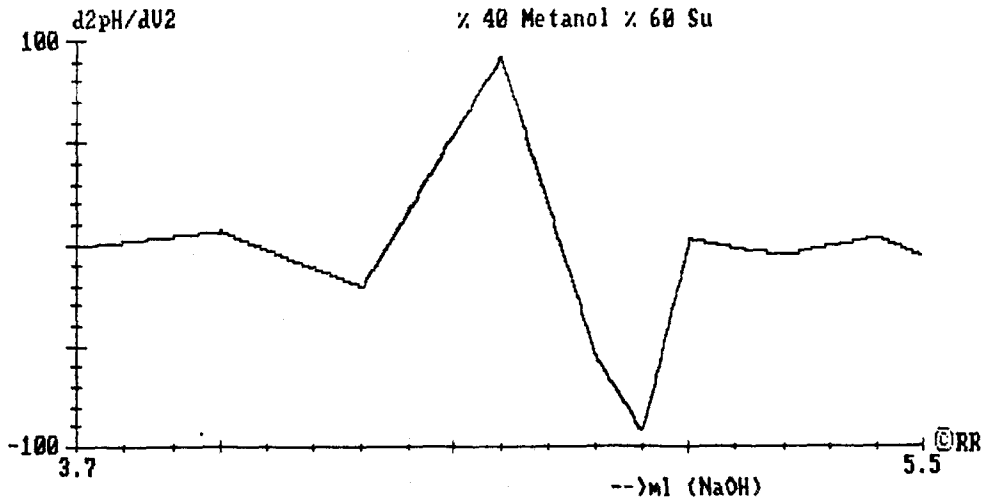


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-16

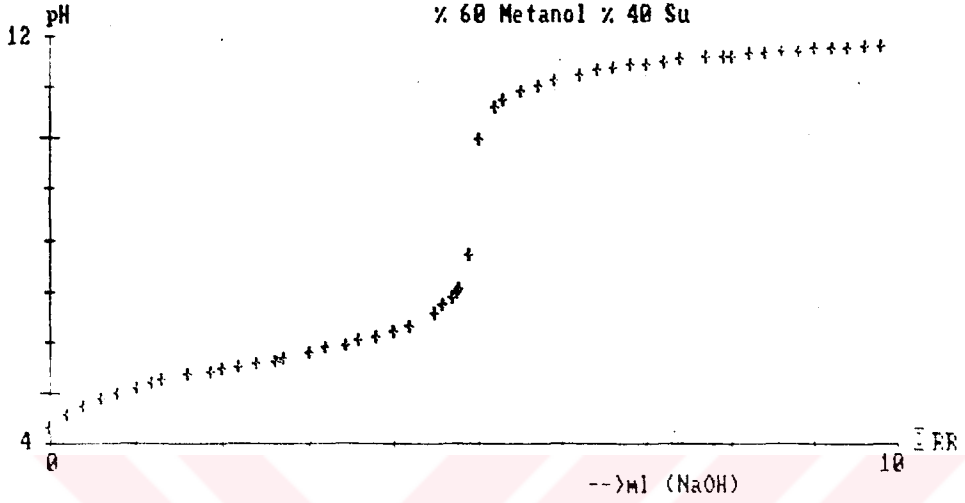


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımındaki birinci türev grafiği

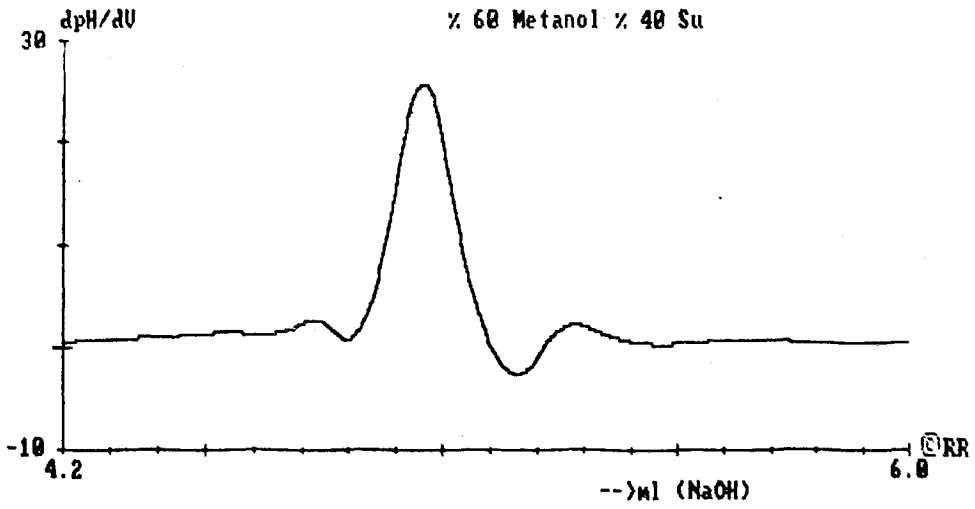


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 metanol % 60 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-17

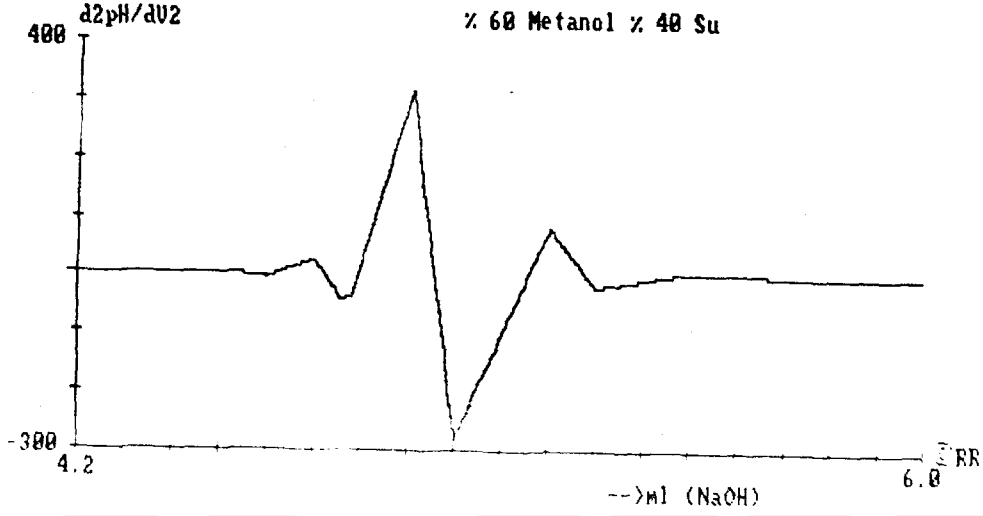


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol %40 su karışımındaki titrasyon eğrisi

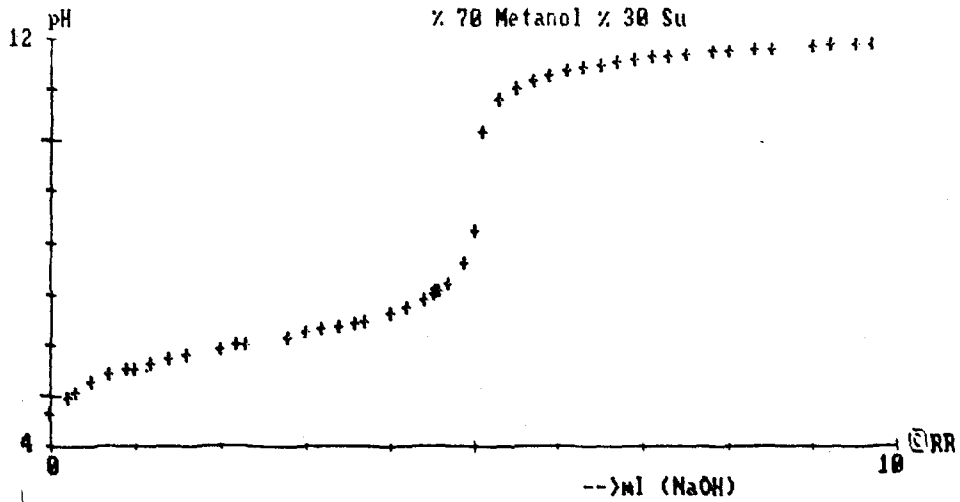


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımındaki birinci türev grafiği

EK-18

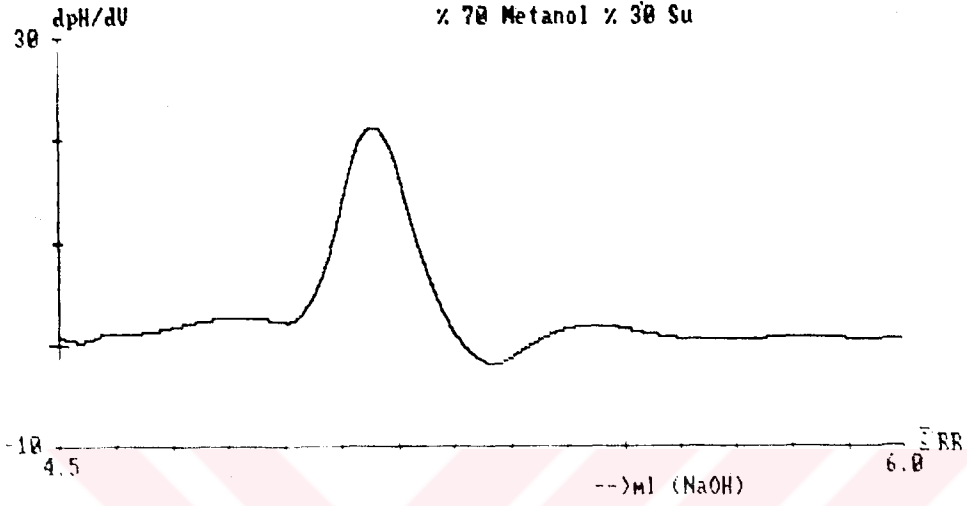


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 metanol % 40 su karışımındaki ikinci türev grafiği

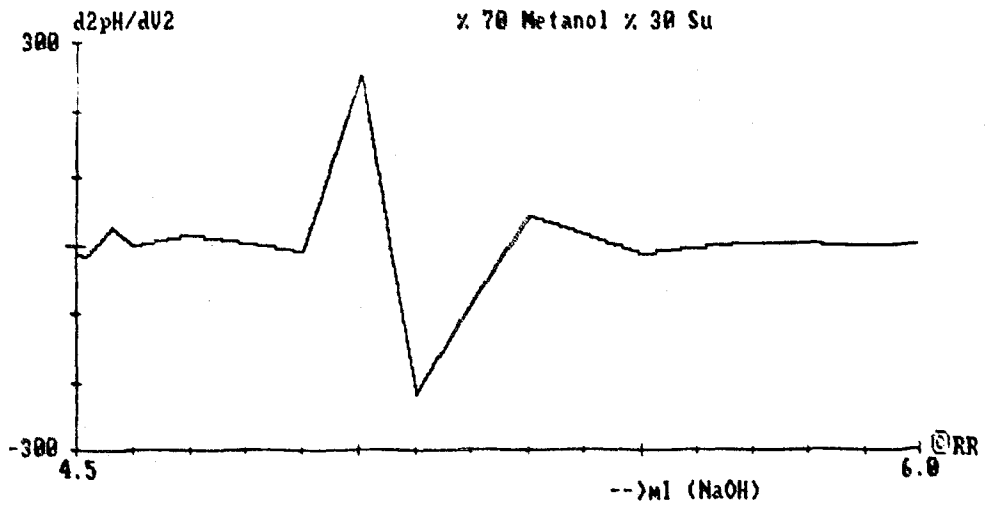


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-19

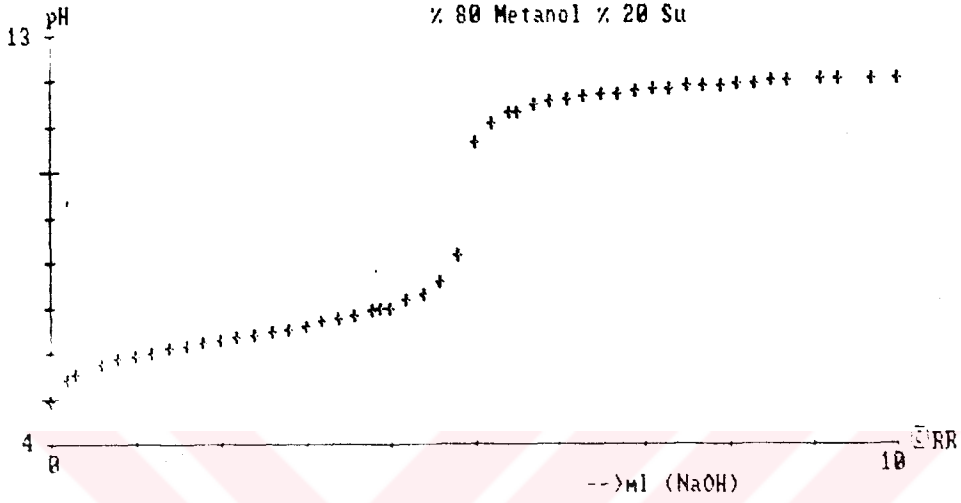


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımındaki birinci türev grafiği

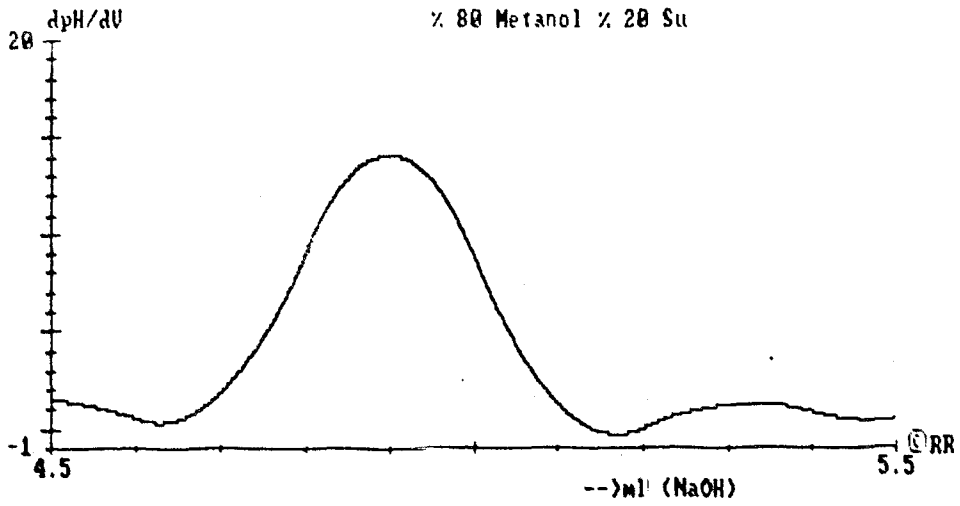


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 metanol % 30 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-20



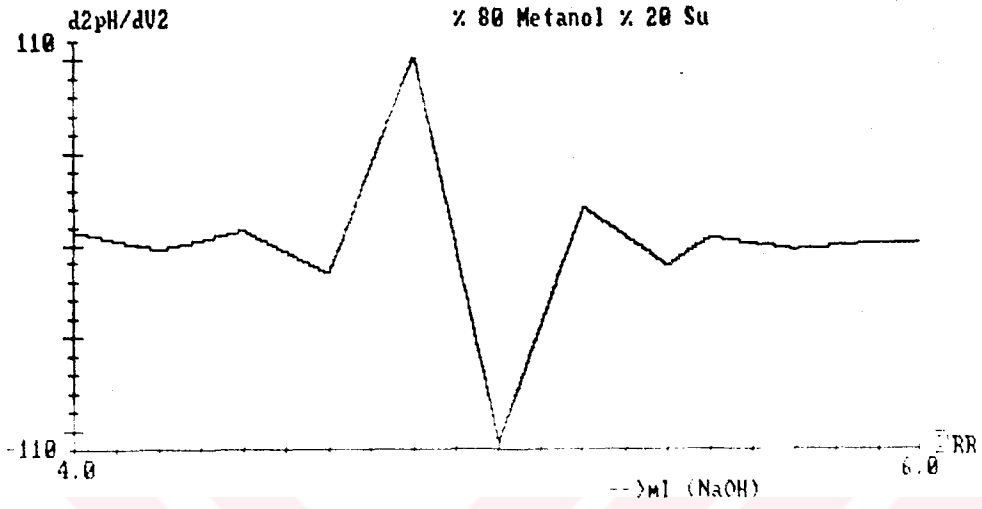
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol %20 su karışımındaki titrasyon eğrisi



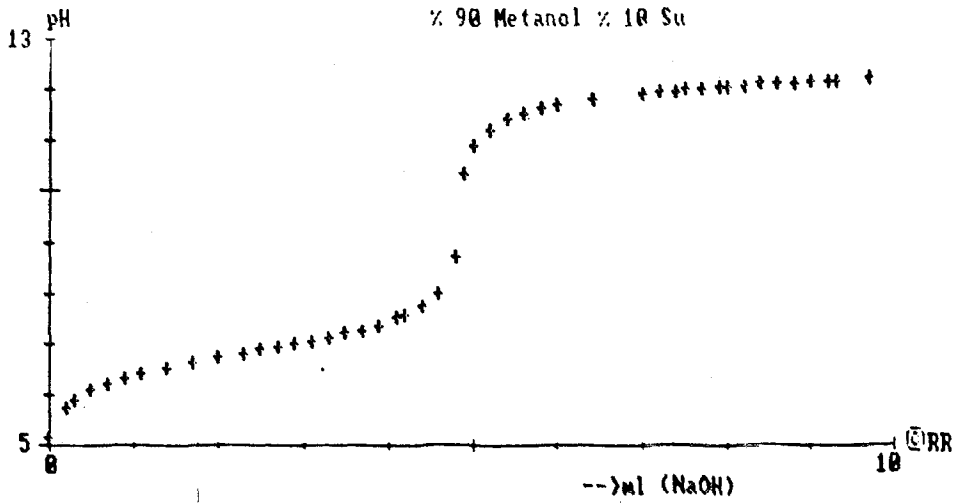
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımındaki birinci türev grafiği



EK-21

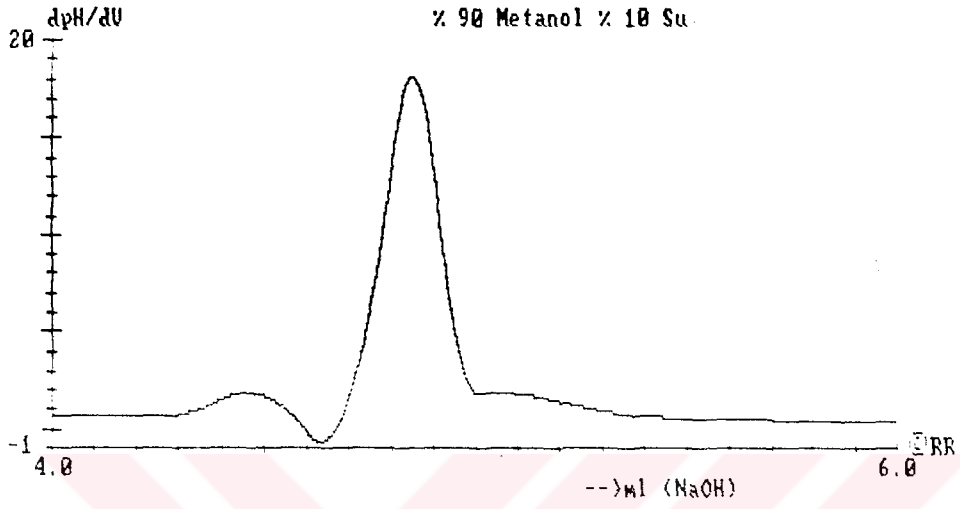


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 metanol % 20 su karışımındaki ikinci türev grafiği

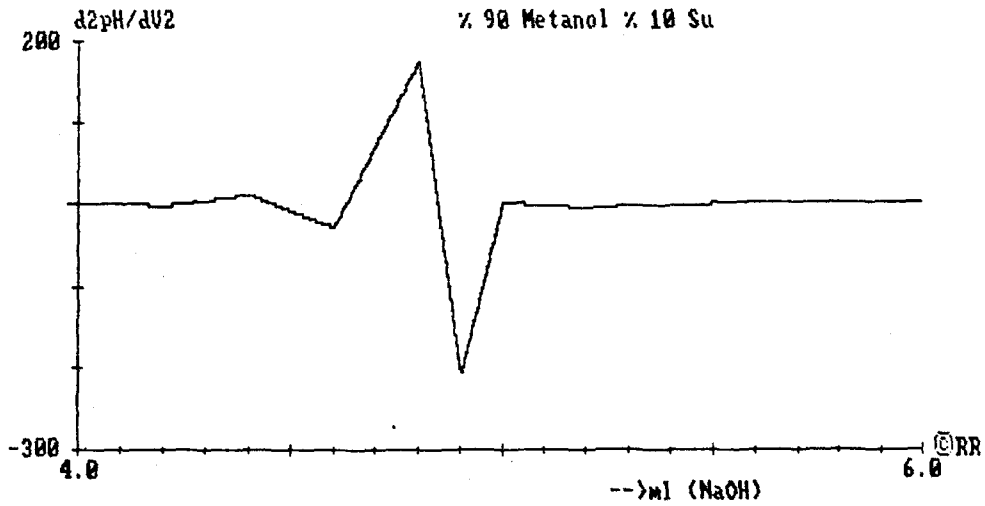


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-22

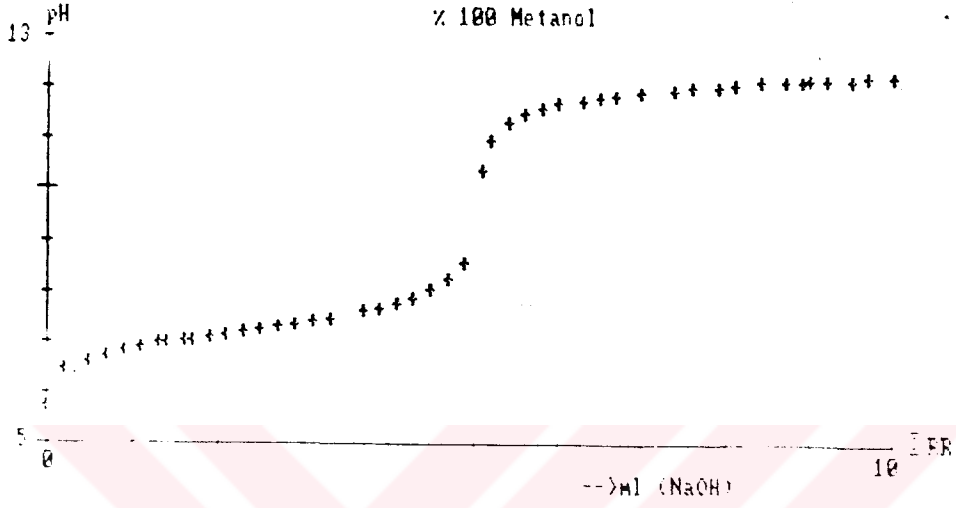


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımındaki birinci türev grafiği

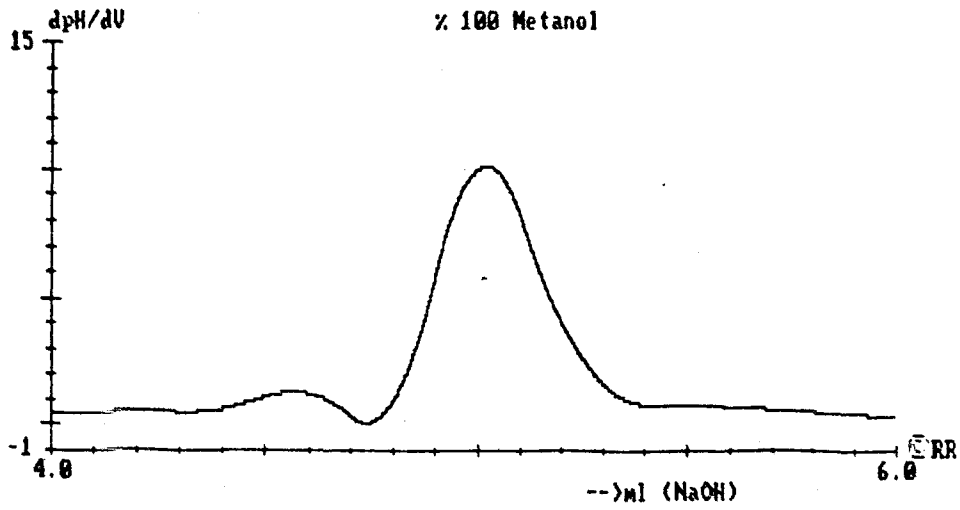


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 metanol % 10 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-23

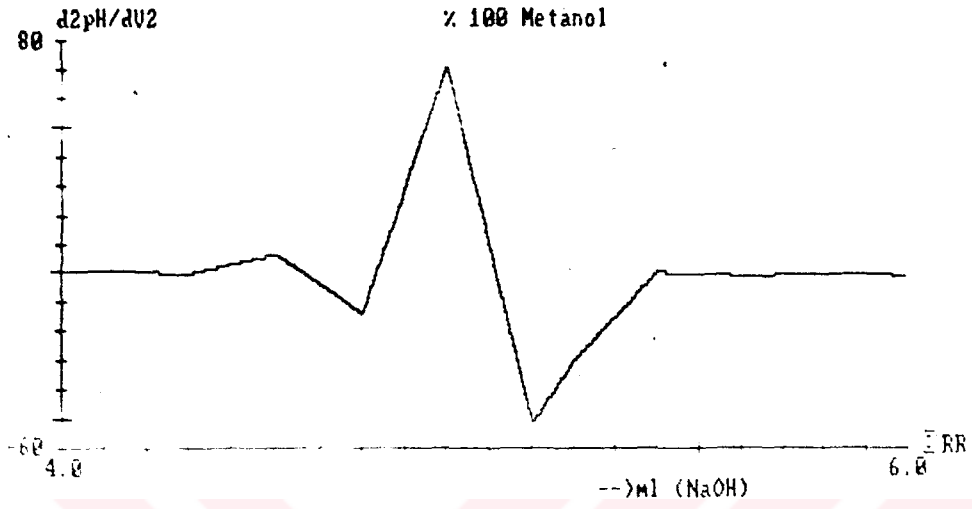


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki titrasyon eğrisi



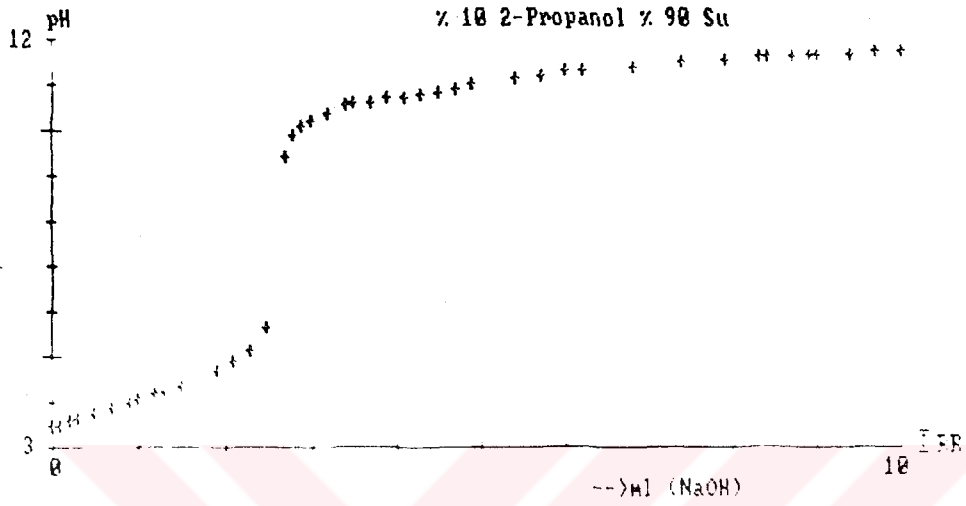
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 100 metanoldeki birinci türev grafiği

EK-24

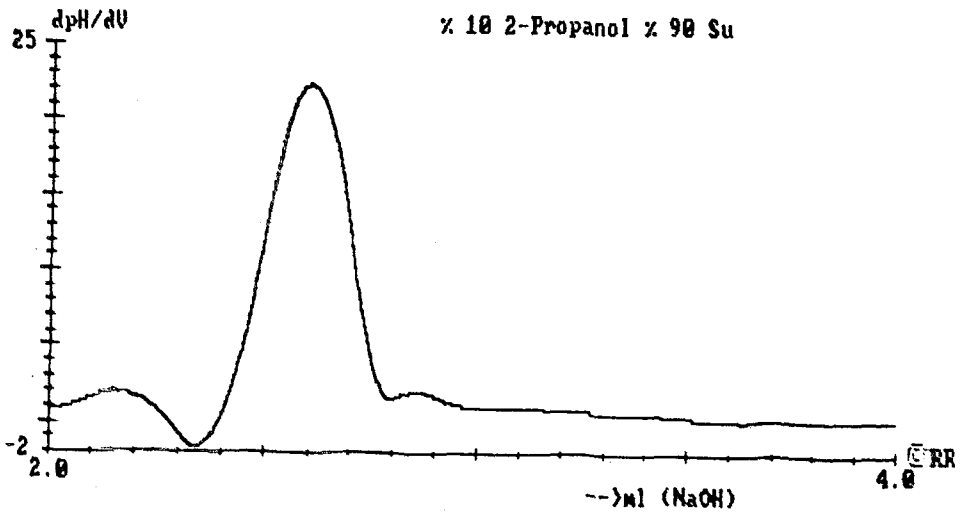


2.5- Dimetilbenzoik asidin %100 metanoldeki ikinci türev grafiği

EK-25

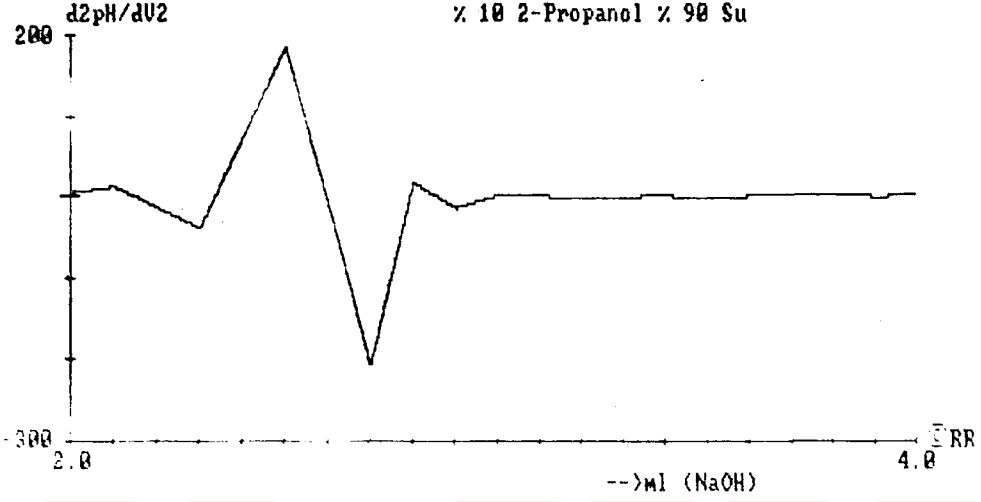


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki titrasyon eğrisi

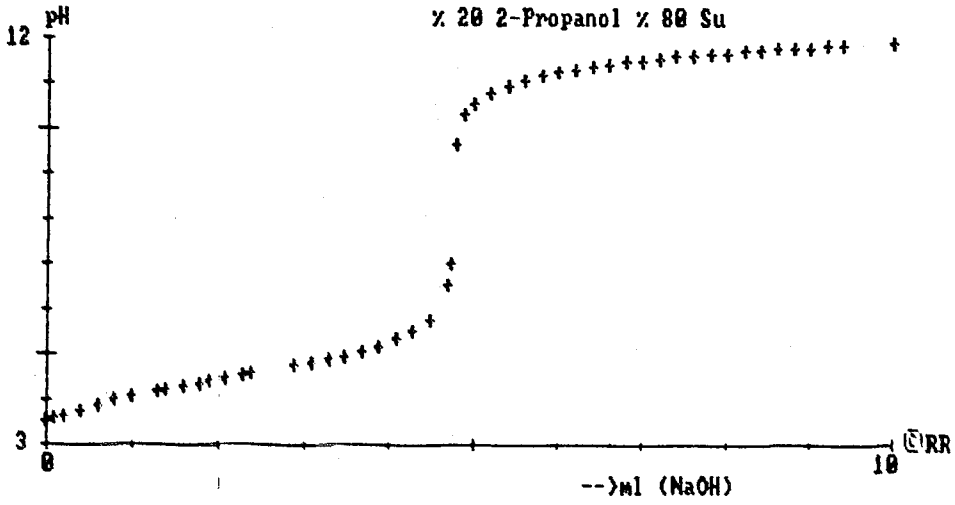


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki birinci türev grafiği

EK-26

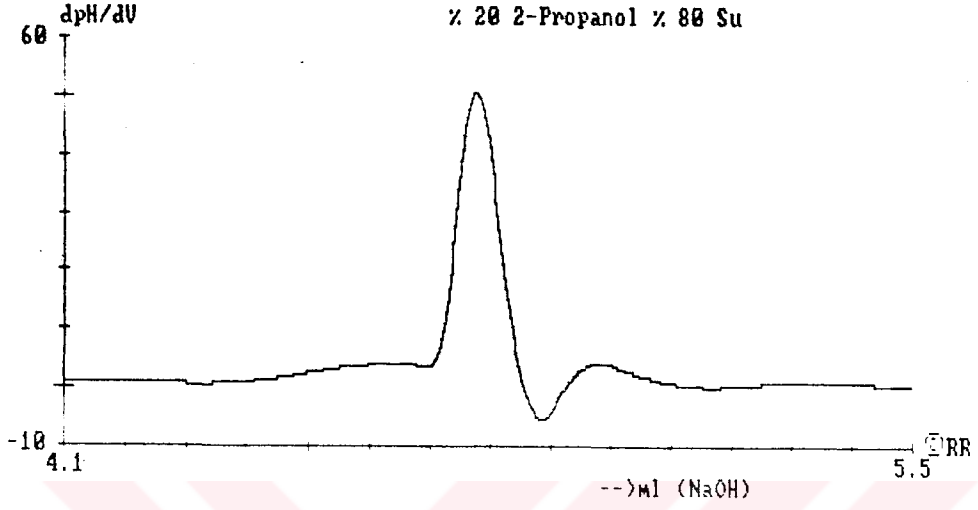


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 10 izopropanol % 90 su karışımındaki ikinci türev grafiği

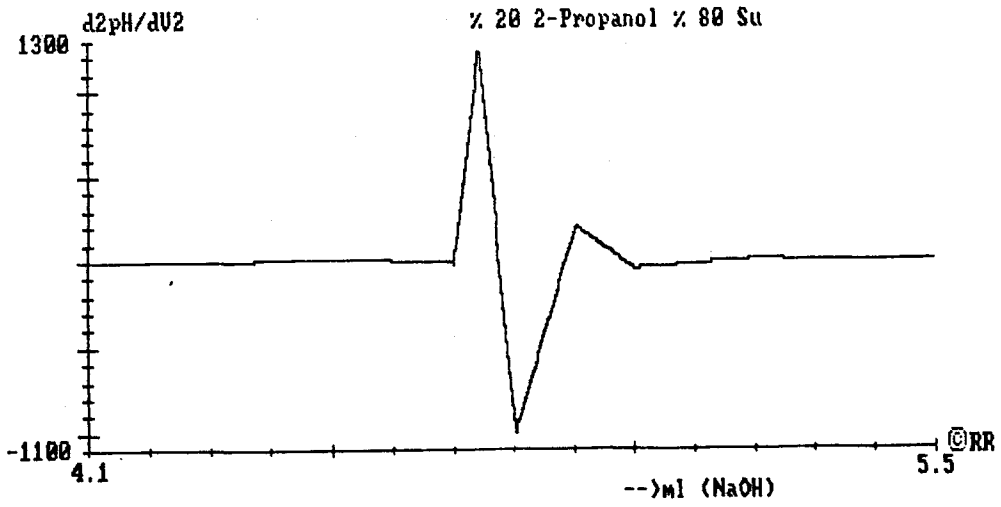


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-27

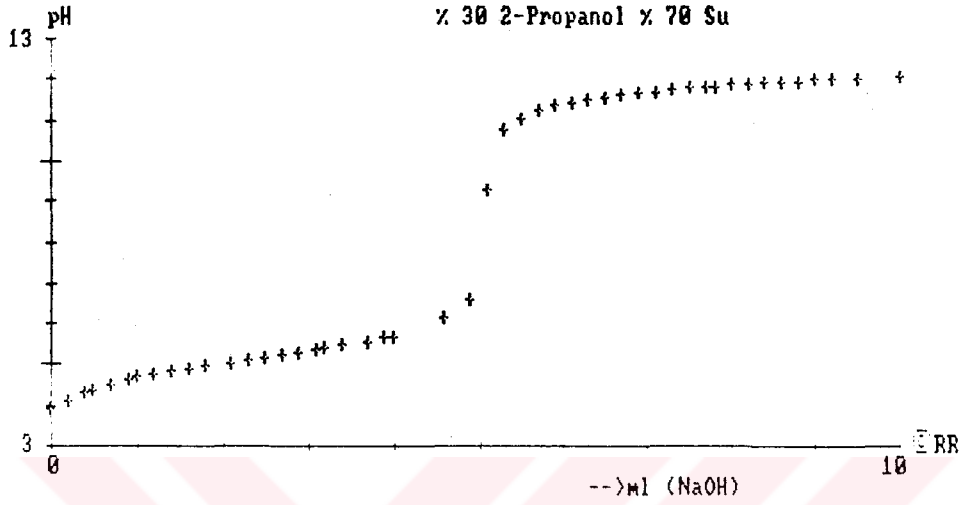


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki birinci türev grafiği

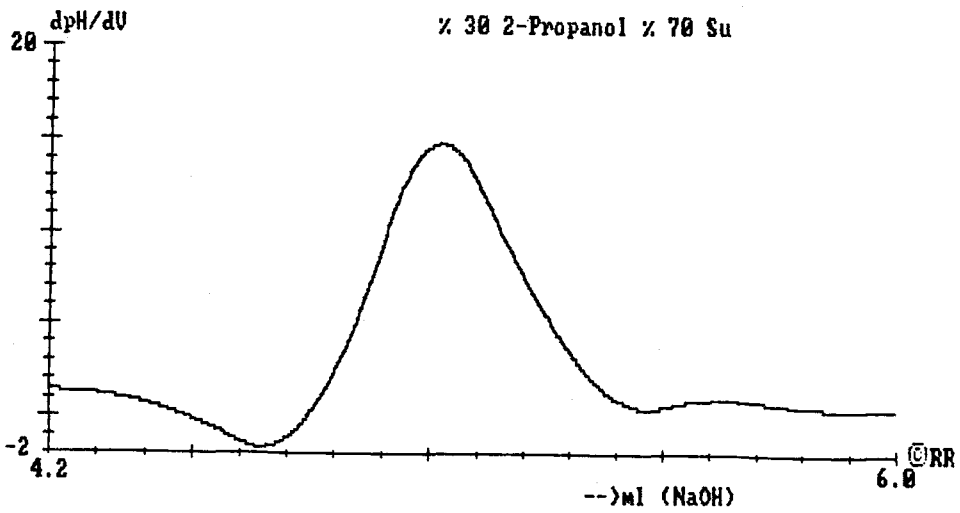


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 20 izopropanol % 80 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-28



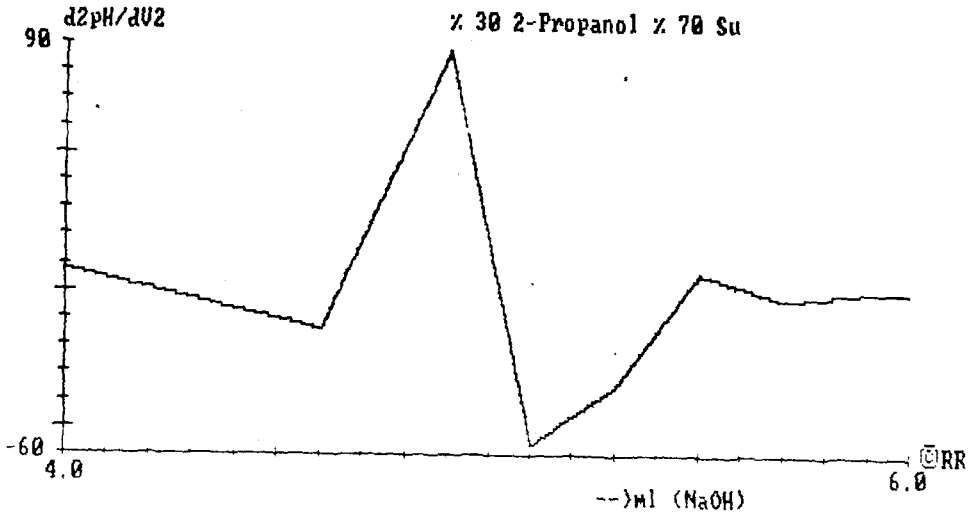
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışımındaki titrasyon eğrisi



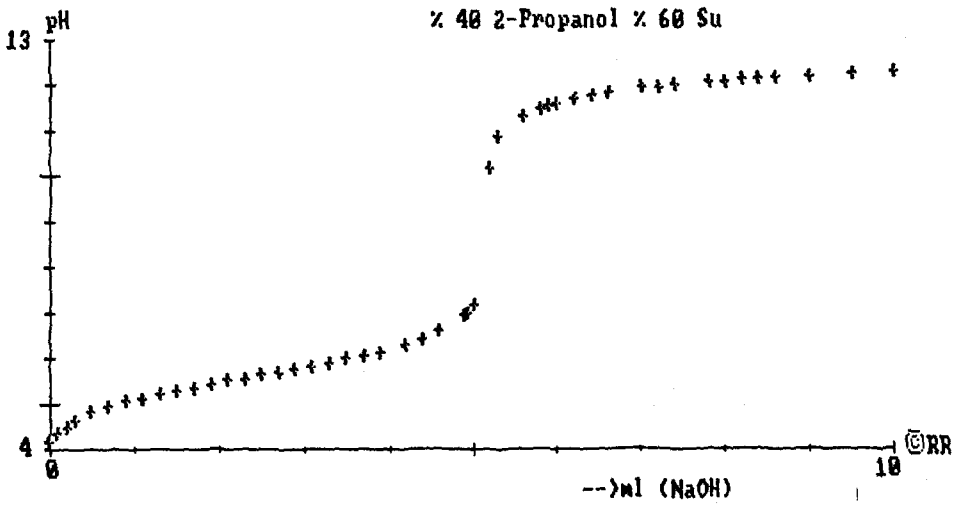
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol % 70 su karışımındaki birinci türev grafiği



EK-29

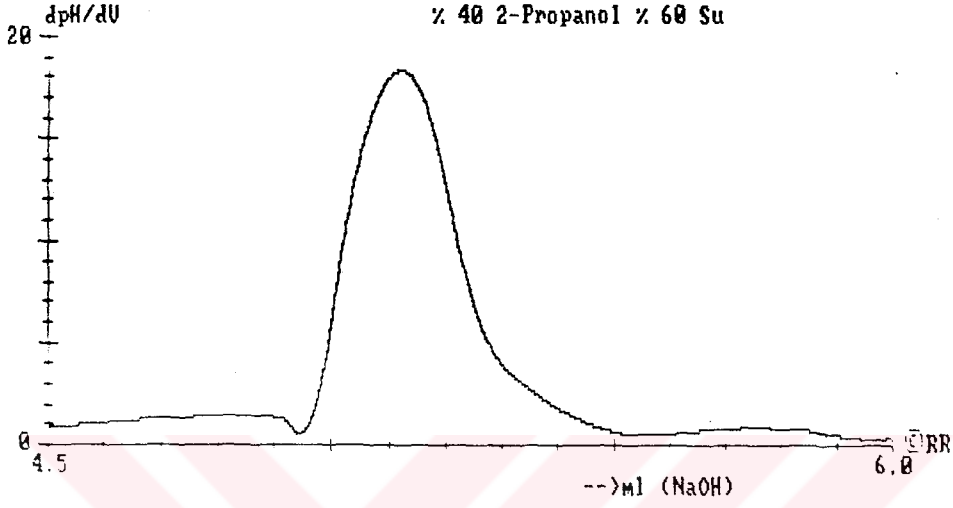


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 30 izopropanol %70 su karışımındaki ikinci türev grafiği

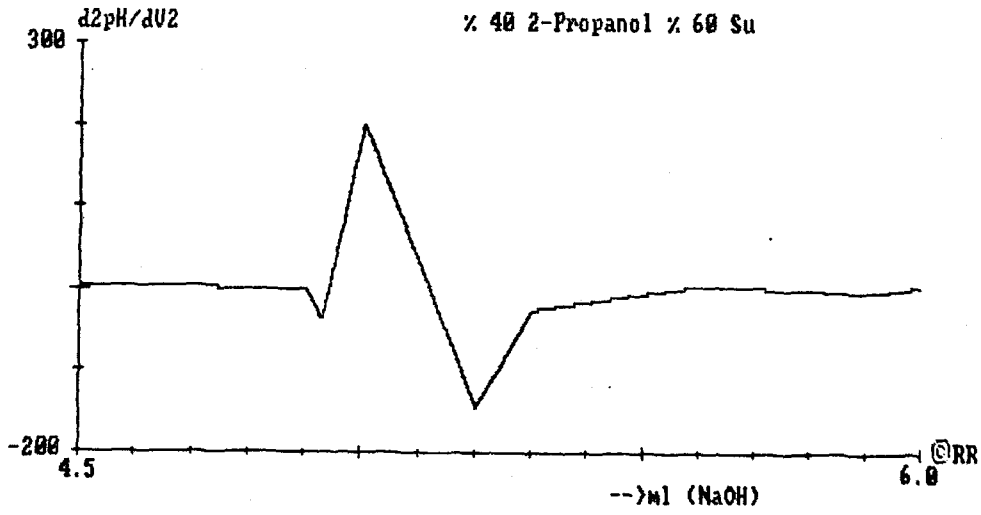


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-30

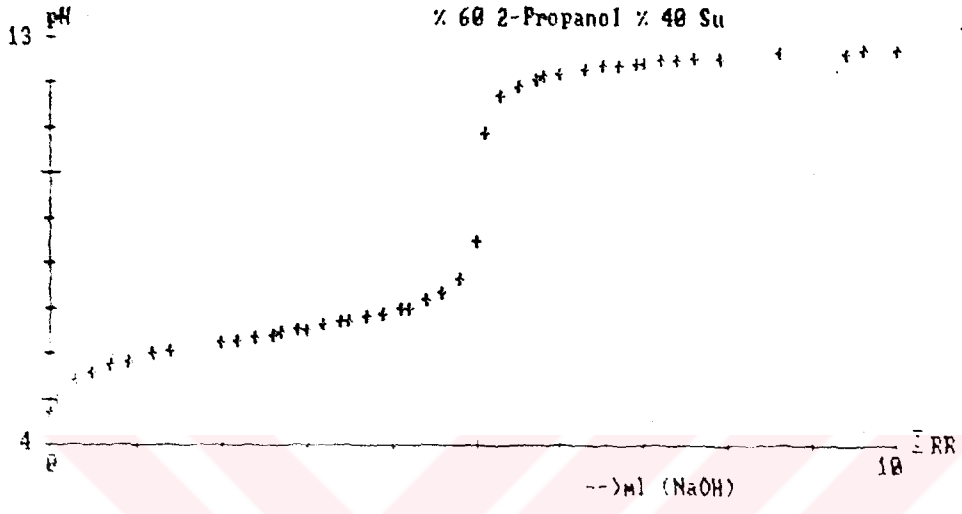


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki birinci türev grafiği

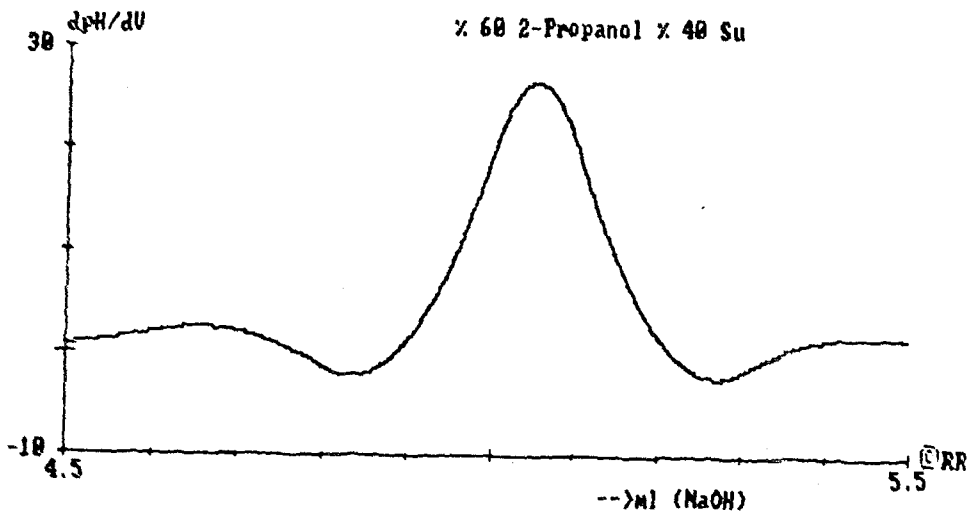


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 40 izopropanol % 60 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-31

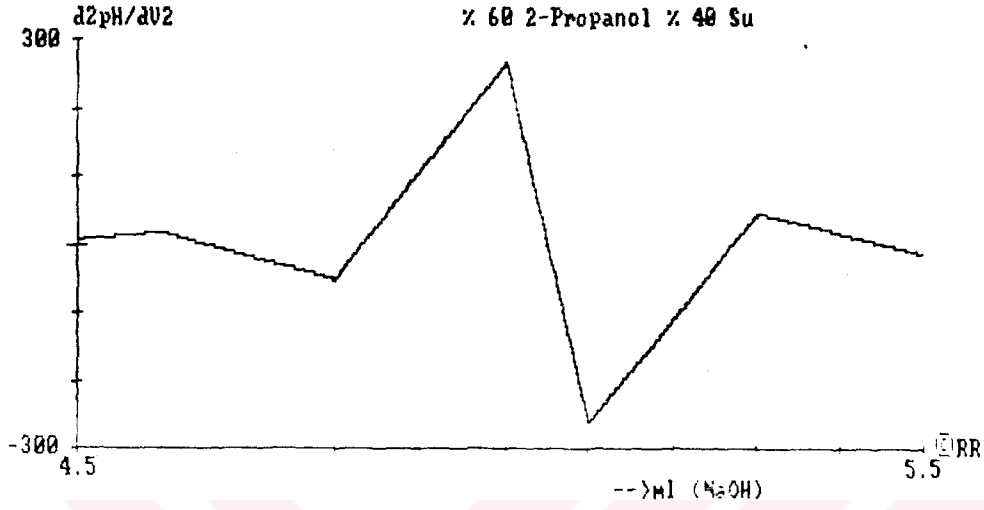


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki titrasyon eğrisi

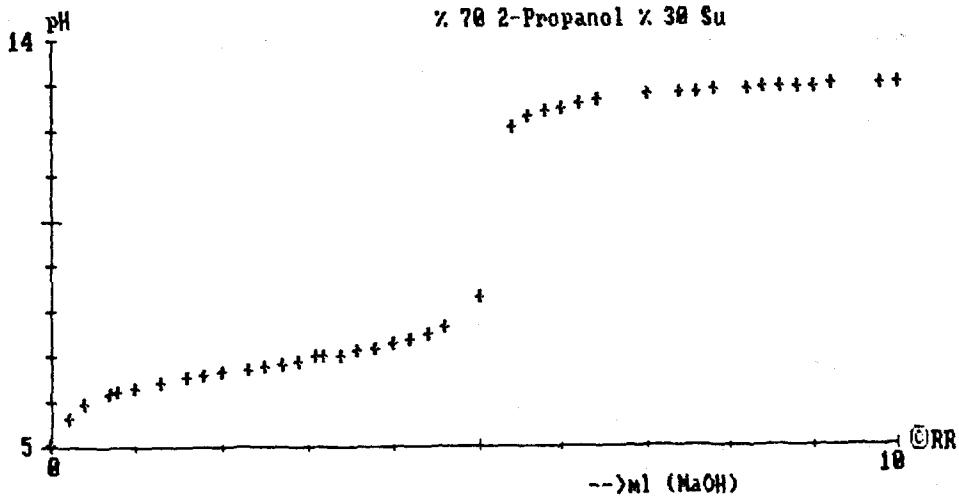


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki birinci türev grafiği

EK-32

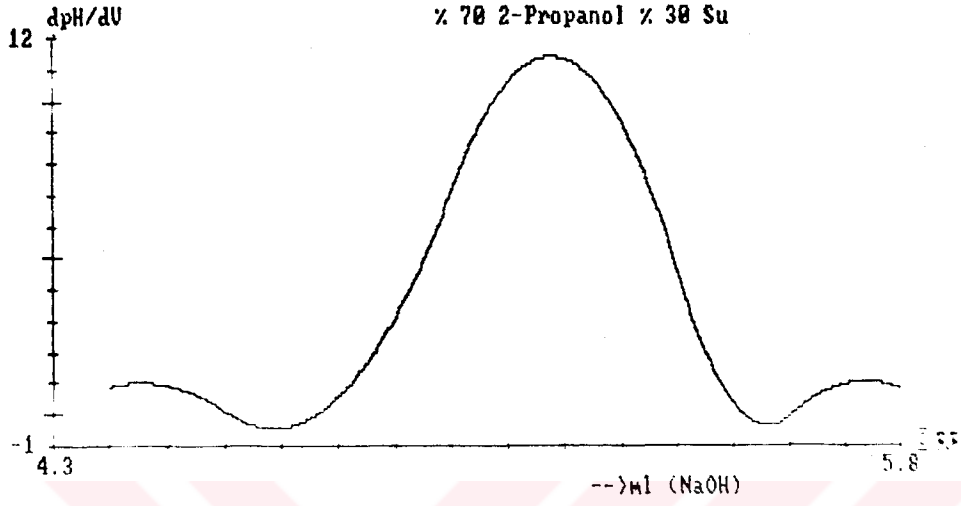


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 60 izopropanol % 40 su karışımındaki ikinci türev grafiği

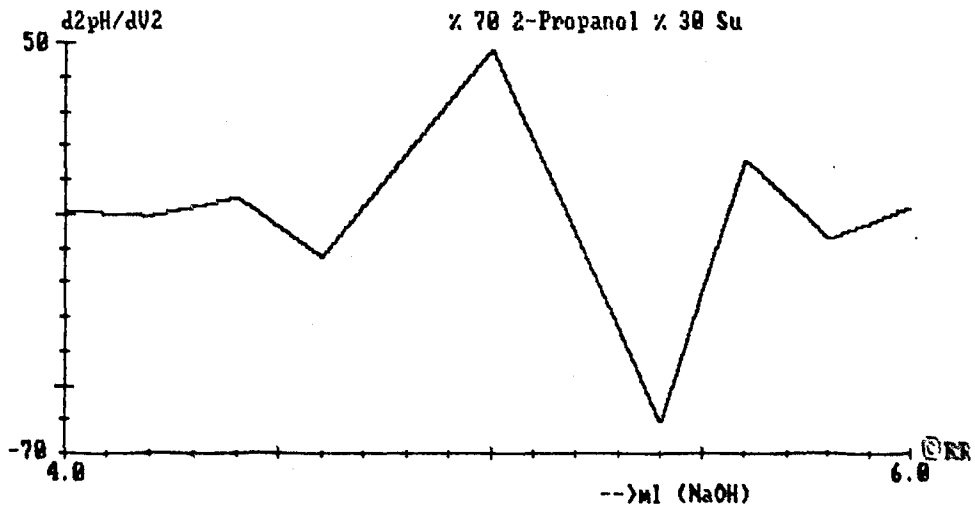


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-33

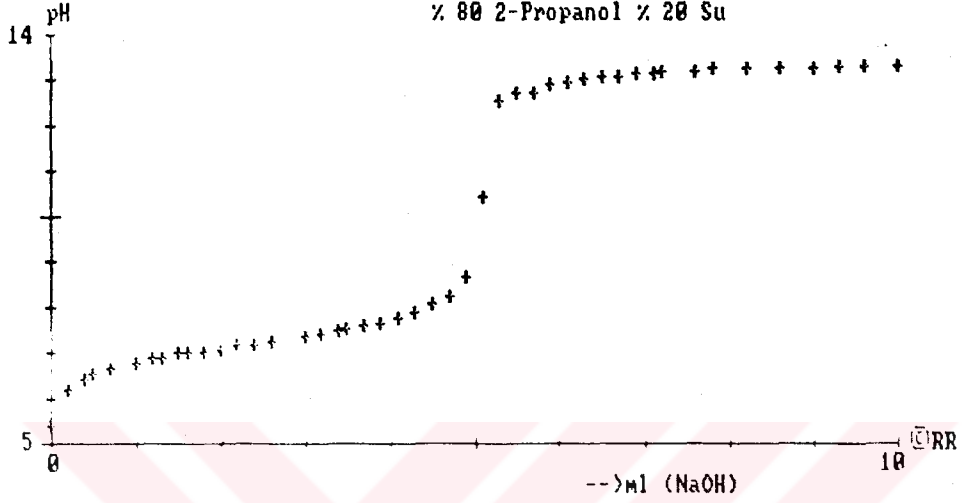


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki birinci türev grafiği

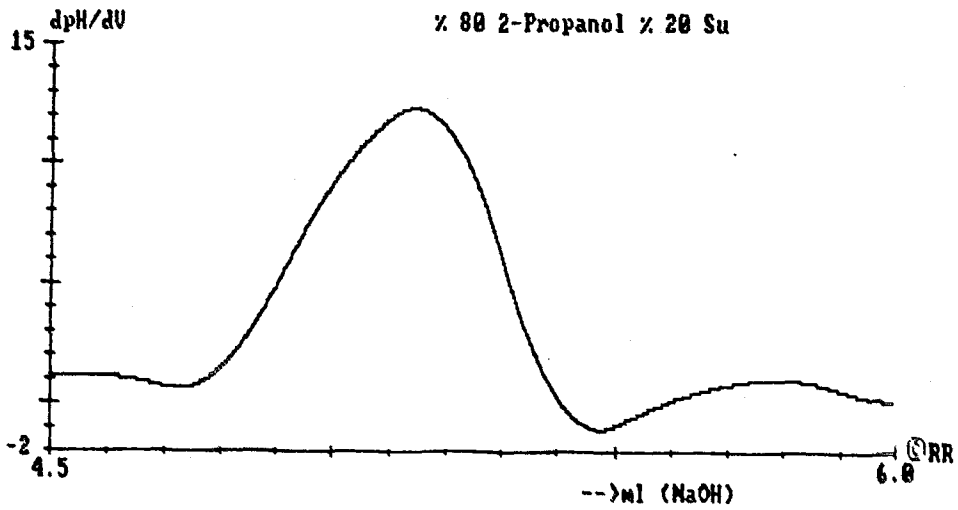


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 70 izopropanol % 30 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-34

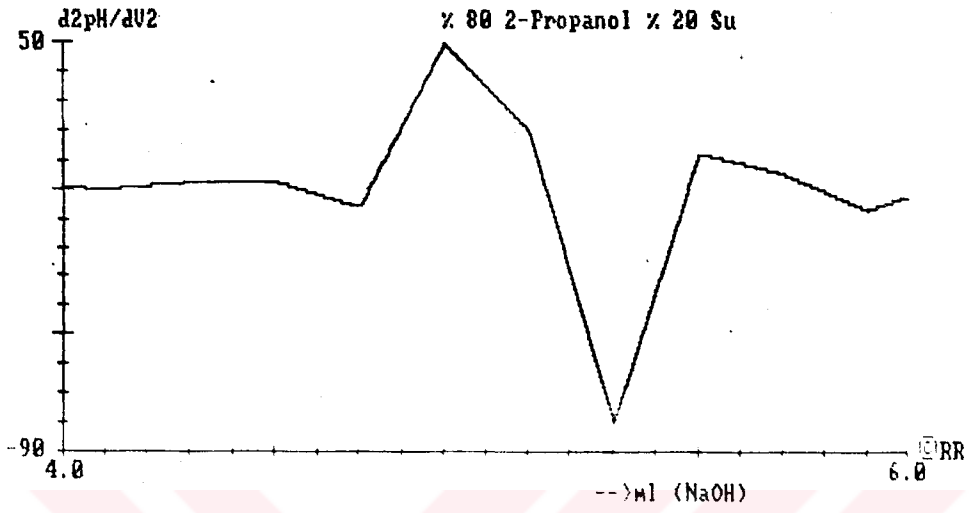


**2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki titrasyon eğrisi**

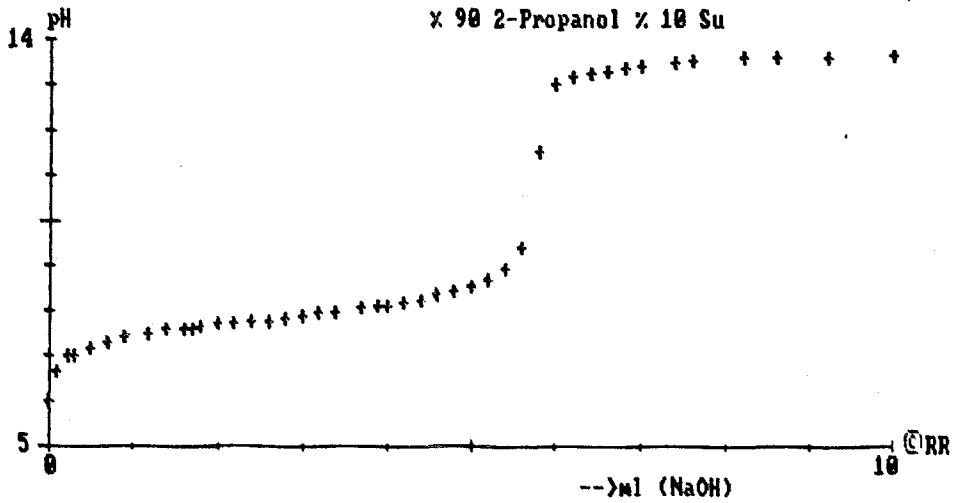


**2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol % 20 su karışımındaki birinci türev grafiği**

EK-35

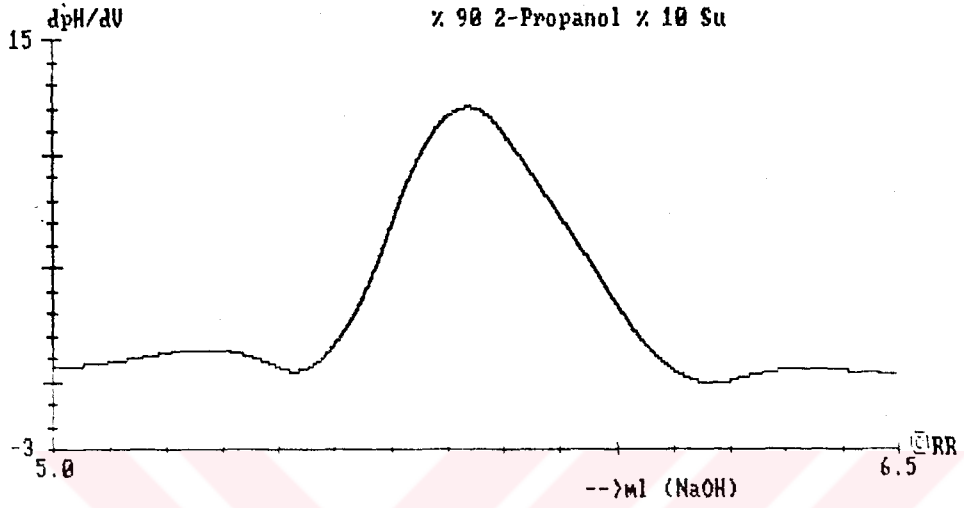


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 80 izopropanol %20 su karışımındaki ikinci türev grafiği

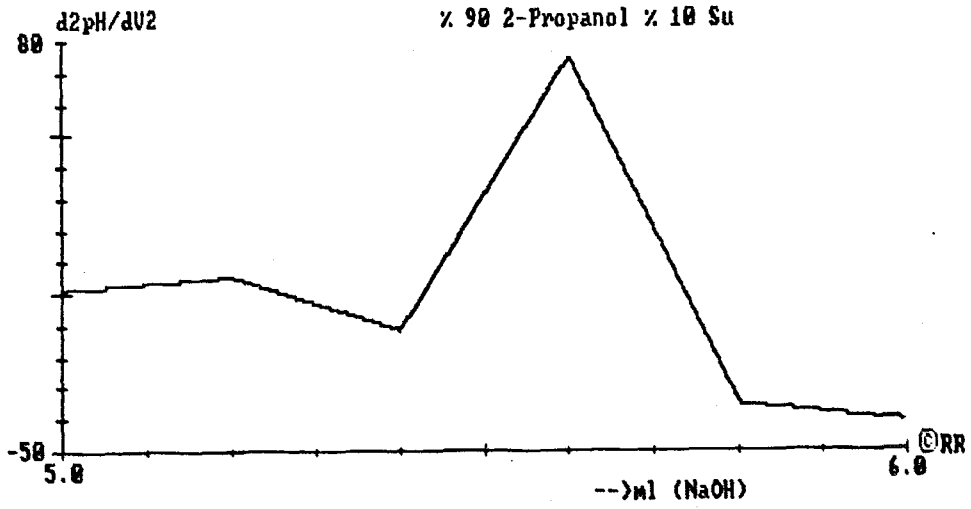


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol, % 10 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-36



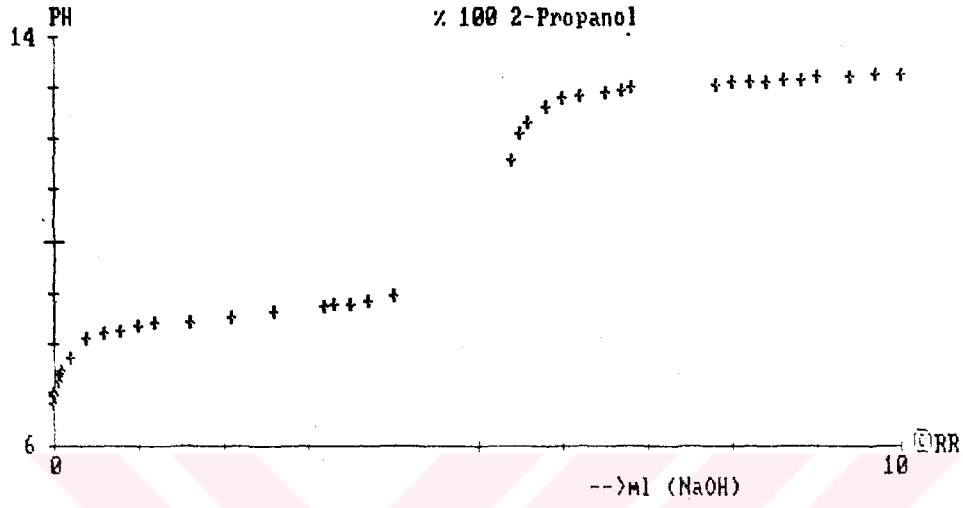
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki birinci türev grafiği



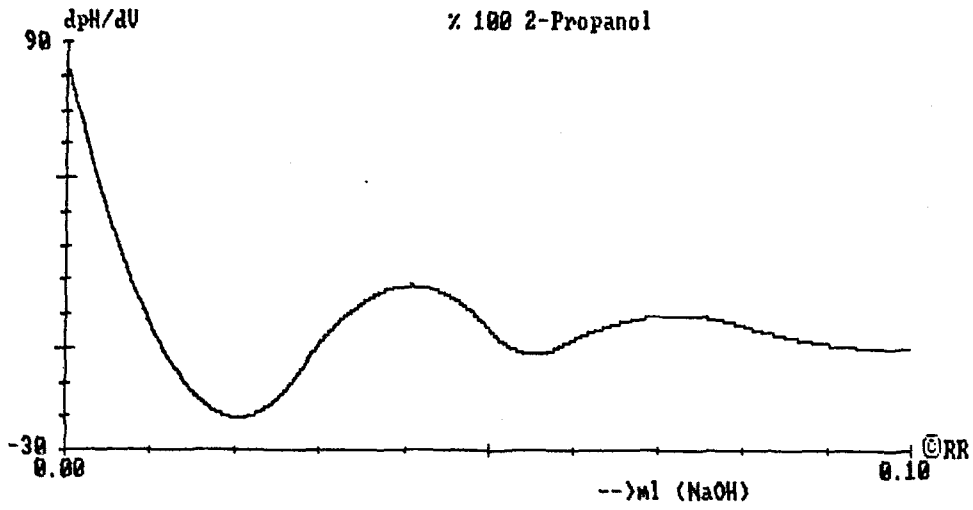
2,5- Dimetilbenzoik asidin % 90 izopropanol % 10 su karışımındaki ikinci türev grafiği



EK-37

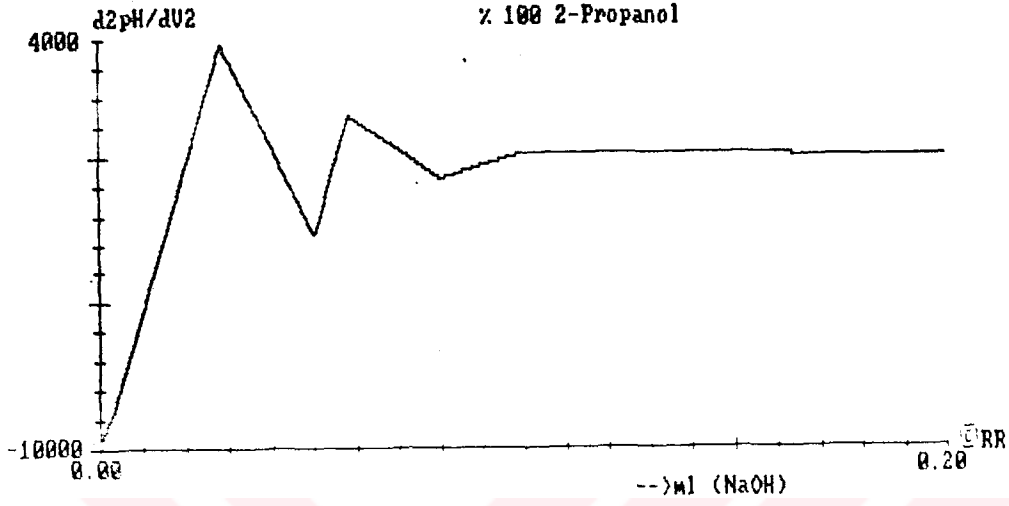


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki titrasyon eğrisi

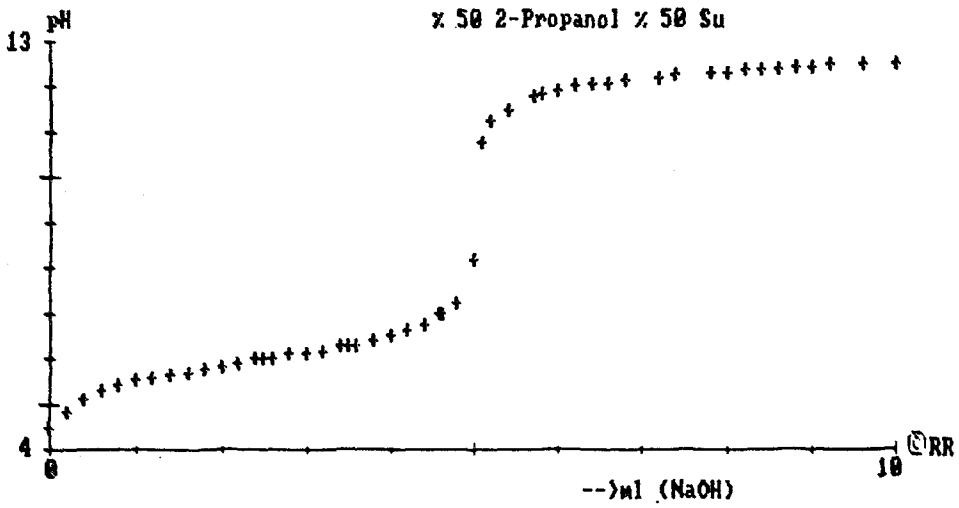


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 100 izopropanoldeki birinci türev grafiği

EK-38

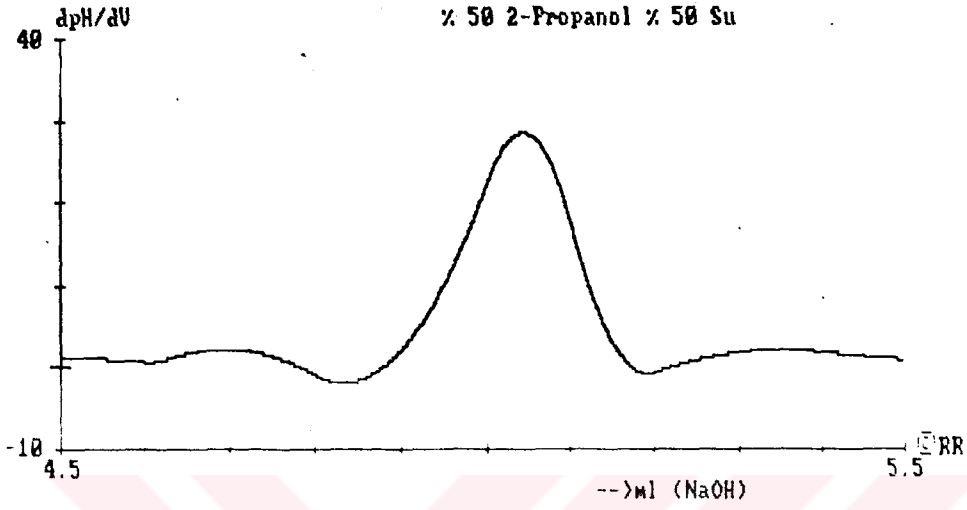


2,5- Dimetilbenzoik asidin %100 izopropanoldeki ikinci türev grafiği

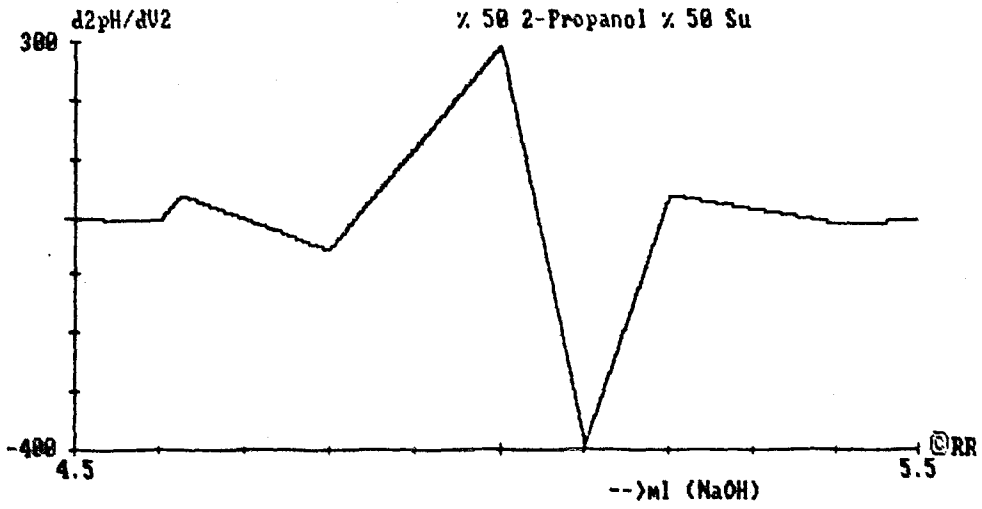


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol % 50 su karışımındaki titrasyon eğrisi

EK-39

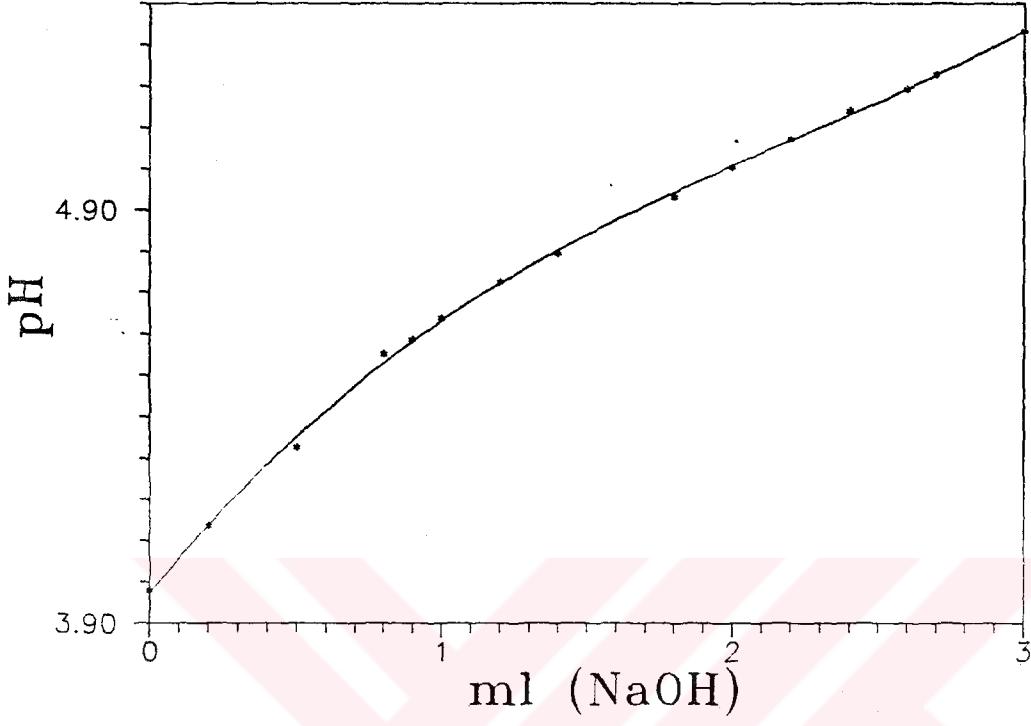


2,5- Dimetilbenzoik asidin % 50 izopropanol % 50 su karışımındaki birinci türev grafiği



2,5- Dimetilbenzoik asidin %50 izopropanol %50 su karışımındaki ikinci türev grafiği

EK-40



**2,5- Dimetilbenzoik asidin % 50 metanol % 50 su karışımına interpolasyon yöntemiyle uydurulan eğrinin grafiği**

EK-41

**2,5- Dimetilbenzoik asidin su-metanol, su-izopropil alkol karışımındaki pKa değerleri**

<b>Çözücü</b>	<b>Metanol</b>	<b>İzopropanol</b>
% 10 çözücü pKa	4.2504	4.1796
% 20 çözücü pKa	4.2782	4.5450
% 30 çözücü pKa	4.4723	5.1979
% 40 çözücü pKa	4.8448	5.6583
% 50 çözücü pKa	5.1494	6.0003
% 60 çözücü pKa	5.6232	6.3931
% 70 çözücü pKa	6.0799	6.8164
% 80 çözücü pKa	6.4294	7.2358
% 90 çözücü pKa	6.8380	7.8276
% 100 çözücü pKa	7.2394	7.7931

## 7.KAYNAKLAR

1. Arrhenius S., Z. Phys. Chem. 1, 631-648, (1887).
2. Annals, Sci., FAc. Phys. and Mather., Univ. Thessaloniki, 15, 101, (1975).
3. Bates R.G. and Guggenheim E.A., Rupe Appl. Chem., J, 163 (1960).
4. Bates R.G., Bower V.E., Miller R.G. and Smith E.R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 47, 433 (1951).
5. Bates R.G., J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A, 179 (1962).
6. Bates R.G., and Bower V.E., J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 283 (1954).
7. Bates R.G., Chapter 2 in Solute-Solvent Interactions, Coetzee J.F. and Ritchie C.D., eds., Marcel Dekker, New York, (1969).
8. Bates R.G., Determination of pH. Theorie and Praticce, Wiley and Sons New York, (1964-1965).
9. Bates R.G., Paabo P. et Robinson R.A., J. Phys. Chem., 67, 1833 (1963).
10. Bonhomme et J. Juillard, J. China. Phys., 71, 1098, (1974).
11. Bower V.E. and Bates R.G., Ibid., 59, 261 (1957).
12. Bronsted J.N., Rec. Trav. Chim., 42, 718 (1923); Chem. Rev. 5, 231 (1928), Z. Physik. Chem., A169, 52 (1934).
13. Bronsted J.N., Z. Ange W. Chem., 43, 229, (1930).
14. Christionsen J.A. and Pourbaix M., Compt. Rend. 17 th Conj., Union Intern. Chin. Pure Appl., Stockholm, 83 (1953); Christiansen J.A., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5517 (1960).
15. Charlot G. and Tremillan B., Les Reactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus, Gauthier-Villars, Paris, (1963).
16. Coetzee J.F. and Campion J. J., J. Amer. Chem. Soc., 89, 2517 (1967).
17. Crocford H.D. in Electrochemical Constants, p.153, National Bureau of Standards Circular 524, (1953).

18. Cundiff R.H., Markunas P.C., *Anal. Chem.*, 28, 792, (1956).
19. Debye P. and Hückel E., *physik. Z.*, 24, 185 (1923).
20. Gronwall T.H., V.K. La Mer and K. Sandved, *Physik. Z.*, 29, 358 (1928).
21. Guggenheim E.A., *J. Phys. Chem.*, 34, 1758. (1930).
22. Gutbezahl B. and Grunwald E., *J. Amer Chem. Soc.*, 75, 565 (1953).
23. Hammett L.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 2666 (1928).
24. Harned H.S. and Robinson R.A., *Trans. Faraday Soc.*, 36, 973, (1940).
25. Harned H.S. and Owen B.B., *The Phys. Chem. of Electrolytic Solutions*, (1958).
24. Hardman R.T. and Lapworth A., *J. Chem. Soc.*, 99, 2242 (1911).
25. Hamer W.J. and Acree S.F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 32, 215 (1944);  
Hamer W.J., Pinching G.D. and Acree S.F., *Ibid.*, 35, 539 (1945); 36, 47 (1946).
26. Hantzsch A., *Z. Elektrochem.*, 29, 221 (1923).
27. Higuchi T., et. al., *Anal. Chem.*, 28, 1506 (1956).
28. Hitchcock D.I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 855 (1936).
29. Hummelstedt E.I. and Hume D.N., *Anal Chem.*, 32, 576 (1960).
30. Jannakoudakis D., Papanastasiou G. et Stalidis G., *Bulletin De La Societe Chimique De France N<sup>o</sup>.5*, (1985).
31. Jannakoudakis D., Papanastasiou G. et Mavridis P.G., *Chimika Chronika, Nev Series*, 5, 167-182 (1976).
32. King E.J., *Acid-Base Equilibria*, (1965).
33. Lewis G.N., *Valence and the Structural of Atoms and Molecules*, *Chem. Catalog Co.*, New York, (1923); *Fraklin J. Inst.*, 226, 293 (1938).
34. Lingy de C.L. and Rehbach M., *Rec. Trav. Chim.*, 79,727 (1960).

35. Lingy de C.L., Luykx P.F.M., Rehbach M. and A.A. Wizneke, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 699, 713 (1960).
36. Lowry T.M., *Chem. Ind. (London)*, 42,43 (1923); *Trans. Faraday Soc.*, 20, 13 (1924).
37. Manov G.G., DeLollis N.J., P.W. Lindvall and Acree S.F., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 36, 543 (1946). The measurements were extended to 95°C by Bower V.E. and Bates R.G., *Ibid.*, 59, 261 (1957).
38. Meus N.V. and Dahmen E.A.M.F., *Anal Chim. Acta.*, 21, 10,10 (1959).
39. Malstad H.V. and Fett E.R., *Anal Chem.* 26, 1348 (1954).
40. Masi J.F. and Knight S.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1558 (1945).
41. Paabo M., Robinson R.A. and Bates R.G., *J. Amer Chem. Soc.*, 87, 415 (1965)
42. Parker A.J. and Alexander R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 3313 (1968).
43. Parks R.L., Crockford H.D. and Knight S.B., *Elisha J.M., Sci. Soc.*, 73, 289 (1957).
44. Popovych O., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1, 73 (1970).
45. Reynaud R., *Bull. Soc. Chim. France*, 2686 (1967).
46. Ricci J.E., *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton University Press, Princeton, N.J., (1952).
47. Robinson R.A. and Stokes R.H., *Electrolyte Solutions*, 2 nd ed. revised Butterworths, London (1970).
48. Robinson R.A. and Bates R.G., *Anal Chem.*, 36, 1971 (1964).
49. Roletto E. et Zelano V., *J. Chim. Phys.*, 74, 1126, (1977).
50. Sorensen S.P.L. and Linderstrom -Lang K., *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg* 15, No.6 (1924).



51. Staples B.R. and Bates R.G., J. Res. Nat. Bur. Stand., 73A, 37 (1969).
52. Şenvar C., İmer F., University of Marmara Journal of Sciences and Technology, Temmuz, (1985).



## 8. TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın gerçekleşmesinde büyük yardımları olan, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı ve T.Ü. Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi Sayın Prof. Dr. Bedri Doğan EMİR'e, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde görevli, her türlü desteklerini esirgemeyen araştırma görevlisi arkadaşlarıma, T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde görevli arkadaşlarıma ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan aileme teşekkür ederim.

*Yasemin BAKIRCIOĞLU*

## 9. ÖZGEÇMİŞ

1967 Edirne doğumluyum. İlköğrenimimi Edirne Kadripaşa İlkokulunda, orta öğrenimimi Edirne Atatürk Ortaokulunda, Lise öğrenimimi Edirne Lisesinde tamamladım. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 5-Temmuz-1991'de mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. 26-11-1991 tarihinden beri T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.