



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Gümüş mol. sudaki çöz. etk.
bazı fakt. inc.

Doktora Tezi

Müzeyyen Doğan

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : ... Fen. Bil. Enstitüsü.
Tarih : ... 23/3/1992
Fatura :
Fiyatı : ... 25.000 TL.
Ayniyat No : ... 1/1
Kayıt No : ... 48240
UDC :
Ek :

*

Y.T.O.

KÜTÜPHANE DOK. DAİRE BAŞKANLIĞI

GÜMÜŞ MOLİBDATIN
SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜ ETKİLEYEN
BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

GÜMÜŞ MOLİBDATIN

SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜ ETKİLEYEN
BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

YÜK. KİM. MÜH. MÜZEYYEN DOĞAN



İstanbul - 1990



**GÜMÜŞ MOLİBDATIN
SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜ ETKİLEYEN
BAZI FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Tezin enstitüye verildiği tarih :

Tezin savunulduğu tarih :

JÜRİ ÜYELERİ



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET

ABSTRACT

TARLO-LİSTESİ

İSKİL LİSTESİ

SİMGEL LİSTESİ

TEŞEKKÜR

1. GİRİŞ

2. ELEKTROLİT ÇÖZÜNTÜLER VE AZ

GENEL BİLGİLER

2.1. DENEY-JÜRİYAL THERMİ

YUVKAT ARASTIRMA

2.1.1. İyonik

2.1.2. Makro

2.1.3. Mikro

2.1.4. 2.1

2.2. ÇÖZÜNTÜLER VE ÇÖZÜNTÜLER

2.2.1. Az

2.2.1.1. Üst

2.2.1.2. Bir

2.2.1.3. Bir

2.2.1.4. Bir

2.2.1.5. Bir

2.2.1.6. Bir

2.2.1.7. Bir

2.2.1.8. Bir

2.2.1.9. Bir

2.2.1.10. Bir

2.2.1.11. Bir

2.2.1.12. Bir

Tez konumu veren ve çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. İnci ÇETİN'e,

Çalışma esnasında bilgilerinden faydalandığım öğretim üyelerine,

Tezimi okuyup değerlendiren jüri üyelerine,

Şimdiye kadar olduğu gibi, bu çalışma sırasında da; beni maddi ve manevi açıdan sabırla destekleyen ANNEM, BABAM ve KARDEŞLERİM'e, Teşekkür ederim.

Müzeyyen DOĞAN



İÇİNDEKİLER

ÖZET

ABSTRACT

TABLO LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

SEMBOL LİSTESİ

1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROLİT ÇÖZELTİLER VE AZ ÇÖZÜNEN TUZLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	5
2.1. DEBYE-HÜCKEL TEORİSİ ve AKTİVİTE KATSAYISI İLE İYONİK KUVVET ARASINDAKİ BAĞINTILAR	5
2.1.1. İyonik Kuvvet	8
2.1.2. Aktivite Katsayısı ile İyonik Kuvvet Arasındaki Bağıntı	8
2.1.2.1. Debye-Hückel Limit Kanunu ve Öteki Bağıntılar	10
2.2. ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI	12
2.2.1. Az Çözünen Tuzların Çözünürlüğünün İncelenmesi.	13
2.2.1.1. Uni-Bivalen Elektrolit Halinde Çözü- nürlük Çarpımı	13
2.2.1.2. Bir Tuzun Çözünürlüğü Üzerine Bu Tuzla Ortak İyonu Bulunmayan Bir Nötral Tuzun İlavesinin Etkisi	14



2.2.1.3. Sıfır İyonik Kuvvetteki Çözünürlük ile Bir I İyonik Kuvvetteki Çözünürlük Arasındaki Bağntı	15
2.3. ELEKTROLİTİK İLETKENLİK	16
2.3.1. Ekivalen İletkenlik	16
2.3.1.1. Seyreltik Çözeltilerde Kuvvetli Elektrolitlerin Ekivalen İletkenliklerle Konsantrasyonla Değişimi	18
2.3.1.2. Limit Ekivalen İyonik İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi	19
2.4. ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER	20
2.4.1. İletkenlik Yöntemi	20
2.4.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi	22
2.4.2.1. Ekivalen Noktasının Tayini	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	24
3.1. GÜMÜŞ MOLİBDATIN HAZIRLANMASI	24
3.2. DOYMUŞ ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	25
3.2.1. Doyma Süresinin Tayini	29
3.3. İLETKENLİK YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ	30
3.3.1. Alet ve Kimyasal Maddeler	30
3.3.2. Deneyler ve Deneysel Bulgular	31
3.3.3. Hesaplamalar	33
3.3.3.1. Limit Ekivalen İletkenlikler	33
3.3.3.2. Saf Sudaki Çözünürlükler	34
3.3.3.3. Çözünürlük Çarpımları	37
3.4. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ	38
3.4.1. Alet ve Kimyasal Maddeler	39
3.4.1.1. Tuz Köprüsü	41



	Sayfa No
3.4.2. Deneysel Yöntem	41
3.4.3. Hesaplamalar	43
3.4.3.1. Ekivalen Noktasının Hesaplanması	43
3.4.3.2. Volumetrik Çözeltiler İçin Sıcaklık Düzeltilmesi	46
3.4.3.3. Çözünürlüğün Hesaplanması	46
3.4.4. Modelleme	61
3.4.4.1. Model I	61
3.4.4.2. Model II	84
3.4.4.3. Model III	88
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	90
4.1. GÜMÜŞ MOLİBDATIN SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ	90
4.2. SICAKLIK VE İYONİK KUVVET İLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN DEĞİŞİMİ ..	92
4.3. pH İLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN DEĞİŞİMİ	93
4.4. GÜMÜŞ MOLİBDATIN ÇÖZÜNMESİ VE OLUŞUMUNA İLİŞKİN TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLER	93
EKLER	95
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	



pH ile çözünürlüğün değişimini incelemek için; 25°C da ve 3 - pH = 11.5 aralığında farklı pH değerlerinde deneyler yapıldı. Sonuçlar deneyler olarak saptanan gümüş iyonları konsantrasyonuna ile ÖZET

Gümüş Molibdatın suda çözünürlüğüne ilişkin verilen literatür değerleri arasında büyük bir uyumsuzluk olması nedeniyle; bu konunun yeniden incelenerek, daha kesin sonuçlar verilmesi amaçlandı. Bu çalışmada Gümüş Molibdatın sudaki çözünürlüğü, 25-45°C aralığında beş farklı sıcaklıkta potansiyometrik titrasyon yöntemiyle saptandı. Gümüş Molibdat için daha önce uygulanmamış olan iletkenlik yöntemiyle de çözünürlük tayin edildi ve her iki yöntemle bulunan sonuçlar karşılaştırıldı. Daha önce incelenmemiş olması nedeniyle; Gümüş Molibdatın çözünürlüğünün iyonik kuvvet ve pH'a bağımlılığı üzerinde de çalışıldı.

Bu çalışmada çözünürlük tayinleri için kullanılan Gümüş Molibdat; gümüş nitrat ve sodyum molibdat çözeltilerinden çöktürülerek hazırlandı. Kristal yapıda olduğu belirlenen bu tuzun, farklı iyonik kuvvet ve pH'larda doymuş sulu çözeltileri yapıldı. Bu çözeltilerdeki gümüş iyonlarının potansiyometrik titrasyonu ile çözünürlük belirlendi.

İyonik kuvvet ve sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük, 25-45°C aralığında beş farklı sıcaklık ve her sıcaklık için en az yedi farklı iyonik kuvvette incelendi. Her deney sıcaklığı için iyonik kuvvet ile çözünürlük arasındaki bağıntı, bir doğru denklemi ile verildi. Bu bağıntılardan sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlükler ve aktivite katsayıları hesaplandı. 25°C da çözünme ısı, çözünme serbest enerjisi ve çözünme entropisine ilişkin molar değerler belirlendi. Bundan başka, Gümüş Molibdatın 25°C'da elementlerinden oluşumuna ait molar entalpi, serbest enerji ve entropisi saptandı.

pH ile çözünürlüğün değişimini incelemek için; 25°C da ve $3 < \text{pH} < 11.5$ aralığında farklı pH değerlerinde tayinler yapıldı. Sonuçta deneysel olarak saptanan gümüş iyonları konsantrasyonu ile pH arasındaki bağıntı bulundu.

Examining literature data concerning solubility of Silver Molybdate in water, great discrepancies are found; therefore, we thought it would be worthwhile to reevaluate, which is the aim to give more accurate results. In this work, solubility of Silver Molybdate in water at different temperatures ranging from 25°C to 45°C was determined by means of potentiometric titration method. The solubility of Silver Molybdate was determined by means of the conductivity method which was not previously used. The results of the both methods were compared. Ionic strength and dependence of solubility of Silver Molybdate was examined, which was not investigated previously.

In this study, we used Silver Molybdate for solubility determination and it was prepared by precipitation method. Solutions of silver nitrate and sodium molybdate were prepared by different ionic strengths and pH values. The solubility of Silver Molybdate was determined by potentiometric titration method and the above mentioned dependence of solubility on ionic strength and temperature was examined. The solubility was determined at different temperatures ranging from 25°C to 45°C and for each temperature at least three different ionic strengths. For each temperature the solubility and ionic strength were plotted and the relationship between solubility and ionic strength was determined. We have calculated from these relations the solubility at infinite dilution and activity coefficients.



ABSTRACT

Examining literature data concerning solubility of Silver Molybdate in water great discrepancies are found; therefore, we feel that it would be worthwhile to reevaluate, which it was aimed to give more accurate results. In this study, solubility of Silver Molybdate in water, at five interval temperatures ranging from 25°C to 45°C are determined by means of potentiometric titration method. The solubility of Silver Molybdate was determined by means of the conductivity method which was not practised earlier. The results of the both methods were compared. Ionic strength and pH dependence of solubility of Silver Molybdate was examined, which was not investigated previously.

In this thesis, we used Silver Molybdate for solubility determination which was prepared by precipitation from solutions of silver nitrate and sodium molybdate. In different ionic strengths and pH saturation aqueous solutions were made which is known from crystal structure of this salt. The solubility was determined by potentiometric titration of silver ions for the above mentioned solutions. Ionic strength and temperature dependence of the solubility was studied at five interval temperatures ranging from 25°C to 45°C and for each temperature at least seven different ionic strengths. For each temperature the straight line was fitted for the relationship between ionic strength and solubility. We have calculated from these relations the solubility at infinite dilution and activity coefficients.



Molar enthalpy, free energy and entropy of solution were calculated at 25°C. Additionally, molar enthalpy, free energy and entropy for the formation of silver molybdate from its elements were presented at 25°C. We have determined, the solubility at different pH values ranging from 3 to 11.5 at 25°C. In conclusion, we have obtained relationships between free silver ion concentrations which was determined experimentally and pH.

Table 3.1. Molar enthalpy, free energy and entropy of solution of silver molybdate at 25°C.	53
Table 3.2. Molar enthalpy, free energy and entropy of formation of silver molybdate from its elements at 25°C.	55
Table 3.3. Solubility of silver molybdate at different pH values at 25°C.	57
Table 3.4. Molar enthalpy, free energy and entropy of solution of silver molybdate at 25°C.	59
Table 3.5. Molar enthalpy, free energy and entropy of formation of silver molybdate from its elements at 25°C.	61
Table 3.6. Solubility of silver molybdate at different pH values at 25°C.	63
Table 3.7. Molar enthalpy, free energy and entropy of solution of silver molybdate at 25°C.	65
Table 3.8. Molar enthalpy, free energy and entropy of formation of silver molybdate from its elements at 25°C.	67



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. Deneysel Spesifik İletkenlikler....	32
Tablo 3.2. Deney sıcaklıkları için limit ekivalen iletkenlikler	33
Tablo 3.3. (2.46) eşitliğinden hesaplanan "sudaki çözünürlük" değerleri	35
Tablo 3.4. Onsager denkleminde hesaplanan "ekivalen iletkenlik ve sudaki çözünürlük" değerleri	36
Tablo 3.5. İletkenlik yöntemiyle tayin edilen çözünürlük ve çözünürlük çarpımı değerleri	37
Tablo 3.6. 25°C'da 0.5 M NaNO ₃ 'da hazırlanan doymuş Ag ₂ MoO ₄ çözeltisinin 5x10 ⁻³ M KI ile potansiyometrik titrasyonu	44
Tablo 3.7. 25 ml volumetrik seyreltik çözelti için sıcaklık düzeltmesi	47
Tablo 3.8. 25°C'da farklı iyonik kuvvetler için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	49



Tablo 3.9. 30°C'da farklı iyonik kuvvetler için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	51
Tablo 3.10. 35°C'da farklı iyonik kuvvetler için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	53
Tablo 3.11. 40°C'da farklı iyonik kuvvetler için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	55
Tablo 3.12. 45°C'da farklı iyonik kuvvetler için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	57
Tablo 3.13. Potansiyometrik yöntemle tayin edilen çözünürlük ve çözünürlük çarpımı değerleri	59
Tablo 3.14. 25°C ve sabit iyonik kuvvetde farklı pH'lar için tayin edilen deneysel çözünürlük değerleri	60
Tablo 3.15. 25°C için Tablo 3.8'de verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri	63
Tablo 3.16. 30°C için Tablo 3.9'da verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri	65



Tablo 3.17. 35°C için Tablo 3.10'da verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri	67
Tablo 3.18. 40°C için Tablo 3.11'de verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri.	69
Tablo 3.19. 45°C için Tablo 3.12'de verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri.	71
Tablo 3.20. $\sqrt{I}(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ arasında çizilen grafikde deneysel değerler için belirlenen en iyi doğrunun katsayıları ve korelasyon katsayısı....	73
Tablo 3.21. Sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük ve gerçek çözünürlük çarpımı değerleri	79
Tablo 3.22. 25°C'da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları	81
Tablo 3.23. 30°C'da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları	82
Tablo 3.24. 35°C'da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları	82
Tablo 3.25. 40°C'da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları	83



Tablo 3.26. 45°C'da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları	83
Tablo 3.27. Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Termodinamik Büyüklükler	86
Tablo 4.1. Bu çalışmada saptanan çözünürlük değerlerinin, literatür değerleriyle karşılaştırılması	91
Tablo 4.2. Gerçek Çözünürlük Çarpımı Değerinin, Literatür Değeriyle Karşılaştırılması	93
Tablo 4.3. Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Verilen Termodinamik Büyüklüklerin Karşılaştırılması.....	94
Tablo 4.4. Gümüş Molibdatın Oluşumuna İlişkin Verilen Termodinamik Büyüklüklerin Karşılaştırılması	94
Sekil 3.7. 30°C'de ierkin iynetik kuyraklar için bulunun degeysel sonuclara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile I a grafiği	75
Sekil 3.8. 35°C'de ierkin iynetik kuyraklar için bulunun degeysel sonuclara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile I a grafiği	



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Bu çalışmada hazırlanan Gümüş Molibdatın "X ışınları difraksiyonu" örneği	26
Şekil 3.2. Doymuş çözeltileri hazırlamak için kullanılan düzenek	28
Şekil 3.3. Çözünürlük tayinleri için kullanılan potansiyometrik titrasyon düzeneği.....	39
Şekil 3.4. Tuz köprüsünün hazırlanması	42
Şekil 3.5. Tablo 3.6'daki değerler için çizilen titrasyon eğrileri	45
Şekil 3.6. 25°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği	74
Şekil 3.7. 30°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği	75
Şekil 3.8. 35°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği	76



- Şekil 3.9. 40°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği 77
- Şekil 3.10. 45°C da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği 78
- Şekil 3.11. k değerleri ile sıcaklık arasında çizilen grafik 80
- Şekil 3.12. Sıfır iyonik kuvvet için saptanan çözünürlük değerleri ile $(1/T)$ arasında çizilen grafik 85
- Şekil 3.13. Deneysel pAg ile pH değerleri arasında çizilen grafik 89



SEMBOL LİSTESİ

- A Debye-Hückel eşitliğindeki aktivite katsayılarıyla ilgili sabit.
- B Debye-Hückel eşitliğindeki iyon çapıyla ilgili sabit.
- D Çözücünün dielektrik sabiti.
- E Elektromotor kuvvet.
- I Molariteyle ifade edilen toplam iyonik kuvvet.
- K İletkenlik elektrodunun hücre sabiti.
- K_a Gerçek çözünürlük çarpımı.
- K_c İletkenlik yöntemiyle saptanan zahiri çözünürlük çarpımı.
- K_s Potansiyometrik yöntemle saptanan zahiri çözünürlük çarpımı.
- R Elektrolitik direnç.
- T Mutlak sıcaklık.
- ΔG_s^o Standart çözünme serbest enerjisi.
- ΔH_s^o Standart çözünme entalpisi.
- ΔS_s^o Standart çözünme entropisi.
- ΔG_f^o Standart oluşum serbest enerjisi.
- ΔH_f^o Standart oluşum entalpisi.
- ΔS_f^o Standart oluşum entropisi.
- a Aktivite.
- Regresyon doğrusunun katsayısı.
- b Regresyon doğrusunun eğimi



c	Konsantrasyon
c_o	İletkenlik yöntemiyle saptanan zahiri çözünürlük.
krst	Kristal yapı.
ln	e tabanına göre logaritma.
log	10 tabanına göre logaritma.
s	Potansiyometrik yöntemle saptanan zahiri çözünürlük. Solid (katı) madde.
s_o	Gerçek çözünürlük (sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük).
r	Regresyon doğrusu için belirlenen korelasyon katsayısı.
t	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
z_+, z_-	Kasyon ve anyonun değeri.
Λ	Elektrolitin ekivalen iletkenliği.
Λ^o	Elektrolitin limit ekivalen iletkenliği.
γ	Molarite bazında aktivite katsayısı.
η	Çözücünün viskozitesi.
κ	Spesifik iletkenlik.
λ_+^o, λ_-^o	Limit ekivalen iyonik iletkenlikler.
v	Bir mol elektrolitin verdiği iyonların mol sayısı.



1. GİRİŞ

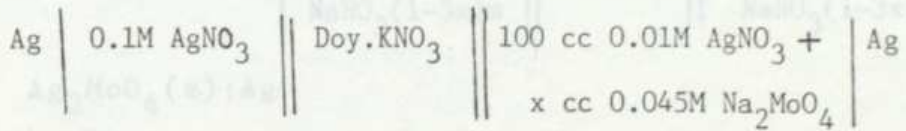
Son yıllarda ilgi çekici alanlarda kullanılmakta olan Gümüş Molibdatın, sudaki çözünürlüğü için literatürde verilen değerler arasında büyük farklılıklar olması ve çözünürlüğün, iyonik kuvvet ve pH ile değişiminin de daha önce incelenmemesi nedeniyle bu konunun araştırılmasına karar verilmiştir.

Gümüş Molibdatın kullanımıyla ilgili bazı örnekler verilebilir : Son zamanlarda mikroelektroniklere yönelik olarak, farklı katod maddeleri ve organik elektrolitler kullanılarak, lityum yassı piller geliştirilmiştir. Az sızdırma, uzun ömür ve yüksek enerji deşarjı gibi özellikleri nedeniyle bu piller için en uygun katod maddelerinden birinin de Gümüş Molibdat (1) olduğu saptanmıştır. Özellikle lityum anodlu üreteçler içinde erimiş nitrat amid elektrolitlerinde, aktif katod maddesi olarak Gümüş Molibdat gibi az çözünen veya çözünmeyen gümüş tuzlarının (2) kullanılması; daha yüksek hızda deşarja olanak sağlamıştır.

Bundan başka, elektronik cihazlarda elektrolitlerin kullanımıyla, direncin azaltılması konusu da önemlidir. Görünen direncin küçültülmesi amacıyla solid elektrolitlerin ince film halinde kullanılmaları uygundur. Bu amaçla AgI , Ag_2MoO_4 solid elektrolitiyle ilgili yapılan bir dizi çalışmada; bu elektrolitden hazırlanan amorf yapıdaki ince filmlerin (3,4), oda sıcaklığında yaklaşık $2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kadar yüksek iletkenlik gösterdikleri saptanmıştır. Diğer taraftan, mikroelektronik alanındaki yeni

gelişmeler; bu cihazların boyut olarak küçülmesiyle birlikte ihtiyaç duyulan gücün de azalmasını sağlamıştır. Bu cihazlar için mikrogüç kaynaklarının üretiminde de ince filmler (5) uygun görülmüştür.

Son yıllarda özellikle yukarıda belirtilen alanlarda kullanılmakta olan bu maddenin, değişik sıcaklıklarda sudaki çözünürlüğü, bazı araştırmacılar tarafından değişik yöntemlerle incelenmiştir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, Britton ve German (6)



pilini kullanarak, 18°C'de potansiyometrik titrasyonla Gümüş Molibdatın çökmesini incelemiştir. Na_2MoO_4 ilavesine karşılık ölçülen E.M.K. değerlerinin kullanılmasıyla $\text{E.M.K.} = -0.063 - 0.058 \log [\text{Ag}^+]$ ifadesinden, ilgili gümüş iyonu konsantrasyonları hesaplanmış ve sonuç olarak, Gümüş Molibdatın çözünürlük çarpımı 3.1×10^{-11} olarak verilmiştir.

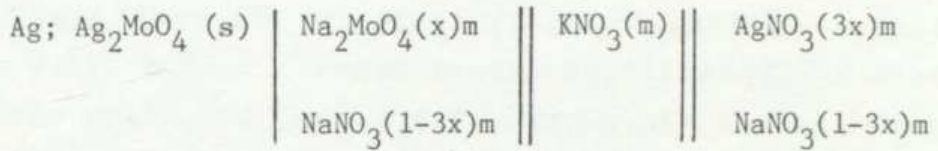
McCay (7) ise 25°C'da çözünürlüğü, 100 cc suda 4.4 mg olarak vermiş; fakat bu tayinin nasıl yapıldığı belirtilmemiştir.

Ricci ve Linke (8), saf gümüş molibdatın hazırlanmasında, ön bilgi elde etmek için $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{AgNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ tuzlarını içeren iki basit sistemin, 25°C'daki izotermelerini araştırmışlardır. Her iki durumda da tuz çiftlerinin, ikili veya solid çözeltiler oluşturamayacağını; böylece Gümüş Molibdatın hazırlanmasında çökeltme yönteminin, mekaniksel kirlenme dışında saf bir ürün



vereceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada çöktürülerek hazırlanmış olan amorf Gümüş Molibdatın, 10-70°C sıcaklık aralığında çözünürlüğü (g/100 g çözelti) verilmiştir. Çözünürlük tayinleri, doymuş çözeltideki gümüş iyonunun, KCNS çözeltisiyle volumetrik titrasyonu ile yapılmıştır.

Pan (9) da 20-40°C sıcaklık aralığında ve sabit iyonik kuvvette;



konsantrasyon pilinde E.M.K. ölçümleri yapmıştır. Sonuçların ekstrapolasyon yöntemiyle değerlendirilmesiyle, Gümüş Molibdatın çözünürlük çarpımını, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak saptamıştır. Aynı sıcaklık aralığında Ag; $\text{Ag}_2\text{MoO}_4(s)$; MoO_4^{2-} elektrodunun standart potansiyeli ve Gümüş Molibdatın termodinamik özellikleri ile ilgili bilgiler de vermiştir.

Grobler (10) ise 20-40°C sıcaklık aralığında sudaki çözünürlüğü (mol/l çözelti), Ag_2S iyon seçici elektrod kullanarak saptamıştır.

Gümüş Molibdatın sudaki çözünürlüğü için yukarıda belirtilen araştırmacılar tarafından verilen değerler arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada, sudaki çözünürlüğün yeniden incelenerek, konuya açıklık kazandırılması düşünüldü. Ayrıca iyonik kuvvet ve pH ile çözünürlüğün incelenmesi; sonuçta, Gümüş Molibdatın çözünmesi ve oluşumuyla ilgili termodinamik büyüklüklerin saptanması amaçlandı. Çözünürlük tayinleri, yüksek



duyarlılıkta olan potansiyometrik titrasyon yöntemiyle ve Orion gümüş/sülfür elektrod kullanılarak yapıldı. Ayrıca Gümüş Molibdatın sudaki çözünürlüğü için daha önce uygulanmamış olan iletkenlik yöntemi de kullanılarak; her iki yöntemle bulunan sonuçlar karşılaştırıldı.

2.1. DEBYE-HÜCKEL TEORİSİ -VE AKTİVİTE KATSAYINI İLE İYONİK KUVVET ARASINDAKİ BAĞINTILAR

Bugün yaygın olarak elektrolitlerin tamamiyle iyonlaşmış oldukları kabul edilir. Konsantrasyon değişiminde bu elektrolitlerin davranışlarında görülen değişimin nedeni, Debye-Hückel (11) tarafından kurulan olan "kuvvetli elektrolitlerin modern teorisini" ile açıklanmıştır. Daha sonra Bjerrum (12), Onsager (13), Valkeva (14), Fuoss (15) ve başka araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan bu teoriyi ve varyasyonlarına dayandır :

1) İyonlar kendi çekiminde ve iyonlarda sadece Coulomb kuvvetleri önemlidir.

2) İyonlar bir noktaya konsantre değildir.

3) Kuvvetli elektrolit çözeltileri, teorinin geçerli olduğu konsantrasyon sınırlarında tamamiyle disosiyasyona uğramıştır.

4) İyonların dağılımı Boltzman dağılımı ile açıklanabilir.

Bu teoriye göre bir elektrolit çözeltide iyonların dağılımı Coulomb elektrotatik kuvvetleri ile termal hareketlerin etkisi ile açıklanabilir. Bu nedenle çözeltide (+) ve (-) iyonların dağılımı göre başlangıç ve homojen olarak dağılmamıştır. Daha her iyon, bir iyonla etkileşim kurabilir ve aynı iyonla etkileşim



trafından iletir. Böylece hareketle bulunan bir iyon,

2.ELEKTROLİT ÇÖZELTİLER VE AZ ÇÖZÜNEN TUZLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

bir bulundur. İyon hareketliliği bir elektrik yük yoğunlu-
ğuna sahip küresel bir bölge olarak düşünülebilir. İyon

2.1. DEBYE-HÜCKEL TEORİSİ VE AKTİVİTE KATSAYISI KONSANTRASYON İLE İYONİK KUVVET ARASINDAKİ BAĞINTILAR

Bugün kuvvetli elektrolitlerin tamamıyla iyonlaş-
tıkları kabul edilir. Konsantrasyon değiştiğinde bu elekt-
rolitlerin özelliklerinde görülen değişimin nedeni, Debye-
Hückel (11) tarafından kurulmuş olan "kuvvetli elektrolit-
lerin modern teorisi" ile açıklanmıştır. Daha sonra Bjer-
rum (12), Onsager (13), Falkenhagen (14), Fuoss (15) ve
başka araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan bu teo-
ri şu varsayımlara dayanır :

1) İyonlar arası çekmelerde ve itmelerde sadece
coulomb kuvvetleri önemlidir.

2) İyonlar bir nokta yük halindedirler.

3) Kuvvetli elektrolit çözeltileri, teorinin geçer-
li olduğu konsantrasyon sınırlarında tamamıyla dissosiye
haldedir.

4) İyonların dağılımı Boltzmann dağılım konusuna
uyar.

Bu teoriye göre bir elektrolit çözeltide iyonların
dağılımı, coulomb elektrostatik kuvvetleri ile termal ha-
reketlerin karşılıklı etkilerine bağlıdır. Bu nedenle çö-
zeltide (+) ve (-) yüklü iyonlar, birbirlerine göre bağımsız
ve homogen olarak dağılmamışlardır. Çünkü her iyon,
zıt işaretliler tarafından çekilir ve aynı işaretliler



tarafından itilir. Böylece harekette bulunan her iyon, kendisinin ters işaretlisi bir iyon atmosferi ile çevrilmiş bulunur. İyon atmosferi , merkezdeki bir iyonu çevrelemiş ve bu iyonun ters işaretlisi bir elektrik yük yoğunluğuna sahip küresel bir bölge olarak düşünülebilir. İyon atmosferinin kalınlığı; çözeltideki iyonların değerliğine, konsantrasyonlarına, sıcaklığa ve ortamın dielektrik sabitine bağlıdır.

Çözelti seyreltilirse, iyonlar arasındaki uzaklık arttığından aralarındaki çekme kuvvetleri azalır, iyon atmosferi kalınlığı gittikçe artar ve sonunda dağılır. Böylece iyonlar hareket serbestliği kazanırlar. Ancak bu halde seyreltik çözelti kanunları uygulanabilir. Fakat aynı çözeltinin konsantrasyonu arttığında, iyonlar arasındaki çekme kuvvetlerinin fazlalaşması nedeniyle bu kanundan sapmalar olur. Sayısal özellik bakımından konsantrasyon azalması gibi bir durum kendini gösterir. Bir başka deyimle etkili konsantrasyon, gerçek konsantrasyondan daha küçüktür. Seyreltik çözelti kanunlarının uygulanabilmesi için gerçek konsantrasyon yerine alınması gerekli olan etkili konsantrasyona "aktivite" adı verilmiştir. Aktivite ile konsantrasyon arasında;

$$\gamma = \frac{a}{c} \quad (2.1)$$

bağıntısı vardır. Herhangi bir iyonun aktivitesini; diğerinden bağımsız, deneysel tayin etme olanağı yoktur. Deneysel olarak ancak, ortalama iyon aktivitesi saptanabilir. Örneğin çözeltisinde tamamen dissosiye olduğu varsayılan bir $A_{v+} B_{v-}$ elektrolitini gözönüne alalım :



Bir mol elektrolitin verdiği iyon sayısı

$$v = v_+ + v_- \quad (2.3)$$

ise, ortalama iyon aktivitesi $a_{\pm}$ (16), iyonik kuvvet,

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad (2.4)$$

dir. Aynı şekilde bir iyonun aktivite katsayısı da deneysel olarak tayin edilemez; fakat $A_{v_+} B_{v_-}$ elektroliti için A ve B iyonlarının ortalama aktivite katsayısı,

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (2.5)$$

deneysel olarak tayin edilebilir. Ortalama iyon konsantrasyonu da;

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır. Buna göre (2.1) eşitliği

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{c_{\pm}} \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir.

Bütün elektrolitlerin sonsuz seyreltik çözeltilerinde aktivite katsayıları 1'e eşittir. Konsantrasyon arttığında aktivite katsayıları 1'den küçülür, bir minimumdan geçer ve sonra artarak 1'den büyük olur. Aktivite katsayılarının 1'den farklı olması, kuvvetli elektrolit çözeltilerinin termodinamik özellikleri bakımından ideal olmadıklarını gösterir. İdeal halden sapma ise iyonların elektrikle yüklü olmaları nedeniyle aralarındaki etkilerden ileri gelir.



2.1.1. İyonik Kuvvet

Lewis ve Randall, seyreltik çözeltilerde bir iyonun aktivite katsayısının, çözeltinin toplam iyonik kuvvetine bağlı olduğunu göstermişlerdir (16). İyonik kuvvet, çözeltide bulunan bütün iyonlar için her birinin konsantrasyonu ile değerliğinin karesi çarpılarak elde edilen toplamın yarısına eşittir. Örneğin çözeltide A, B, C, ... iyonları mevcut ve bunların konsantrasyonları (molalite veya molarite cinsinden) $c_A, c_B, c_C, \dots$ değerlikleri de $z_A, z_B, z_C, \dots$ ise iyonik kuvvet;

$$I = \frac{1}{2} \left[c_A z_A^2 + c_B z_B^2 + c_C z_C^2 + \dots \right]$$
$$= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.8)$$

dir. İyonik kuvvet, bir çözeltide gerçekten var olan elektrik alanının şiddetini ölçer. (2.8) eşitliğine göre uni-univalen elektrolitlerde iyonik kuvvet konsantrasyona, bi-univalen veya uni-bivalen elektrolitlerde konsantrasyonun üç katına eşittir.

2.1.2. Aktivite Katsayısı İle İyonik Kuvvet Arasındaki Bağlantı

Debye - Hückel Teorisi,

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (2.9)$$

denkleminde göre aktivite katsayısının çözeltinin iyonik kuvvetine bağlı olduğunu gösterir. Burada A ve B, çözücünün cinsi ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir :



$$A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} (\text{°K})^{3/2} \quad (2.10)$$

$$B = \frac{50.29 \times 10^8}{(DT)^{1/2}} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} (\text{°K})^{1/2} \quad (2.11)$$

Bazı sıcaklıklar için A ve B'nin değerleri (17) Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Debye-Hückel Eşitliğindeki A ve B Sabitlerinin, 1:1 Elektrolitlerinin Sulu Çözeltileri İçin Değerleri.

t(°C)	A(*)	10 ⁻⁸ B (**)
25	0.5115	0.3291
30	.5161	.3301
35	.5211	.3312
40	.5262	.3323
45	.5317	.3334

$$(*) \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} (\text{°K})^{3/2}$$

$$(**) \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} (\text{°K})^{1/2}$$



2.1.2.1. Debye-Hückel Limit Kanunu ve Öteki Bağıntılar

(2.9) eşitliği, sıcaklık ve konsantrasyondan başka ortalama iyon çapı veya iyonların birbirlerine en yakın yaklaşma uzaklığı olarak tanımlanan a parametresini de içerir. a 'nın büyüklüğü kesin olarak belli olmayıp ancak mertebesi bilinir. O halde aktivite katsayısı sadece ölçülebilen büyüklükler yardımıyla ifade edilemez. Fakat çok seyreltik çözeltilerde ($I \approx 0.005$ 'e kadar) $Ba \sqrt{I}$ terimi 1 'in yanında ihmal edilebilir ve (2.9) eşitliği şu şekli alır :

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (2.12)$$

Bu bağıntı Debye-Hückel limit kanunu adını taşır. (Ba) çarpımı pratik olarak daima bir mertebesinde. O halde 0.001 molar konsantrasyonunda bir uni-univalen elektrolit halinde $(1 + Ba \sqrt{I})$ yaklaşık olarak 1.03 'tür. Buna göre (2.9) eşitliğinden elde edilen $\log \gamma_{\pm}$ değeri, limit kanundan elde edilenden yüzde üç kadar farkeder. Fakat çok seyreltik hallerde bu formül aktivite katsayılarının hesabında çok kullanışlıdır.

$I > 0.1$ halinde,

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + b I \quad (2.13)$$

HÜCKEL (18) denkleminde yararlanılabilir. Teorik deliller, bI teriminin ilavesini tam olarak desteklemese de deneysel sonuçlar böyle bir terimin ilavesini gerekli kılar. b 'ye tuz sabiti denir ve a da olduğu gibi şartlara



göre değerler verilir. (2.13) eşitliğinin ikinci tarafının birinci terimi bölünür ve bazı ihmaller yapılırsa,

$$\log \gamma_{\pm} = - A |z_+ z_-| \sqrt{I} + CI \quad (2.14)$$

denklemini elde edilir. Burada $C = A.Ba |z_+ z_-| + b$ 'dir. (2.14) denklemine DEBYE-HÜCKEL BRÖNSTED (19) denklemini denir.

Birçok sulu çözeltiler için, $I=0.1$ 'e kadar (2.9) denklemini deneysel sonuçlar için gayet iyi uyarlıktadır; ancak konsantrasyona bağlı olmayan a parametresi için iyi bir değer seçmek gereklidir.

Sulu çözeltilerde B yaklaşık olarak 0.33×10^8 'dir. Bir çok elektrolitlerde a parametresi 3×10^{-8} ile 5×10^{-8} cm. arasında değişir. O halde elektrolitler için $Ba=1$ alındığı takdirde sulu çözeltiler için GÜNTEMBERG (20) denklemini bulunur :

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (2.15)$$

Bu denklem $I=0.1$ değerine kadar birçok elektrolit için oldukça iyi sonuçlar verir.

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + b I \quad (2.16)$$

GUGGENHEIM (21) denklemini ise daha iyi sonuç verir. Burada b sabit bir miktardır.

DAVIES (22), $b=0.1 |z_+ z_-|$ almak suretiyle (2.16) denklemini değiştirmiştir :



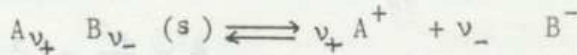
$$\log \gamma_{\pm} = - 0.505 \left| z_+ z_- \right| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.20 I \right) \quad (2.17)$$

Bu ifade uni-univalen ve bi-univalen elektrolitlerin sulu çözeltilerinde ve 25 C'da $I=0.1$ 'e kadar % 2 yaklaşıklıkla uygulanabilir.

2.2. ÇÖZÜNÜRLÜK VE ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI

Bir maddenin çözünürlüğü denildiği zaman, belli bir sıcaklık ve belli bir çözücü içinde çözünebilen maksimum madde miktarı anlaşılır. Çözünmüş solid madde ile dengede olan çözeltiye de doymuş çözelti adı verilir. Bir maddenin verilen bir sıcaklıktaki çözünürlüğü, doymuş çözeltisindeki madde miktarı yani konsantrasyonu ile belirtilir.

Doymuş çözeltisiyle dengede olan kristal bir $A_{v_+} B_{v_-}$ tuzunu gözönüne alalım. Çözünen tuzun (2.2) dengesine göre tamamıyla dissosiye olduğunu varsayalım.



dengesine kütlelerin etkisi kanunu uygulanırsa;

$$a_{+}^{v_+} a_{-}^{v_-} = K_a \quad (2.18)$$

veya (2.4) - (2.7) arasındaki eşitliklerden

$$(c_{+}^{v_+} c_{-}^{v_-}) \gamma_{\pm}^v = K_a \quad (2.19)$$

yazılabilir. Aktivitelere göre ifade edilmiş olan K_a 'ya gerçek çözünürlük çarpımı veya termodinamik çözünürlük çarpımı denir ve sadece sıcaklığa bağlıdır.



Kasyon ve anyonun konsantrasyonuna göre ifade edilmiş olan çözünürlük çarpımı

$$c_+^{v_+} c_-^{v_-} = K_s \quad (2.20)$$

'e de zahiri (görünen) çözünürlük çarpımı denir.

2.2.1. Az Çözünen Tuzların Çözünürlüğünün İncelenmesi

2.2.1.1. Uni-Bivalen Elektrolit Halinde Çözünürlük Çarpımı

Az çözünen bir A_2B tuzunu gözönüne alalım. Çözünen tuzun sulu çözeltisinde



denkleme göre tamamiyle dissosiye olduğunu varsayalım. Bilinen bir iyonik kuvvetteki çözünürlük s ise;

$$c_+ = \frac{c_-}{2} = s$$

olacağından, (2.20) eşitliğine göre zahiri çözünürlük çarpımı :

$$\begin{aligned} K_s &= c_+^2 c_- \\ &= 4s^3 \end{aligned} \quad (2.22)$$

ve (2.19) eşitliğine göre gerçek çözünürlük çarpımı :

$$\begin{aligned} K_a &= (c_+^2 c_-) \gamma_{\pm}^3 \\ &= 4s^3 \gamma_{\pm}^3 \end{aligned} \quad (2.23)$$

dir.



2.2.1.2. Bir Tuzun Çözünürlüğü Üzerine Bu Tuzla Ortak İyonu Bulunmayan Bir Nötral Tuzun İlâvesinin Etkisi

Az çözünen tuzların doymuş çözeltilerine, onunla ortak iyonu bulunmayan ve tuzun iyonları ile kompleks veya çok az dissosiyeye olan ürünler vermeyen bir nötral tuzun ilavesi çözünürlüğü arttırır. Çünkü çözeltinin iyonik kuvveti artacağından aktivite katsayıları küçülür. K_a sabit olduğundan (2.19) eşitliğine göre konsantrasyonlar ve dolayısıyla çözünürlük artmış olur. Buna "tuz etkisi" denir. Bazı hallerde daha fazla nötral tuzun ilavesi sonradan çözünürlüğün azalmasına sebep olur.

Tamamiyle dissosiyeye olduğu varsayılan bir tuzun doymuş çözeltisi için (2.23) eşitliğinden de görüleceği gibi;

$$s \gamma_{\pm} = \text{sabit} \quad (2.24)$$

dir. Burada s , bu tuzun kendisiyle ortak iyonu bulunmayan bir başka tuz karışımındaki çözünürlüğü ve $\gamma_{\pm}$ da karşılık gelen ortalama aktivite katsayısıdır. Tuzun saf sudaki çözünürlüğü s' ve ortalama aktivite katsayısı $\gamma_{\pm}'$ ise

$$s \gamma_{\pm} = s' \gamma_{\pm}' \quad (2.25)$$

veya

$$\log \frac{s}{s'} = \log \gamma_{\pm}' - \log \gamma_{\pm} \quad (2.26)$$

dir. İyonik kuvvet yaklaşık $0.01 < I < 0.1$ aralığında ise, (2.15) eşitliğiyle verilen Güntelberg denkleminde yararlanıldığı takdirde (2.26) eşitliği,



$$\log \frac{s}{s'} = A |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - \frac{\sqrt{I'}}{1+\sqrt{I'}} \right) \quad (2.27)$$

olarak yazılabilir. Bu bağıntı iyonik kuvvetle çözünürlük arasındaki genel bağıntıdır. Burada I' ve I sırasıyla tuzun saf suda yalnızken ve kendisiyle ortak iyonu bulunmayan bir başkanötral tuz ilave edildiği zaman, hazırlanan çözeltilerin iyonik kuvvetleridir.

2.2.1.3. Sıfır İyonik Kuvvetteki Çözünürlük İle Bir I İyonik Kuvvetteki Çözünürlük Arasındaki Bağıntı

(2.27) eşitliği dikkate alınır, sıfır iyonik kuvvetteki s_0 çözünürlüğü ile iyonik kuvvet arasında şu bağıntı kurulabilir :

$$\log s = \log s_0 + A |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (2.28)$$

Farklı iyonik kuvvetlerde çözünürlük tayinleri yapılır ve bu değerlere göre $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - \log s$ grafiği çizilecek olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun ekstrapolasyonundan sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük, s_0 saptanır. Bu değerin

$$\gamma_{\pm} = \frac{s_0}{s} \quad (2.29)$$

eşitliğinde kullanılmasıyla aktivite katsayısı hesaplanabilir.



Burada Diğer taraftan sonsuz seyreltikte $\gamma = 1$ olduğundan, uni-bivalen veya bi-univalen bir elektrolit için gerçek çözünürlük çarpımı

Elektrolitlerin ekivalen iletkenlikleri, seyreltme ile $K_a = 4 s_o^3$ şeklinde artar ve konsantrasyon sıfır (2.30) olarak saptanır.

2.3. ELEKTROLİTİK İLETKENLİK

2.3.1. Ekivalen İletkenlik

Metalik iletkenlerde belli bir iletken için sabit basınç ve sıcaklıkta belli bir spesifik iletkenlik gözlenirken, elektrolitlerdespesifik iletkenlik çözelti konsantrasyonuile değişmektedir. Bunun nedeni metalik iletkenlerde birim hacimdeki taşıyıcı sayısının sabit oluşu, elektrolitlerde ise konsantrasyonla değişmesidir. Herbir elektrolit türü için belirgin olan sabit bir değer verebilmek üzere Kohlrausch,

$$\Lambda = \frac{1000}{c} \kappa \quad (2.31)$$

eşitliğiyle ekivalen iletkenlik, Λ adını alan bir büyüklük tanımlamıştır. Burada c , 1 litre çözeltideki elektrolit ekivalen gram sayısını göstermektedir. Buna göre ekivalen iletkenlik, elektrolit çözeltisinin her bir cm^3 'ünde bir ekivalen gram elektrolit bulunması halinde gözlenecek spesifik iletkenliktir. Ekivalen iyonik iletkenlik de (2.31) eşitliğindekine benzer bir bağıntı ile tanımlanabilir :

$$\lambda_i = \frac{1000}{c_i} \kappa_i \quad (2.32)$$



Burada c_i , 1 litre çözeltideki ekivalen gram cinsinden iyonik konsantrasyonu göstermektedir.

Elektrolitlerin ekivalen iletkenlikleri, seyreltme ile düzgün bir şekilde artar ve konsantrasyon sıfır olduğunda bir limit değere varır ki buna "limit ekivalen iletkenlik" denir. Sonsuz seyreltikte, ekivalen iyonik iletkenliklerin aldığı değere ise "limit ekivalen iyonik iletkenlik" denir ve belirli bir çözücüde her iyon için sabit olup sadece sıcaklığa bağlıdır. Örneğin değişik sıcaklıklarda Ag^+ ve MoO_4^{2-} iyonları için literatürde verilen limit ekivalen iyonik iletkenlik değerleri (23) Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Ag^+ ve MoO_4^{2-} İyonları İçin Değişik Sıcaklıklarda Limit Ekivalen İyonik İletkenlik ($cm^2 ohm^{-1} ekv^{-1}$) Değerleri.

$t(^{\circ}C)$	$\lambda^0(Ag^+)$	$\lambda^0(1/2 MoO_4^{2-})$
0	33.1	
18	53.5	
20		68.7
25	61.9	74.1
30		78.0
40		91.5
50		103.0
100	175.0	

Bir elektrolitin limit ekivalen iletkenliği, verilen bir çözücü ve sıcaklık için anyon ve katyonun limit iyonik iletkenlikleri toplamına eşittir :

$$\Lambda^0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (2.33)$$

Buna Kohlrausch Kanunu veya "iyonların bağımsız göç etme kanunu" denir.



2.3.1.1. Seyreltik Çözeltilerde Kuvvetli Elektrolitlerin Ekivalen İletkenliklerinin Konsantrasyonla Değişimi :

Kuvvetli elektrolitlerin çok seyreltik çözeltilerinde, konsantrasyon ile ekivalen iletkenlik arasındaki bağıntı, Onsager tarafından

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \left[\frac{2.801 \times 10^6 |z_+ z_-| q}{(DT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \Lambda^{\circ} + \frac{41.25 (|z_+| + |z_-|)}{\eta (DT)^{1/2}} \right] \sqrt{I} \quad (2.34)$$

bağıntısıyla verilmiştir. Buna "Onsager limit kanunu" denir. Bu bağıntıda D çözücünün dielektrik sabiti, η çözücünün viskozitesi, T mutlak sıcaklık, z_+ ve z_- elektrolitin dissosiyeye olduğu iyonların değerlikleridir.

q ise,

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \frac{\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}}{|z_-| \lambda_+^{\circ} + |z_+| \lambda_-^{\circ}} \quad (2.35)$$

eşitliğiyle verilmiştir. I, iyonik kuvvet olup daha önce tanımlandığı gibi

$$I = \frac{c}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \quad (2.36)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir. Ancak buradaki konsantrasyon, litrede mol birimiyle ifade edilen ve tamamıyla dissosiyeye olan elektrolit konsantrasyonunu göstermektedir.

(2.34) eşitliğiyle verilen limit kanun kısaca

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A\sqrt{c} \quad (2.37)$$



eşitliğiyle de ifade edilebilir. A katsayısına Onsager eğimi denir. (2.37) eşitliği, daha önce Kohlrausch tarafından çok seyreltik çözeltilerde ekivalen iletkenliğin konsantrasyonla değişimini veren deneysel bağıntıdır. Onsager limit kanunu, uni-univalen elektrolitlerin sulu çözeltilerinde 0.001N'a kadar iyi sonuçlar verir. Fakat değişik çözeltilerde ve daha yüksek değerlikli elektrolitler halinde bu limit daha da düşüktür.

2.3.1.2. Limit Ekivalen İyonik İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi :

Limit ekivalen iyonik iletkenliğin sıcaklıkla değişimi tam olarak;

$$\lambda^{\circ}_t = \lambda^{\circ}_{25} \left[1 + \alpha (t-25) + \beta (t-25)^2 \right] \quad (2.38)$$

eşitliğiyle verilebilir. α ve β sıcaklık katsayıları olup, özel bir çözücünde verilen bir iyon için sabit değerlerdir. Dar bir sıcaklık aralığı için örneğin 25°C'nin herhangi bir tarafındaki 10°C'lik bir aralık için β sabiti ihmal edilebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları dışında, sulu çözeltilerde α sıcaklık katsayısı 25°C'de 0.02'e çok yakındır.

İyonik iletkenlik, iyonun hareket hızına bağlı olduğundan; hızı sıcaklıkla değişen diğer proseslerde olduğu gibi incelenebilir. O halde iyonik iletkenlik için;

$$\lambda^{\circ} = A e^{-E/RT} \quad (2.39)$$

eşitliğini yazmak mümkündür (24). Burada A, nispeten küçük bir aralık için sıcaklığa bağlı olmayan bir sabit olarak alınabilir. E ise iyonların hareket hızını saptayan



prosesin aktivasyon enerjisidir. A'nın sabit olduğu varsayılarak (2.39) eşitliğinin logaritması alınır,

$$\ln \lambda^0 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.40)$$

ve bunun sıcaklığa göre diferansiyeli alınır;

$$\frac{d \ln \lambda^0}{dT} = \frac{1}{\lambda^0} \cdot \frac{d \lambda^0}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.41)$$

elde edilir. Dar bir sıcaklık aralığı için β katsayısı ihmal edilir ve (2.38) eşitliğinin sıcaklığa göre türevi alınır;

$$\frac{1}{\lambda^0} \cdot \frac{d \lambda^0}{dT} = \alpha \quad (2.42)$$

bulunur. (2.41) ve (2.42) eşitliklerinin birleştirilmesiyle, aktivasyon enerjisi,

$$E = \alpha RT^2 \quad (2.43)$$

saptanır. Buna göre 25°C'da sulu çözeltilerde, hidrojen ve hidroksil iyonları dışındaki bütün iyonların iletkenliği için aktivasyon enerjisinin yaklaşık 3.60 kcal olduğu görünür.

2.4. ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

2.4.1. İletkenlik Yöntemi :

Bu yöntemin esası, az çözünen tuzun doymuş bir çözeltisinin hazırlanarak spesifik iletkenliğinin ölçülmesine dayanır. Az çözünen tuzların doymuş çözeltileri ilk bir yaklaşıklıkla çok seyreltik kabul edileceğinden, ekivalen iletkenlik yerine limit ekivalen iletkenlik alınabilir (16) ve (2.31) eşitliği şöyle yazılabilir :



$$\Lambda^{\circ} \approx \Lambda = \frac{1000 \kappa_{\text{tuz}}}{c_0} \quad (2.44)$$

Burada κ_{tuz} , çözünen tuzun spesifik iletkenliği olup, çözeltinin spesifik iletkenliği ile bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan suyun spesifik iletkenliği arasındaki farka eşittir :

$$\kappa_{\text{tuz}} = \kappa_{\text{çözelti}} - \kappa_{\text{su}} \quad (2.45)$$

c_0 ise litrede ekivalen gram cinsinden tuzun konsantrasyonudur. Λ° , limit ekivalen iletkenlik olup az çözünen tuzu oluşturan anyon ve katyonun limit iyonik iletkenlikleri toplamına eşit olduğuna göre; (2.44) eşitliği şöyle yazılabilir :

$$c_0 = \frac{1000(\kappa_{\text{çözelti}} - \kappa_{\text{su}})}{\lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}} \quad (2.46)$$

(2.46) eşitliğine göre, sabit sıcaklıkta az çözünen tuzun doymuş çözeltisi ile bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan suyun spesifik iletkenliklerini ölçmek suretiyle az çözünen tuzun çözünürlüğü (ekv l^{-1}) bulunur.

Daha doğru bir çözünürlük değeri elde etmek için az çözünen tuzun doymuş çözeltisinin konsantrasyonuna karşılık olan ekivalen iletkenliğin bulunması gerekir. Bunun için önce (2.46) eşitliğinden c_0 , zahiri çözünürlüğü hesaplanır. Bu konsantrasyon değerinin, (2.34) Onsager denkleminde kullanılmasıyla ilk bir yaklaşıklıkla ekivalen iletkenlik tayin edilir. Bu değerin de (2.44) eşitliğinde uygulanmasıyla daha gerçek çözünürlük hesaplanır. Daha sonra ise bu çözünürlük değerinin Onsager denkleminde kullanılmasıyla ekivalen iletkenlik ve (2.44) eşitliğinden c_0 hesaplanır. Bu işleme c_0 sabit kalana kadar devam



edilir. Böylece ardarda yaklaşıklıkla az çözünen tuzun, Onsager denkleminin uygulama sınırları içinde daha doğru çözünürlüğü bulunur.

2.4.2. Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi :

Potansiyometrik titrasyon yönteminin esası; reaksiyon sonunun, E.M.K. değişiminden yararlanmak suretiyle tayinidir. Titrasyonu yapılacak çözeltiyle, indikatör elektrod denilen uygun bir elektrod yapılar; buna bir tuz köprüsü ile bir referans elektrod eşlik ettirilir. Pilin E.M.K.'i ya da bir pH Metre ile pH'sı ölçülür. İşlem sırasında referans elektrodun potansiyeli sabit kaldığından, pilin E.M.K.'i sadece reaktif ilavesiyle değişen indikatör elektrodun potansiyelinin değişmesinden ileri gelir.

Özellikle çökeltme reaksiyonlarında, potansiyometrik yöntemin geniş uygulaması vardır. Yöntemin duyarlılığı yüksektir ve uygun bir indikatör elektrod yapılabildiği takdirde adi titrasyon reaksiyonlarının hepsi potansiyometrik olarak titre edilebilir. En önemli çökeltme titrasyonları, gümüş ve civa çözünmeyen tuzlarının yer aldığı reaksiyonlardır. Kurşun, bakır, çinko ve öteki bazı metallerinde titrasyonları yapılabilir. Anyonlar arasında halojen, tiyosiyanat, siyanür, sülfat, sülfid, ferrosiyanür iyonları ile birçok organik asit iyonları; potansiyometrik titrasyonları yapılabilen iyonlardandır. İndikatör elektrod olarak çökeltmede yer alan metal (Ag ve Hg gibi) veya potansiyeli söz konusu anyona bağlı olan elektrod kullanılır.

Titrasyon sırasında çözeltiyi bir karıştırıcı ile sürekli karıştırmak ve sıcaklığı sabit tutmak gereklidir. Ekvalemlen noktası dolayına kadar reaktiftan her seferinde



fazlaca ilave edilebilir. Fakat ekivalen noktası dolayında daima az ve eşit miktarlarda ilaveler yapılması $\Delta E / \Delta V$ 'nin hesaplanmasında kolaylık sağlar. Bu arada ΔV değerleri de, ΔE 'lerin birbirinden yeterince farklı olmasını sağlayacak şekilde seçilmelidir. Her reaktif ilavesinden sonra elektrodta dengenin oluşumu için bir süre beklenir. Çökelme titrasyonlarında ve özellikle ekivalen noktasında birkaç dakika beklemek gereklidir. E.M.K. 1-2 milivolta kadar sabit olunca, dengeye varıldığına hükmedilebilir.

Sonuçta apse ilave edilen reaktif hacmi, ordinata da karşılık E.M.K.(ya da pH) değerleri konulduğunda bir potansiyometrik çökelme eğrisi elde edilir. Ekivalen noktası eğri üzerinde bir dönüm noktasıyla kendini gösterir. Bu noktanın yerinden titre edilen çözeltinin konsantrasyonuna geçilir (23).

2.4.2.1. Ekivalen Noktasının Tayini :

Yöntemin duyarlılığı, titrasyon eğrisinde ekivalen noktasının yerinin tam olarak tayinine bağlıdır. Titrasyon eğrisi çizildikten sonra ekivalen noktası, eğri üzerinde maksimum eğime karşılık gelen dönüm noktasıyla tayin edilebilir. Fakat bu yöntem hem uzun hem de hatalı olabilir. İkinci yöntem ise $V-(\Delta E / \Delta V)$ grafiğinden maksimum noktasıyla tayin edilmesidir. Özellikle reaksiyon sırasında oluşan çözünmeyen cismin çözünürlük çarpımının küçüklüğü oranında, ekivalen noktasındaki potansiyel değişimi büyük olacaktır. Analitik yöntem denilen üçüncü yöntemde ise, $V-(\Delta^2 E / \Delta V^2)$ grafiğinde $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ noktası, ekivalen noktasına karşılık gelir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

Gümüş Molibdatın çözünürlüğü üzerine sıcaklık, iyonik kuvvet ve pH etkilerinin incelenmesi için yapılan bu çalışmada, elde edilen Ag_2MoO_4 'ın önce yapısı tayin edildi; sonra bu tuzun değişik sulu ortamlarda doymuş çözeltileri hazırlandı. Bu doymuş çözeltilerin, potansiyometrik titrasyon ve kısmen de iletkenlik yöntemi kullanılarak analizleri yapıldı. Elde edilen deney sonuçlarının, istatistiksel yöntemlerle de değerlendirilmesiyle; her deney sıcaklığı için Gümüş Molibdatın sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlüğü, gerçek çözünürlük çarpımı, aktivite katsayıları ve 25°C da çözünmesi ve oluşumuyla ilgili bazı termodinamik büyüklükler saptandı.

Buna göre çalışma; az çözünen tuzun eldesi, doymuş çözeltilerin hazırlanması, çözünürlük tayinleri, hesaplamalar ve modelleme olmak üzere beş bölümde incelenebilir.

3.1. GÜMÜŞ MOLİBDATIN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada Gümüş Molibdat, Merck p.a. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3 tuzlarından çökelme yöntemiyle hazırlandı. Büyük bir beher içinde magnetik olarak sürekli ve sabit bir hızla karıştırılan $0,005 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ çözeltisine, $0,01 \text{ M AgNO}_3$ çözeltisinden stökiyometrik noktaya kadar azar azar ilave edilerek, Ag_2MoO_4 tuzu çöktürüldü. Beherin ağzı alüminyum kağıtla kapatılıp, ışıktan korunarak bir saat kadar daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra karanlıkta ve oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat kadar bekletildi ve çökeltinin üzerindeki çözelti dekante edildi. Çökelti,



bir G4 cam süzgecinden (Nordan krözesi) su trompu ile süz-
zöldü ve su ile yıkandı. Yıkama işlemine, süzüntü sodyum
için anlamlı bir alev testi vermeyinceye kadar devam edil-
di. Son yıkama etanolle yapıldı. Çökelti daha sonra Nüve
EV 018 Model vakum etüvünde karanlıkta, CaCl_2 üzerinden
yaklaşık 18 saat süreyle oda sıcaklığında kurutuldu ve
yine karanlıkta CaCl_2 üzerinden desikatörde saklandı.

Hazırlanan kirli beyaz renkli bu tuzun, X ışınları
difraksiyonu ile kristal yapısı incelendi. Bunun için Phi-
lips PW 1640 X ışını difraktometresi kullanıldı. Cu hedef-
li X ışını tüpü, 50 kV ve 20 mA'de çalıştırıldı.

Hazırlanan tuzun X ışınları difraksiyonu örneği
Şekil 3.1'de gösterildi. Burada I (bağıl şiddet), 2θ (ge-
len ışın ile yansıyan ışın arasındaki açı) ya karşı veril-
di. Kullanılan ışının dalga boyu belirli ($\lambda=1.54$) oldu-
ğundan;

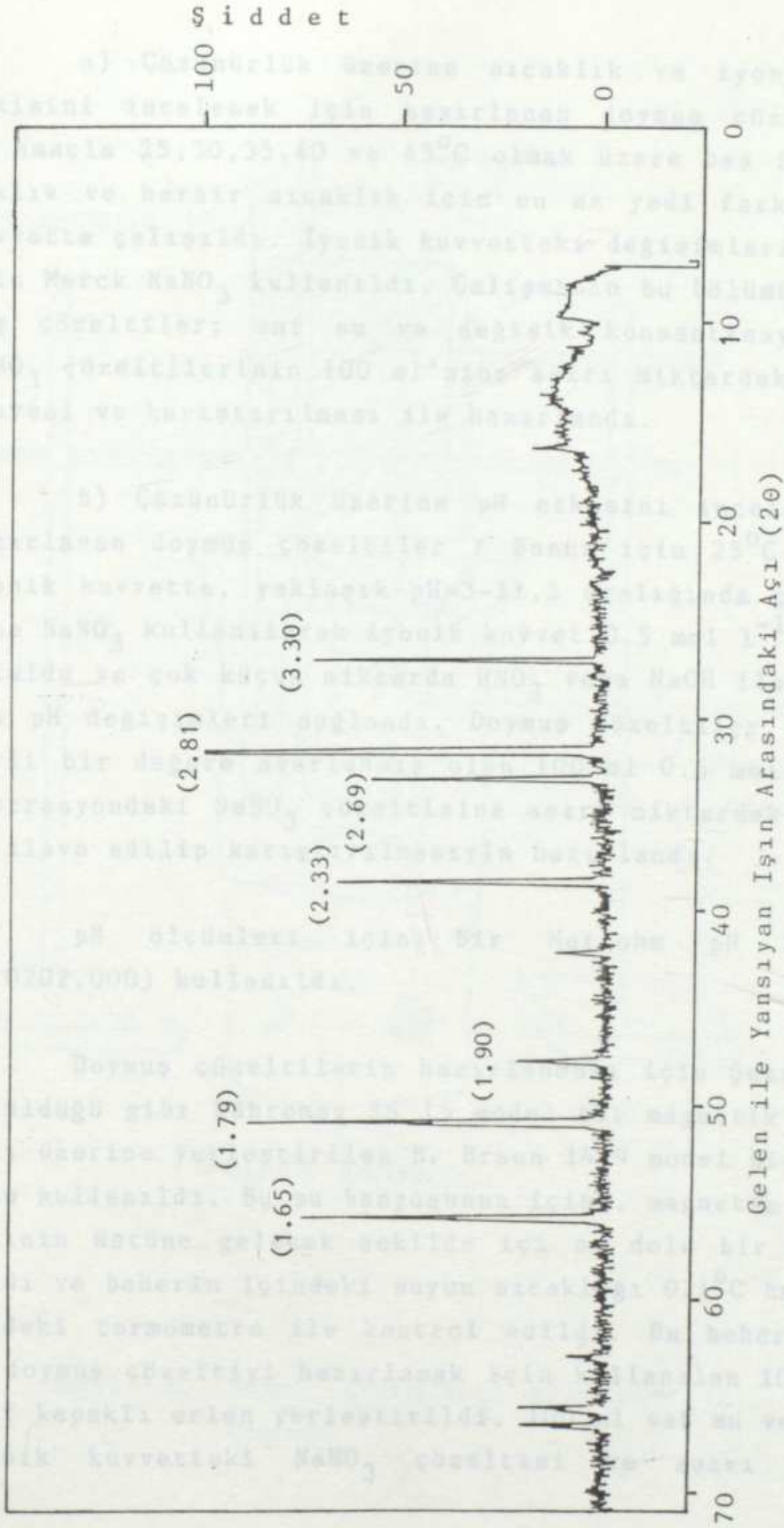
$$2d\sin\theta = \lambda \quad (3.1)$$

Bragg bağıntısından, $d(\text{\AA})$ büyüklüğü hesaplandı ve Şekil
3.1 üzerinde gösterildi. Retiküler düzlemler (birbirine
paralel olan ve aralarında eşit uzaklık bulunan düzlemler)
arasındaki uzaklığı veren $d(\text{\AA})$ değerleri, Ek 1'de referans
maddenin değerleriyle karşılaştırıldı. Böylece bu tuzun
kübik kristal yapıda saf gümüş molibdat olduğu saptandı.

3.2. DOYMUŞ ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada Ag_2MoO_4 tuzunun doymuş çözeltileri;
çözünürlüğe sıcaklık, iyonik kuvvet ve pH'nın etkilerinin
incelenme durumuna göre iki şekilde hazırlandı.





Şekil 3.1. Bu çalışmada hazırlanan Gümüş Molibdatın "X ışınları difraksiyonu" örneği. Şekil üzerindeki sayılar d(A) büyüklüğünü gösterir.



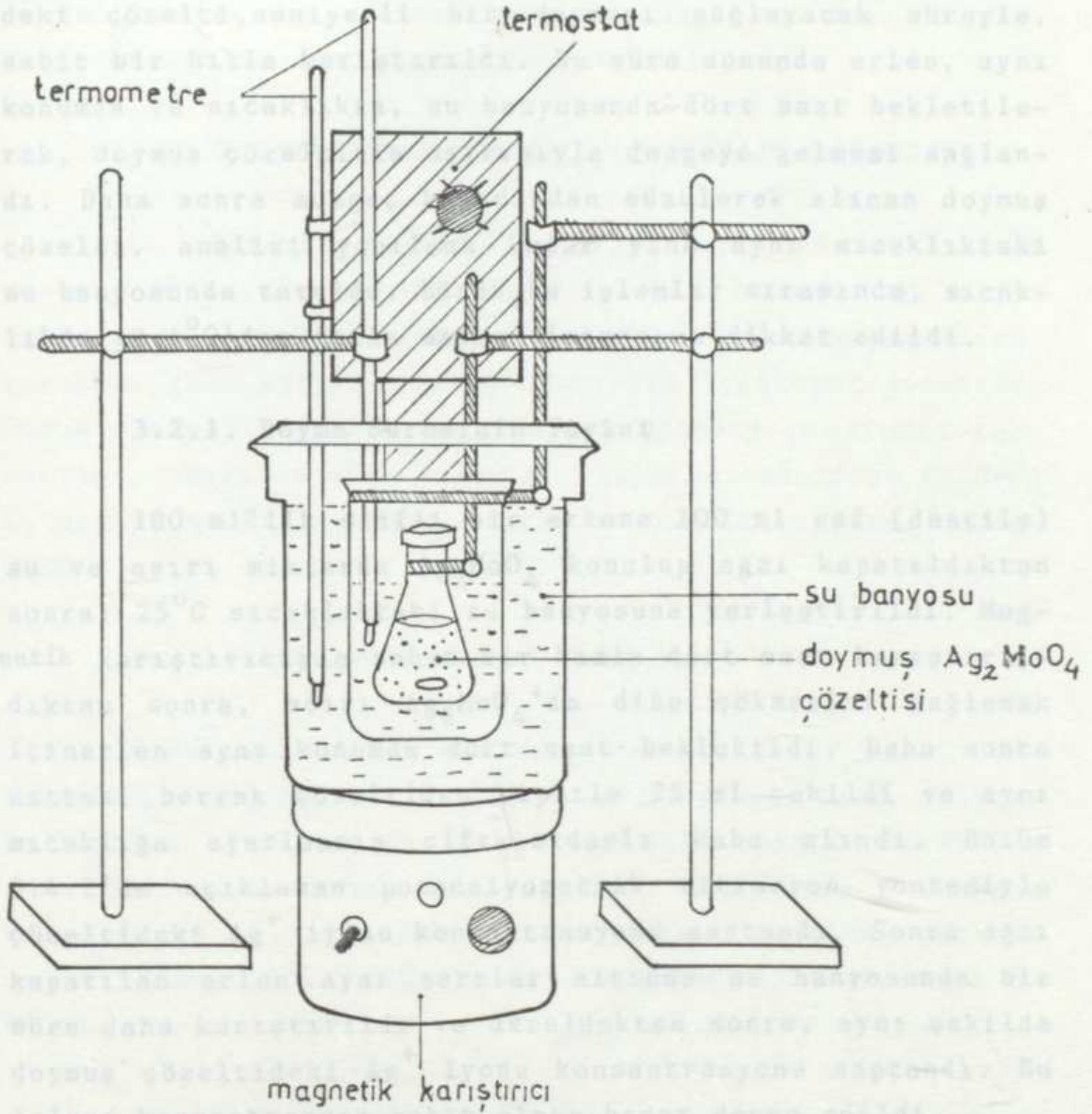
a) Çözünürlük üzerine sıcaklık ve iyonik kuvvet etkisini incelemek için hazırlanan doymuş çözeltiler : Bu amaçla 25,30,35,40 ve 45°C olmak üzere beş farklı sıcaklık ve herbir sıcaklık için en az yedi farklı iyonik kuvvette çalışıldı. İyonik kuvvetteki değişimleri sağlamak için Merck NaNO_3 kullanıldı. Çalışmanın bu bölümünde, doymuş çözeltiler; saf su ve değişik konsantrasyonlardaki NaNO_3 çözeltilerinin 100 ml'sine aşırı miktardaki Ag_2MoO_4 ilavesi ve karıştırılması ile hazırlandı.

b) Çözünürlük üzerine pH etkisini incelemek için hazırlanan doymuş çözeltiler : Bunun için 25°C da sabit iyonik kuvvette, yaklaşık $\text{pH}=3-11.5$ aralığında çalışıldı. Yine NaNO_3 kullanılarak iyonik kuvvet 0.5 mol l^{-1} de sabit tutuldu ve çok küçük miktarda HNO_3 veya NaOH ilave edilerek pH değişimleri sağlandı. Doymuş çözeltiler, pH'ı belirli bir değere ayarlanmış olan 100 ml 0.5 mol l^{-1} konsantrasyondaki NaNO_3 çözeltisine aşırı miktardaki Ag_2MoO_4 'ın ilave edilip karıştırılmasıyla hazırlandı.

pH ölçümleri için bir Metrohm pH elektrodu (6.0202.000) kullanıldı.

Doymuş çözeltilerin hazırlanması için Şekil 3.2'de görüldüğü gibi Rühromag RS 15 model bir magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen B. Braun 1419 model bir su banyosu kullanıldı. Bu su banyosunun içine, magnetik karıştırıcının üstüne gelecek şekilde içi su dolu bir beher asıldı ve beherin içindeki suyun sıcaklığı 0.1°C hassasiyetindeki termometre ile kontrol edildi. Bu beherin içine de doymuş çözeltiyi hazırlamak için kullanılan 100 ml'lik şlif kapaklı erlen yerleştirildi. 100 ml saf su veya belli iyonik kuvvetteki NaNO_3 çözeltisi ve aşırı miktarda





Şekil 3.2. Doymuş çözeltileri hazırlamak için kullanılan düzenek.



Ag_2MoO_4 içeren bu erlenin konumu, düzenli bir magnetik karıştırmayı temin edecek şekilde ayarlandı. Erlenin içindeki çözelti, emniyetli bir doymayı sağlayacak süreyle, sabit bir hızla karıştırıldı. Bu süre sonunda erlen, aynı konumda ve sıcaklıkta, su banyosunda dört saat bekletilerek, doymuş çözeltinin aşırısıyla dengeye gelmesi sağlandı. Daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek alınan doymuş çözelti, analizi yapılana kadar yine aynı sıcaklıktaki su banyosunda tutuldu. Bütün bu işlemler sırasında, sıcaklıkta $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 'dan fazla sapma olmamasına dikkat edildi.

3.2.1. Doyma Süresinin Tayini

100 ml'lik şlifli bir erlene 100 ml saf (destile) su ve aşırı miktarda Ag_2MoO_4 konulup ağzı kapatıldıktan sonra; 25°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirildi. Magnetik karıştırıcıyla sabit bir hızla dört saat karıştırıldıktan sonra, aşırı Ag_2MoO_4 'in dibe çökmesini sağlamak için erlen aynı konumda dört saat bekletildi. Daha sonra üstteki berrak çözeltiden pipetle 25 ml çekildi ve aynı sıcaklığa ayarlanmış çift cidarlı kaba alındı. Bölüm 3.4.2'de açıklanan potansiyometrik titrasyon yöntemiyle çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonu saptandı. Sonra ağzı kapatılan erlen aynı şartlar altında su banyosunda bir süre daha karıştırıldı ve durulduktan sonra, aynı şekilde doymuş çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonu saptandı. Bu işleme konsantrasyon sabit olana kadar devam edildi.

Doyma süresi, ayrıca iletkenlik yöntemiyle de saptandı. Yukarıda açıklandığı şekilde yine su banyosunda belli bir süre karıştırılıp, durulması için dört saat bekletildikten sonra elde edilen berrak çözeltiden pipetle çekilerek çift cidarlı kaba alındı. Sabit sıcaklıkta kondüktometre ile çözeltinin iletkenliği tayin edildi. Karıştırma işlemine çözeltinin iletkenliği sabit kalana kadar devam edildi.

Her iki yöntemde de doyma süresi için yaklaşık 12 saatin yeterli olduğu görüldü. Fakat emniyetli bir doymayı ve gece boyunca da karıştırmayı sağlamak için, karıştırma süresi 18 saat olarak tesbit edildi.

3.3. İLETKENLİK YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ

Bu yöntemle Ag_2MoO_4 'ın 25,30,35,40 ve 45°C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta saf suda çözünürlüğü tayin edildi. Çözünürlük tayinleri, Bölüm 2.4.1'de açıklanan esaslara göre yapıldı ve her sıcaklık için aynı şartlarda hazırlanmış olan dört ayrı doymuş çözelti üzerinden tekrarlandı. Bulunan dört değer ortalaması alınarak, Ag_2MoO_4 'ın zahiri çözünürlüğü ve zahiri çözünürlük çarpımı hesaplandı.

3.3.1. Alet ve Kimyasal Maddeler

İletkenlik ölçümleri için Metrohm E-527 model Konduktometre ve Metrohm (6.0901.110) Pt elektrod sistemi kullanıldı. İletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak büyük ölçüde değişmesi nedeniyle, ölçümler termostata bağlanmış bir Metrohm (6.1418.220) çift cidarlı kap içinde yapıldı ve sıcaklık 0.1°C aralıklı bir termometre ile kontrol edildi.

Pt elektrod sisteminin hücre sabitini tayin etmek için Merck p.a. KCl ve çözünürlük tayinlerinde destile saf su kullanıldı.



3.3.2. Deneyler ve Deneysel Bulgular

Doymuş çözelti ve saf suyun spesifik iletkenliklerini tayin etmek için öncelikle hücre sabitinin bilinmesi gereklidir. $K=1/A$ yani elektrodlar arasındaki uzaklığın, elektrod yüzeyine oranı olarak tanımlanan hücre sabitini tayin etmek için; değişik sıcaklıklarda spesifik iletkenlikleri büyük duyarlılıkla bilinen KCl çözeltilerinden (23) yararlanıldı. Bu amaçla hücre sabiti tayin edilecek elektrod sistemi, 0.01 N KCl çözeltisiyle doldurulmuş çift cidarlı kap içine yerleştirildi ve sabit sıcaklıkta konduktometreden çözeltinin iletkenliği okundu. Örneğin 25°C' da spesifik iletkenliği ($\kappa_0=1.413 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bilinen 0.01 N KCl çözeltisinin iletkenliği, $(1/R)=1.835 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$ olarak ölçüldü. Buna göre,

$$K=\kappa_0 \cdot R \quad (3.2)$$

bağıntısının kullanılmasıyla, hücre sabiti,

$$K=0.7700 \text{ cm}^{-1}$$

olarak tayin edildi.

Daha sonra, hücre sabiti yukarıdaki şekilde tayin edilmiş olan elektrod sistemi kullanılarak; Ag_2MoO_4 'ın doymuş çözeltilerinin ve bu çözeltileri hazırlamak için kullanılan destile suyun sabit sıcaklıkta iletkenlikleri ölçüldü. Bu işlem her beş sıcaklık için tekrarlandı ve

$$\kappa = K \frac{1}{R} \quad (3.3)$$

bağıntısına göre spesifik iletkenlikler tayin edildi.



Doymuş çözelti ve bu çözeltiyi hazırlamak için kullanılan suyun, spesifik iletkenlik değerlerinin (2.45) eşitliğinde kullanılmasıyla Ag_2MoO_4 'ın spesifik iletkenliği bulundu. Tayin edilen bu değerler Tablo 3.1'de verildi.

Tablo 3.1. Deneysel Spesifik İletkenlikler($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

$t(^{\circ}\text{C})$	$\kappa_{\text{çözelti}} \times 10^5$	$\kappa_{\text{su}} \times 10^6$	$\kappa_{\text{tuz}} \times 10^5$
25	2.5025	2.5256	2.2499
	2.5102	2.4332	2.2669
	2.4871	2.4563	2.2415
	2.4640	2.4178	2.2222
30	3.2186	3.8192	3.8367
	3.2340	3.4804	3.8860
	3.2417	3.7037	3.8713
	3.2032	3.4265	3.8606
35	4.2427	5.4285	3.6999
	4.1426	5.2822	3.6144
	4.1657	5.3130	3.6344
	4.2350	5.2822	3.7068
40	5.3977	8.8165	4.5161
	5.1821	8.1235	4.3698
	5.4285	9.8560	4.4429
	5.3207	9.1630	4.4044
45	6.4372	9.5480	5.4824
	6.5527	10.0870	5.5440
	6.5142	10.0973	5.5045
	6.6220	10.0857	5.6134

25	61.90	74.1	136
30	64.95(%)	78.0	147.95
35	75.10(%)	84.87(%)	162.97
40	85.84(%)	91.5	178.78
45	96.12(%)	96.83(%)	193.16

(*) Bölüm 3.3.3.1'de belirtilen değerler.



3.3.3. Hesaplamalar

3.3.3.1. Limit Ekivalen İletkenlikler

Ag_2MoO_4 'ın limit ekivalen iletkenliği, sıcaklığa bağlı olarak (2.33) eşitliğinden hesaplanabilir. Fakat literatürde her beş sıcaklık için de Ag^+ ve MoO_4^{2-} iyonlarının limit ekivalen iyonik iletkenlikleri verilmediğinden, bu değerler mevcut bilgilerin kullanılmasıyla saptandı. Bu amaçla literatürde (23) verilen limit ekivalen iyonik iletkenlik değerleri içinden, bu çalışmadaki sıcaklık aralığına mümkün olduğu kadar yakın değerler seçildi.

Tablo 2.2'de verilen bu değerlerin kullanılmasıyla, Ag^+ ve MoO_4^{2-} iyonlarının herbiri için (2.40) eşitliği:

$$\ln \lambda^0 = \ln A - \frac{E}{RT}$$

'e göre $(1/T) - \ln \lambda^0$ grafiği çizildi. Lineer regresyon yöntemiyle (25) saptanan en iyi doğrunun korelasyon katsayısı, Ag^+ için $r=-1.00$ ve MoO_4^{2-} için $r=-1.00$ bulundu. Bu doğruların kullanılmasıyla hesaplanan limit ekivalen iyonik iletkenlik değerleri Tablo 3.2'de (*) işaretiyle gösterildi.

Tablo 3.2. Deney Sıcaklıkları İçin Limit Ekivalen İletkenlikler ($\text{cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ ekv}^{-1}$)

$t(^{\circ}\text{C})$	$\lambda^0(\text{Ag}^+)$	$\lambda^0(1/2 \text{ MoO}_4^{2-})$	$\Lambda^0(1/2 \text{ Ag}_2\text{MoO}_4)$
25	61.90	74.1	136
30	69.95(*)	78.0	147.95
35	78.10(*)	84.87(*)	162.97
40	86.88(*)	91.5	178.38
45	96.33(*)	96.83(*)	193.16

(*) Bölüm 3.3.3.1'de hesaplanan değerler.



3.3.3.2. Saf Sudaki Çözünürlükler

Çözünürlük tayinleri, Bölüm 2.4.1'de açıklandığı şekilde yapıldı ve sabit sıcaklıkta aynı şartlarda hazırlanmış olan dört ayrı doymuş çözelti üzerinden tekrarlandı. Bu yöntemeye göre öncelikle (2.46) eşitliğinden Tablo 3.1 ve 3.2'de verilen değerlere göre saf sudaki çözünürlükler hesaplandı.

Ek 2'de su için verilen viskozite ve dielektrik sabiti değerlerinin (26) kullanılmasıyla; her deney sıcaklığı için (2.34) Onsager denklemi belirlendi. (2.46) eşitliğinden bulunan çözünürlük değeri için, Onsager denkleminin ardarda üç kez uygulanmasıyla daha doğru bir çözünürlük değeri hesaplandı. Sabit sıcaklıkta bu şekilde hesaplanan dört ayrı çözünürlük değerinin ortalaması alınarak; Ag_2MoO_4 'ın bu sıcaklıktaki çözünürlüğü (ekv l^{-1}) belirlendi.

Yukarda belirtilen işlemler her beş deney sıcaklığı için tekrarlandı ve sonuçlar Tablo 3.4'de verildi. Ayrıca her sıcaklık için Onsager denkleminde saptanan çözünürlük değerlerinin, ortalamaya göre relatif standart sapmaları da belirlendi ve % 1.4'den büyük olmadığı gözlemlendi.



Tablo 3.4. Oranlar denkleminde hesaplanan

Tablo 3.3. (2.46) eşitliğinden hesaplanan
"sudaki çözünürlük" değerleri.

t (°C)	t (°C)	$c_o \times 10^4$ (ekv l^{-1})	$c_o \times 10^4$	$\frac{c_o - 1}{c_o}$
25	133.5206	1.6544	1.6401	0.81
	133.6196	1.6668		
	133.6371	1.6481		
	133.6474	1.6340		
30	143.1274	1.9173	1.9735	0.73
	143.0977	1.9506		
	143.1010	1.9407		
	143.1074	1.9335		
35	159.5477	2.2703	2.2962	1.28
	159.5399	2.2178		
	159.5773	2.2301		
	159.5473	2.2745		
40	174.3854	2.5317	2.5317	1.43
	174.4573	2.4497		
	174.4172	2.4907		
	174.4375	2.4691		
45	188.5270	2.8383	2.9368	1.05
	188.5077	2.8702		
	188.5179	2.8044		
	188.4870	2.9021		



Tablo 3.4. Onsager denkleminde hesaplanan
"ekivalen iletkenlik ve sudaki
çözünürlük" değerleri.

t (°C)	Λ (cm ² ohm ⁻¹ ekv ⁻¹)	$c_o \times 10^4$ (ekv l ⁻¹)	$\bar{c}_o \times 10^4$	$\%(\sigma_{n-1}/\bar{c}_o)$
25	133.6286	1.6837	1.6801	0.83
	133.6196	1.6965		
	133.6331	1.6773		
	133.6434	1.6628		
30	145.1204	1.9547	1.9735	0.73
	145.0957	1.9890		
	145.1030	1.9788		
	145.1084	1.9713		
35	159.5467	2.3190	2.2962	1.28
	159.5869	2.2648		
	159.5775	2.2775		
	159.5435	2.3234		
40	174.3864	2.5897	2.5417	1.43
	174.4523	2.5048		
	174.4192	2.5473		
	174.4366	2.5249		
45	188.5270	2.9080	2.9368	1.05
	188.5007	2.9411		
	188.5175	2.9199		
	188.4420	2.9784		



3.4. POTANSİYOMETRİK TITRASYON YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ

3.3.3.3. Çözünürlük Çarpımları

Tablo 3.4'de beş ayrı sıcaklık için verilen ortalama çözünürlük değerlerine göre çözünürlük çarpımları hesaplandı ve Sonuçlar Tablo 3.5'de gösterildi.

Tablo 3.5. İletkenlik Yöntemiyle Tayin Edilen
çözünürlük ve çözünürlük çarpımı
değerleri.

t (°C)	$\bar{c}_o \times 10^5$ (mol l ⁻¹)	$K_c \times 10^{12}$ (mol ³ l ⁻³)
25	8.40	2.37
30	9.87	3.84
35	11.48	6.05
40	12.71	8.21
45	14.68	12.66



3.4. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ

Bu yöntemle yapılan çözünürlük tayinlerini iki grup altında toplayabiliriz :

a) Çözünürlüğün iyonik kuvvet ve sıcaklıkla değişiminin incelenmesi : Bunun için önce sabit bir sıcaklıkta ve en az yedi farklı iyonik kuvvette çalışıldı ve her iyonik kuvvet için yapılan çözünürlük tayini en az dört doymuş çözelti üzerinden tekrarlandı. Elde edilen deneysel sonuçların, istatistiksel yöntemlerle incelenmesiyle; bu sıcaklıkta iyonik kuvvet ile çözünürlük arasındaki en uygun bağıntı saptandı. Bu bağıntının kullanılmasıyla sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük, gerçek çözünürlük çarpımı ve aktivite katsayıları hesaplandı.

Yukarda bahsedilen işlemler 25,30,35,40 ve 45°C olmak üzere beş ayrı sıcaklık için uygulanarak çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi de incelendi. Elde edilen bilgilerin değerlendirilmesiyle 25°C da Ag_2MoO_4 'ın çözünmesiyle ilgili bazı termodinamik büyüklükler de hesaplandı.

b) Çözünürlüğün pH'la değişiminin incelenmesi : Bunun için 25°C'da sabit iyonik kuvvette, farklı pH değerlerinde çözünürlük tayinleri yapıldı. İyonik kuvvet, NaNO_3 ile 0.5 mol l^{-1} 'de sabit tutularak, $3 < \text{pH} < 11.5$ aralığında çalışıldı. Bulunan deney sonuçlarının değerlendirilmesiyle pH ile çözünürlük arasındaki bağıntı saptandı.



3.3.1.1. Tuz Köprüsü

E.M.K. ölçmelerinde, uygun bir tuz köprüsü ile di-

Şekil 3.3'de kullanılan sembollerin anlamları:

1. Metrohm 632 Digital pH Metre kullanılması (37)
2. Titrasyon kabı: Metrohm (6.1418.220) çift cidar-
lı kap.
3. İndikatör elektrod : Orion Research 94-16 model
gümüş/sülfür elektrod.
4. Tuz köprüsü.
5. Reaktif ilavesi için mikro pipet.
6. Titrasyonu yapılacak doymuş Ag_2MoO_4 çözeltisi.
7. Metrohm özel magnetik çubuk.
8. Termal 120 G magnetik karıştırıcı.
9. Referans elektrod : Metrohm (6.0702.100) doymuş
kalomel elektrod.
10. Doymuş KNO_3 çözeltisi.
11. Kontakt termometre.
12. VEB MLW prüfgerate, U2 C model termostat.



3.4.1.1. Tuz Köprüsü

E.M.K. ölçümlerinde, uygun bir tuz köprüsü ile difüzyon potansiyelinin minimuma indirilmesi amaçlandı. Özellikle % 4'lük agar çözeltisinin KNO_3 'la doyurulmasıyla hazırlanan jeli içeren ve uçları her iki elektrod çözeltisine batan U şeklindeki bir köprünün kullanılması (27) halinde daha iyi sonuç alındı. Çünkü KNO_3 'ın jel halinde bulunması, E.M.K. ölçümlerinde kararlı duruma daha çabuk ulaşılmasını sağladı.

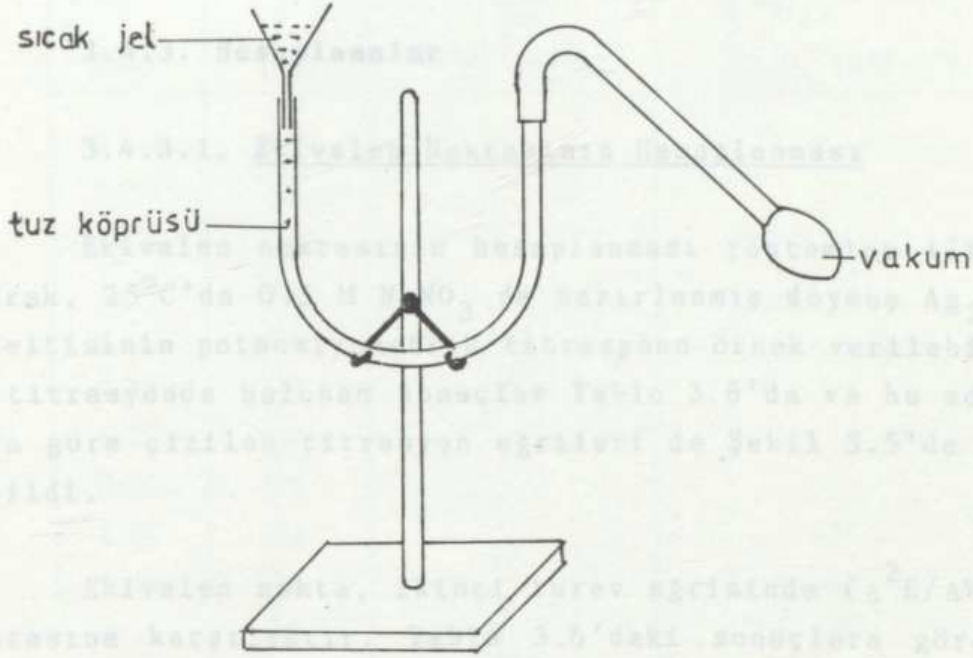
Jelin hazırlanması için önce agar, sıcak suda çözüldü, sonra KNO_3 ilave edildi. Bu sıcak sıvı jel Şekil 3.4'de görüldüğü gibi vakumla tuz köprüsünün içine, hava kabarcığı kalmayacak şekilde çekildi ve bu şekilde katılaştırmaya bırakıldı. Daha sonra köprü kullanılmadığı zamanlarda, jelin kurumaması için uçları doymuş KNO_3 çözeltisine batırılarak muhafaza edildi.

3.4.2. Deneysel Yöntem

Deneylerde titrasyon kabı olarak, bir termostat vasıtasıyla sıcaklığı sabit tutulan bir çift cidarlı kap kullanıldı. Bu kaba, sabit sıcaklıkta tutulan doymuş Ag_2MoO_4 çözeltisinden pipetle 25 ml çekilerek alındı ve bu çözeltiye bir Orion gümüş/sülfür elektrod daldırıldı. Bu elektrod, Ag^+ iyonlarının ölçülmesinde, saf gümüş ve $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ elektrodla göre daha hassas ve kullanışlı olması açısından tercih edildi. Diğer taraftan referans elektrod da termostat içindeki bir cam kapda bulunan doymuş KNO_3 çözeltisine daldırıldı. Her iki elektrod çözeltisi, hazırlanan tuz köprüsüyle birleştirildi. Bu şekilde oluşturulan pilin, her reaktif ilavesine karşılık E.M.K. değerlerinin ölçülmesiyle potansiyometrik titrasyonu yapıldı.



belirttiği gibi bu grafiklerden birisi kullanılmasıyla ekivalen noktası tayin edilebilir. Ekivalen noktası tayini için daha kesin sonuçlar vermesi nedeniyle burada son grafik tercih edildi.



Şekil 3.4. Tuz köprüsünün hazırlanması.

Reaktif olarak, 25,30,35°C'daki tayinlerde 5×10^{-3} N KI ; 40 ve 45°C'daki tayinlerde ise 10^{-2} N KI çözeltisi kullanıldı. Reaktif ilavesi dereceli 0.5 ve 0.1 ml'lik pipetlerle yapıldı. Özellikle ekivalen noktasının her iki tarafını içeren bölgede reaktif ilavesi, eşit hacimde ve 0.05 ml olacak şekilde ayarlandı. Her reaktif ilavesine karşılık ölçülen E.M.K. değerlerine göre; V-E, V-($\Delta E / \Delta V$) V-($\Delta^2 E / \Delta V^2$) grafikleri çizilerek, Bölüm 2.4.2.1.'de

belirtildiği gibi bu grafiklerden birinin kullanılmasıyla ekivalen noktası tayin edilebilir. Ekivalen noktasının tayini için daha kesin sonuçlar vermesi nedeniyle burada son grafik tercih edildi.

3.4.3. Hesaplamalar

3.4.3.1. Ekivalen Noktasının Hesaplanması

Ekivalen noktasının hesaplanması yöntemine ilişkin olarak, 25°C'da 0.5 M NaNO₃ da hazırlanmış doymuş Ag₂MoO₄ çözeltisinin potansiyometrik titrasyonu örnek verilebilir. Bu titrasyonda bulunan sonuçlar Tablo 3.6'da ve bu sonuçlara göre çizilen titrasyon eğrileri de Şekil 3.5'de gösterildi.

Ekivalen nokta, ikinci türev eğrisinde $(\Delta^2 E / \Delta V^2) = 0$ noktasına karşılıktır. Tablo 3.6'daki sonuçlara göre bu eğri için

$$x = \frac{230}{230 + 233} \cdot 0.05$$

$$V_e = 2.50 + x$$

bağıntıları yazılabilir ve ekivalen noktadaki hacim,

$$V_e = 2.525 \text{ ml.}$$

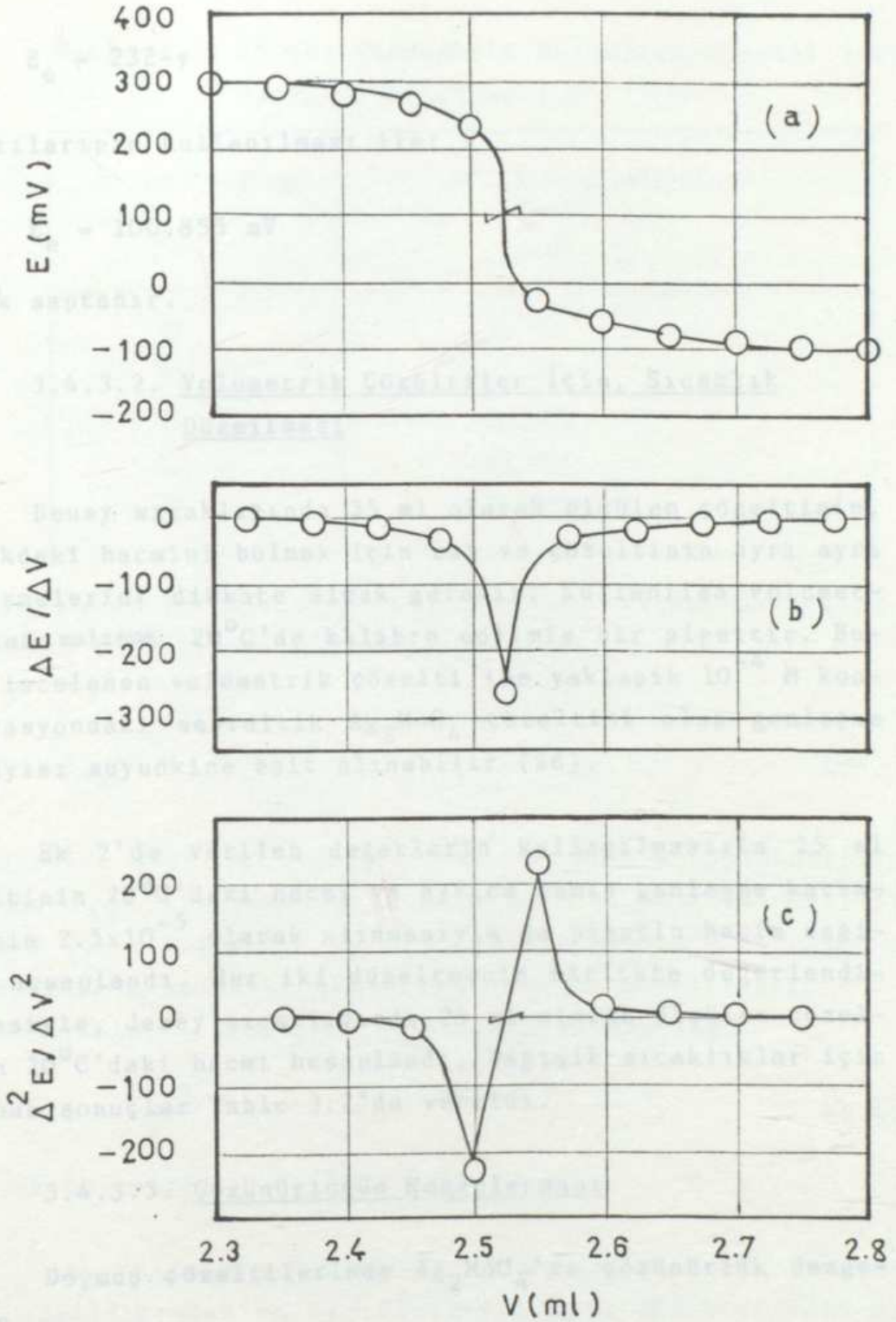
olarak saptanır.

Ekivalen noktadaki E.M.K. değeri ise;

$$y = \frac{232 + 32}{0.05} x$$

Tablo 3.6. 25°C da 0.5 M NaNO₃ da Hazırlanan Doymuş Ag₂MoO₄ Çözeltisinin 5x10⁻³ M KI ile Potansiyometrik Titrasyonu.

V (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$ $5 \times 10^{-2} (\text{mV/ml})$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ $25 \times 10^{-4} (\text{mV/ml}^2)$
0	369		
0.50	362		
1.00	354		
1.50	342		
2.00	324		
2.10	318		
2.20	309		
2.30	299		
2.35	292	-7	-3
2.40	282	-10	-6
2.45	266	-16	-18
2.50	232	-34	-230
2.55	-32	-264	233
2.60	-63	-31	14
2.65	-80	-17	8
2.70	-89	-9	2
2.75	-96	-7	2
2.80	-101	-5	
2.90	-110		
3.00	-116		
3.50	-136		
4.00	-148		
4.50	-156		
5.00	-162		



Şekil 3.5. Tablo 3.6'daki değerler için çizilen titrasyon eğrileri: (a) deneysel titrasyon eğrisi, (b) birinci türev eğrisi, (c) ikinci türev eğrisi.

$$E_e = 232 - y$$

bağıntılarının kullanılması ile;

$$E_e = 100.855 \text{ mV}$$

olarak saptanır.

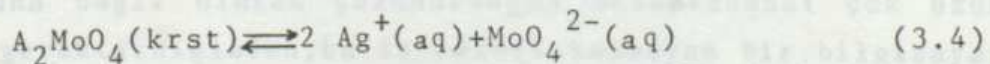
3.4.3.2. Volumetrik Çözeltiler İçin, Sıcaklık Düzeltmesi

Deney sıcaklığında 25 ml olarak ölçülen çözeltinin, gerçekdeki hacmini bulmak için cam ve çözeltinin ayrı ayrı genleşmelerini dikkate almak gerekir. Kullanılan volumetrik cam malzeme 20°C'de kalibre edilmiş bir pipettir. Burada incelenen volumetrik çözelti ise yaklaşık 10^{-4} M konsantrasyondaki seyreltik Ag_2MoO_4 çözeltisi olup genleşme katsayısı suyunkine eşit alınabilir (26).

Ek 2'de verilen değerlerin kullanılmasıyla 25 ml çözeltinin 20°C'daki hacmi ve ayrıca camın genleşme katsayısının 2.5×10^{-5} olarak alınmasıyla da pipetin hacim değişimi hesaplandı. Her iki düzeltmenin birlikte değerlendirilmesiyle, deney sıcaklığında 25 ml olarak ölçülen çözeltinin 20°C'daki hacmi hesaplandı. Değişik sıcaklıklar için bulunan sonuçlar Tablo 3.7'de verildi.

3.4.3.3. Çözünürlüğün Hesaplanması

Doymuş çözeltilerinde Ag_2MoO_4 'ın çözünürlük denge-
sinin,



denklemine göre olduğu ve çözünen Ag_2MoO_4 'ın da tamamiyle disosiye olduğu kabul edilirse; çözünürlük sadece Ag^+ iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak saptanabilir.

Tablo 3.7. 25 ml. Volumetrik Seyreltik Çözelti İçin Sıcaklık Düzeltmesi.

Ölçüm Sıcaklığı (°C)	20°C İçin Çözeltinin Hacmi (ml)
25	24.974
30	24.942
35	24.905
40	24.863
45	24.815

Deney sıcaklığında 25 ml. olarak alınan doymuş çözeltinin potansiyometrik titrasyonu ile,

$$N_{Ag^+} = \frac{V_{I^-} \cdot N_{I^-}}{V_{Ag^+}} \quad (3.5)$$

eşitliğine göre Ag^+ iyonu konsantrasyonu hesaplanabilir. Burada V_{Ag^+} , doymuş çözeltinin 20°C'a göre düzeltilmiş hacmi, V_{I^-} , Bölüm 3.4.3.1.'de verilen yöntemle hesaplanan ekivalen noktasındaki hacim, N_{I^-} ise I^- çözeltisinin konsantrasyonudur. Buna göre Ag_2MoO_4 'ın çözünürlüğü,

$$s = \frac{N_{Ag^+}}{2} \quad (3.6)$$

olarak saptanır.

Bu çalışmada 200 civarında potansiyometrik titrasyon yapıldığından ve her titrasyon için ekivalen noktası ve buna bağlı olarak çözünürlüğün hesaplanması çok uzun süre gerektirdiğinden, bu işlemleri kapsayan bir bilgisayar programı hazırlandı. Ek 3'de listesi verilen bu programın IBM 30 model bir bilgisayarda çalıştırılmasıyla hesaplamalar yapıldı.

Beş farklı sıcaklık ve bu sıcaklıklardan her biri için iyonik kuvvete bağlı olarak bulunan çözünürlük değerleri Tablo 3.8-3.12'de verildi. Bu tablolarda her iyonik kuvvet için saptanan çözünürlük değerlerinin ortalamaya göre relatif standart sapmaları da belirlendi ve her durumda % 1.7'den büyük olmadığı gözlemlendi. Beş farklı sıcaklık için saptanan çözünürlük ve çözünürlük çarpımı değerleri Tablo 3.13'de verildi. Bundan başka 25°C'da farklı pH değerleri için bulunan çözünürlük değerleri de Tablo 3.14'de gösterildi.

0.025	13.25 13.37 13.15 13.34	13.25	0.63
0.050	13.21 13.27 13.16 13.22 13.75	13.21	1.35
0.075	16.26 16.26 16.10 16.26	16.26	0.25
0.100	17.26 17.15 17.17 17.37	17.26	0.90



Tablo 3.8. 25°C'da Farklı İyonik Kuvvetler İçin
Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değer-
leri (mol l⁻¹)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0	8.28 8.25 8.25 8.14	8.23	0.75
0.025	13.25 13.37 13.15 13.24	13.25	0.68
0.050	15.21 15.22 15.16 15.22 14.75	15.11	1.35
0.075	16.26 16.26 16.18 16.26	16.24	0.25
0.100	17.26 17.25 17.27 17.57	17.34	0.90

Tablo 3.8 (devam)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1} / \bar{s}$)
0.250	18.74	18.90	1.30
	18.77		
	19.26		
	18.81		
0.500	25.74	25.64	1.35
	25.75		
	26.11		
	25.33		
	25.27		
0.750	28.77	28.87	0.90
	28.78		
	29.25		
	28.67		

Tablo 3.9. 30°C'da Farklı İyonik Kuvvetler İçin
Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değer-
leri (mol l⁻¹)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1} / \bar{s}$)
0	9.66	9.71	0.63
	9.66		
	9.76		
	9.77		
0.025	15.28	15.10	1.40
	15.20		
	14.80		
	15.13		
0.050	16.29	16.13	1.40
	16.21		
	15.79		
	16.21		
0.075	16.79	16.79	0.85
	16.96		
	16.61		
	16.80		

Tablo 3.9. (devam)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0.100	19.77	20.01	1.38
	19.78		
	20.22		
	20.28		
0.250	22.81	22.67	0.89
	22.70		
	22.78		
	22.37		
0.500	28.82	29.06	0.94
	28.82		
	29.29		
	29.30		
0.750	31.88	32.47	1.36
	32.82		
	32.79		
	32.37		



Tablo 3.10. 35°C'da Farklı İyonik Kuvvetler İçin
Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değer-
leri (mol l⁻¹)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0	11.28	11.28	0.08
	11.29		
	11.29		
	11.27		
0.025	18.28	17.96	1.14
	18.06		
	17.82		
	17.84		
0.050	17.81	19.09	1.41
	19.31		
	19.28		
	19.26		
0.300	18.81	19.09	1.41
	18.78		

Tablo 3.10. (devam)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	$\%(\sigma_{n-1}/\bar{s})$
0.075	21.26	21.10	1.01
	21.28		
	21.03		
	20.83		
0.100	22.30	21.94	1.09
	21.82		
	21.83		
	21.82		
0.250	27.85	28.11	0.97
	27.90		
	28.34		
	28.35		
0.500	32.39	32.75	1.43
	32.37		
	32.90		
	33.35		

Tablo 3.11. 40°C'da Farklı İyonik Kuvvetler İçin
Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değer-
leri (mol l^{-1}) $\times 10^5$

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0	12.57 12.56 12.55 12.56	12.56	0.07
0.025	19.59 19.60 19.58 19.58	19.59	0.05
0.050	21.67 21.64 21.64 21.61	21.64	0.11
0.075	23.62 23.62 23.58 23.49	23.58	0.26



Tablo 3.11. (devam)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0.100	24.59	24.61	0.42
	24.50		
	24.59		
	24.75		
0.250	29.82	30.37	1.33
	30.32		
	30.64		
	30.70		
0.500	36.70	36.72	0.04
	36.72		
	36.73		
	36.71		

Tablo 3.12. 45°C'da Farklı İyonik Kuvvetler İçin
Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değer-
leri (mol l⁻¹)

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0	14.45 14.59 14.58 14.46	14.52	0.52
0.025	21.67 21.72 21.68 21.69	21.69	0.10
0.050	24.66 24.70 24.60 24.65	24.65	0.17
0.075	26.66 26.67 26.35 26.33	26.50	0.71



Tablo 3.12. (devam) yonitrik Yüstenin Tayin Edilen Çözünürlük ve Çözünürlük Çarpımı De-

I_{NaNO_3}	$s \times 10^5$	$\bar{s} \times 10^5$	% ($\sigma_{n-1}/\bar{s}$)
0.100	27.63	27.57	0.89
	27.68		
	27.69		
	27.13		
0.250	27.70	34.15	1.29
	33.78		
	34.67		
	33.78		
0.500	34.35	42.43	1.02
	42.75		
	41.90		
	42.25		
	42.81		

Tablo 3.13. 25°C ve Sabit İyonik Kuvvette (I₀=0,1M)

Tablo 3.13. Potansiyometrik Yöntemle Tayin Edilen
Çözünürlük ve Çözünürlük Çarpımı De-
ğerleri.

t (°C)	$\bar{s} \times 10^5$ (mol l ⁻¹)	$K_s \times 10^{12}$ (mol ³ l ⁻³)
25	8.23	2.23
30	9.71	3.66
35	11.28	5.74
40	12.56	7.93
45	14.52	12.25

Tablo 3.14. 25°C ve Sabit İyonik Kuvvetde ($I_{\text{NaNO}_3} = 0.5 \text{ M}$) Farklı pH'lar İçin Tayin Edilen Deneysel Çözünürlük Değerleri (mol l^{-1})

pH	$s \times 10^5$	pH	$s \times 10^5$
2.94	39.23	5.35	24.79
3.04	34.27	5.55	26.11
3.46	20.28	5.98	24.26
3.59	22.32	6.19	24.25
3.69	23.34	6.56	25.87
3.74	23.71	6.75	25.87
3.34	23.83	7.22	25.78
3.98	24.77	7.87	25.71
4.07	25.28	8.50	25.73
4.12	26.24	9.12	25.76
4.20	26.22	9.91	25.28
4.35	26.17	10.03	25.24
4.61	26.24	10.06	23.70
4.69	26.21	10.98	13.28
4.75	26.75	11.24	11.28
4.98	25.71	11.61	7.67



3.4.4. Modelleme

3.4.4.1. Model I

Model I, iyonik kuvvet ile çözünürlük arasındaki bağıntının tayini için kullanıldı.

Bu çalışmada Güntelberg eşitliğinin geçerli olduğu varsayılarak, sabit sıcaklıkta iyonik kuvvet ile çözünürlük arasındaki en uygun bağıntı,

$$\ln s = \ln s_0 + k \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.7)$$

eşitliğiyle tayin edildi. Burada belirtilen k,

$$k = 2 A \ln 10 \quad (3.8)$$

eşitliğiyle bağlantılıdır.

Tablo 3.8-3.12'de verilen her çözünürlük değeri için,

$$I = I_{\text{NaNO}_3} + I_s \quad (3.9)$$

eşitliğinden toplam iyonik kuvvet ve buna bağlı olarak $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ hesaplandı. Tablolar 3.15-3.19'da verilen bu değerlere göre her deney sıcaklığı için $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ ile $\ln s$ arasında grafik çizildi. Şekil 3.6-3.10'da verilen bu grafiklerde deneysel değerlerden geçen en iyi doğru, lineer regresyon yöntemiyle ve bir Casio fx-3600 P_A model bir hesap makinası kullanılarak saptandı.

Her deney sıcaklığı için

$$Y = a + bx \quad (3.10)$$

denklemiyle belirlenen regresyon doğrusunun korelasyon katsayısı hesaplandı. Tablo 3.20'de verilen bu katsayıların, 1'e oldukça yakın olması, Model I'in deneysel sonuçlar için uygun olduğunu gösterdi.

Regresyon hesabından elde edilen a ve b sabitlerindeki hatalar hesaplandı (25). Bunun için önce her iki büyüklükteki standart hatalar ve buna bağlı olarak % 95'lik güven aralığı için limit hatalar hesaplandı. Limit hataların hesaplanmasında kullanılan, "Student t dağılımı" ile ilgili t katsayısının değeri (28), belirli bir serbestlik derecesi

$$v = n - 2$$

ve güven aralığı

$$1 - 2\alpha = 0.95$$

için Ek 4'de verilen tablodan alındı. Sonuçda bulunan a ve b sabitlerinin değerleri güvenlik sınırlarıyla birlikte Tablo 3.20'de verildi.

	2.4×10^{-3}	0.0154	9.4161
$v = n - 2$			
ve güven aralığı	0.0254	0.1373	8.9289
$1 - 2\alpha = 0.95$	0.0254	0.1373	8.9199
	0.0254	0.1373	8.9163
	0.0501	0.1874	8.7910
	0.0503	0.1834	8.7903
0.050	0.0505	0.1834	8.7943
	0.0505	0.1834	8.7903
	0.0704	0.2154	8.7237
	0.0726	0.2135	8.7248
	0.0733	0.2133	8.7242
0.075	0.0733	0.2155	8.7201
	0.0753	0.2154	8.7242



Tablo 3.15. 25°C İçin Tablo 3.8'de Verilen Deneysel Sonuçlara İlişkin Hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$

ve $\ln s$ Değerleri.

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0	2.484×10^{-4}	0.0155	9.3991
	2.475×10^{-4}	0.0155	9.4027
	2.475×10^{-4}	0.0155	9.4027
	2.442×10^{-4}	0.0154	9.4161
0.025	0.0254	0.1375	8.9289
	0.0254	0.1375	8.9199
	0.0254	0.1375	8.9365
	0.0254	0.1375	8.9297
0.050	0.0505	0.1834	8.7910
	0.0505	0.1834	8.7903
	0.0505	0.1834	8.7943
	0.0505	0.1834	8.7903
	0.0504	0.1834	8.8217
0.075	0.0755	0.2155	8.7242
	0.0755	0.2155	8.7242
	0.0755	0.2155	8.7291
	0.0755	0.2155	8.7242

Tablo 3.15. 35°C için Tablo 3.9'de verilen deneyel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $-\ln s$ değerleri.

Tablo 3.15 (devam)

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.100	0.1005	0.2407	8.6645
	0.1005	0.2407	8.6651
	0.1005	0.2407	8.6640
	0.1005	0.2407	8.6467
0.250	0.2506	0.3336	8.5823
	0.2506	0.3336	8.5807
	0.2506	0.3336	8.5549
	0.2506	0.3336	8.5785
0.500	0.5008	0.4144	8.2649
	0.5008	0.4144	8.2645
	0.5008	0.4144	8.2506
	0.5008	0.4144	8.2809
	0.5008	0.4144	8.2833
0.750	0.7509	0.4642	8.1536
	0.7509	0.4642	8.1532
	0.7509	0.4643	8.1370
	0.7509	0.4642	8.1571

Tablo 3.16. 35°C için Tablo 3.9'da verilen deneysel sonuçlara ilişkin hesaplanan $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ve $-\ln s$ değerleri.

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0	2.898×10^{-4}	0.0167	9.2450
	2.898×10^{-4}	0.0167	9.2450
	2.928×10^{-4}	0.0168	9.2346
	2.931×10^{-4}	0.0168	9.2336
0.025	0.0255	0.1376	8.7864
	0.0255	0.1376	8.7916
	0.0254	0.1376	8.8183
	0.0255	0.1376	8.7962
0.050	0.0505	0.1835	8.7224
	0.0505	0.1835	8.7273
	0.0505	0.1835	8.7535
	0.0505	0.1835	8.7273
0.075	0.0755	0.2156	8.6921
	0.0755	0.2156	8.6820
	0.0755	0.2155	8.7029
	0.0755	0.2156	8.6915

Tablo 3.16. (devam)

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.100	0.1006	0.2408	8.5288
	0.1006	0.2408	8.5283
	0.1006	0.2408	8.5063
	0.1006	0.2408	8.5033
0.250	0.2507	0.3336	8.3857
	0.2507	0.3336	8.3906
	0.2507	0.3336	8.3870
	0.2507	0.3336	8.4052
0.500	0.5009	0.4144	8.1519
	0.5009	0.4144	8.1519
	0.5009	0.4144	8.1357
	0.5009	0.4144	8.1353
0.750	0.7510	0.4643	8.0509
	0.7510	0.4643	8.0219
	0.7510	0.4643	8.0228
	0.7510	0.4643	8.0357

Tablo 3.17. 35°C İçin Tablo 3.10'da Verilen Deneysel Sonuçlara İlişkin Hesaplanan $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ve $\ln s$ Değerleri.

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.073	3.384×10^{-4}	0.0181	9.0899
	3.387×10^{-4}	0.0181	9.0890
	3.387×10^{-4}	0.0181	9.0890
	3.381×10^{-4}	0.0181	9.0908
0.025	0.0256	0.1378	8.6071
	0.0255	0.1378	8.6192
	0.0255	0.1378	8.6326
	0.0255	0.1378	8.6315
	0.0255	0.1378	8.6332
0.050	0.0506	0.1836	8.5523
	0.0506	0.1836	8.5539
	0.0506	0.1836	8.5549
	0.0506	0.1836	8.5785
	0.0506	0.1836	8.5801

Tablo 3.18. 40°C İçin Tablo 3.11'de Verilen Değerler
Tablo 3.17. (devam)
 $\sqrt{I} / (1+\sqrt{I})$ ve $-\ln s$ değerleri

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.075	0.0756	0.2157	8.4561
	0.0756	0.2157	8.4552
	0.0756	0.2157	8.4670
	0.0756	0.2157	8.4765
0.100	0.1007	0.2409	8.4083
	0.1007	0.2409	8.4301
	0.1007	0.2409	8.4296
	0.1007	0.2409	8.4301
0.250	0.2508	0.3337	8.1861
	0.2508	0.3337	8.1843
	0.2509	0.3337	8.1687
	0.2509	0.3337	8.1683
0.500	0.5010	0.4145	8.0351
	0.5010	0.4145	8.0357
	0.5010	0.4145	8.0195
	0.5010	0.4145	8.0059



Tablo 3.18. 40°C İçin Tablo 3.11'de Verilen Deney-
sel Sonuçlara İlişkin Hesaplanan
 $\sqrt{I} / (1+\sqrt{I})$ ve $\ln s$ değerleri

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0	3.771×10^{-4}	0.0191	8.9816
	3.768×10^{-4}	0.0190	8.9824
	3.765×10^{-4}	0.0190	8.9832
	3.768×10^{-4}	0.0190	8.9824
0.025	0.0256	0.1379	8.5379
	0.0256	0.1379	8.5374
	0.0256	0.1379	8.5384
	0.0256	0.1379	8.5384
0.050	0.0507	0.1837	8.4370
	0.0507	0.1837	8.4384
	0.0507	0.1837	8.4384
	0.0507	0.1837	8.4398
0.075	0.0757	0.2158	8.3508
	0.0757	0.2158	8.3508
	0.0757	0.2158	8.3525
	0.0757	0.2158	8.3564

Tablo 3.18. (devam)

I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.100	0.1007	0.2409	8.3106
	0.1007	0.2409	8.3143
	0.1007	0.2409	8.3106
	0.1007	0.2409	8.3041
0.250	0.2509	0.3337	8.1178
	0.2509	0.3337	8.1011
	0.2509	0.3337	8.0906
	0.2509	0.3337	8.0887
0.500	0.5011	0.4145	7.9101
	0.5011	0.4145	7.9096
	0.5011	0.4145	7.9093
	0.5011	0.4145	7.9099

Tablo 3.19. 45°C İçin Tablo 3.12'de verilen Deneysel Sonuçlara İlişkin Hesaplanan $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ve $-\ln s$ Değerleri.

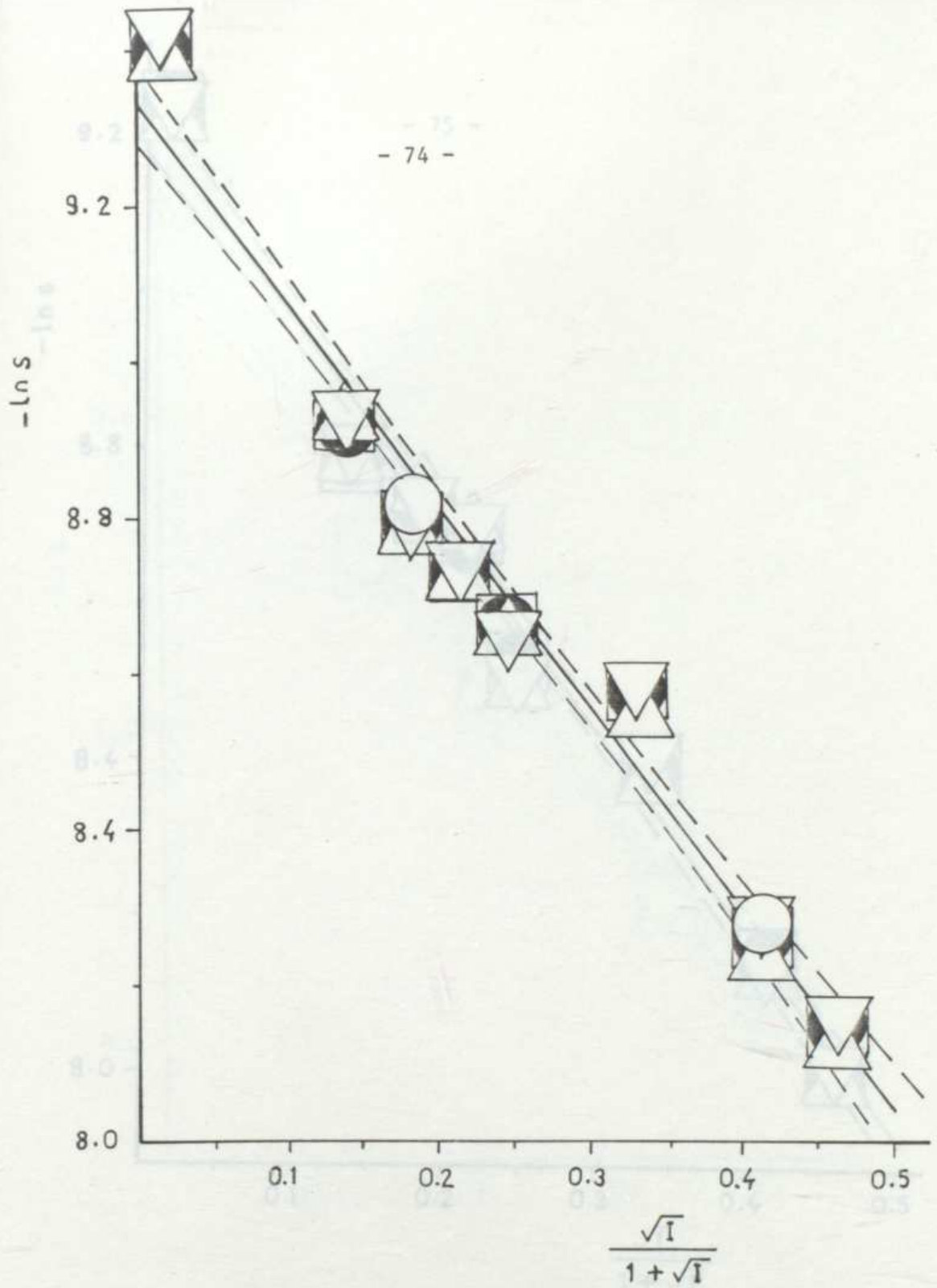
I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0	4.335×10^{-4}	0.0204	8.8422
	4.377×10^{-4}	0.0205	8.8326
	4.374×10^{-4}	0.0205	8.8333
	4.338×10^{-4}	0.0204	8.8415
0.025	0.0257	0.1381	8.4370
	0.0257	0.1381	8.4347
	0.0257	0.1381	8.4365
	0.0257	0.1381	8.4361
0.050	0.0507	0.1838	8.3077
	0.0507	0.1839	8.3061
	0.0507	0.1838	8.3102
	0.0507	0.1838	8.3081
0.075	0.0758	0.2159	8.2298
	0.0758	0.2159	8.2294
	0.0758	0.2159	8.2415
	0.0758	0.2159	8.2422

Tablo 3.19. (devam)

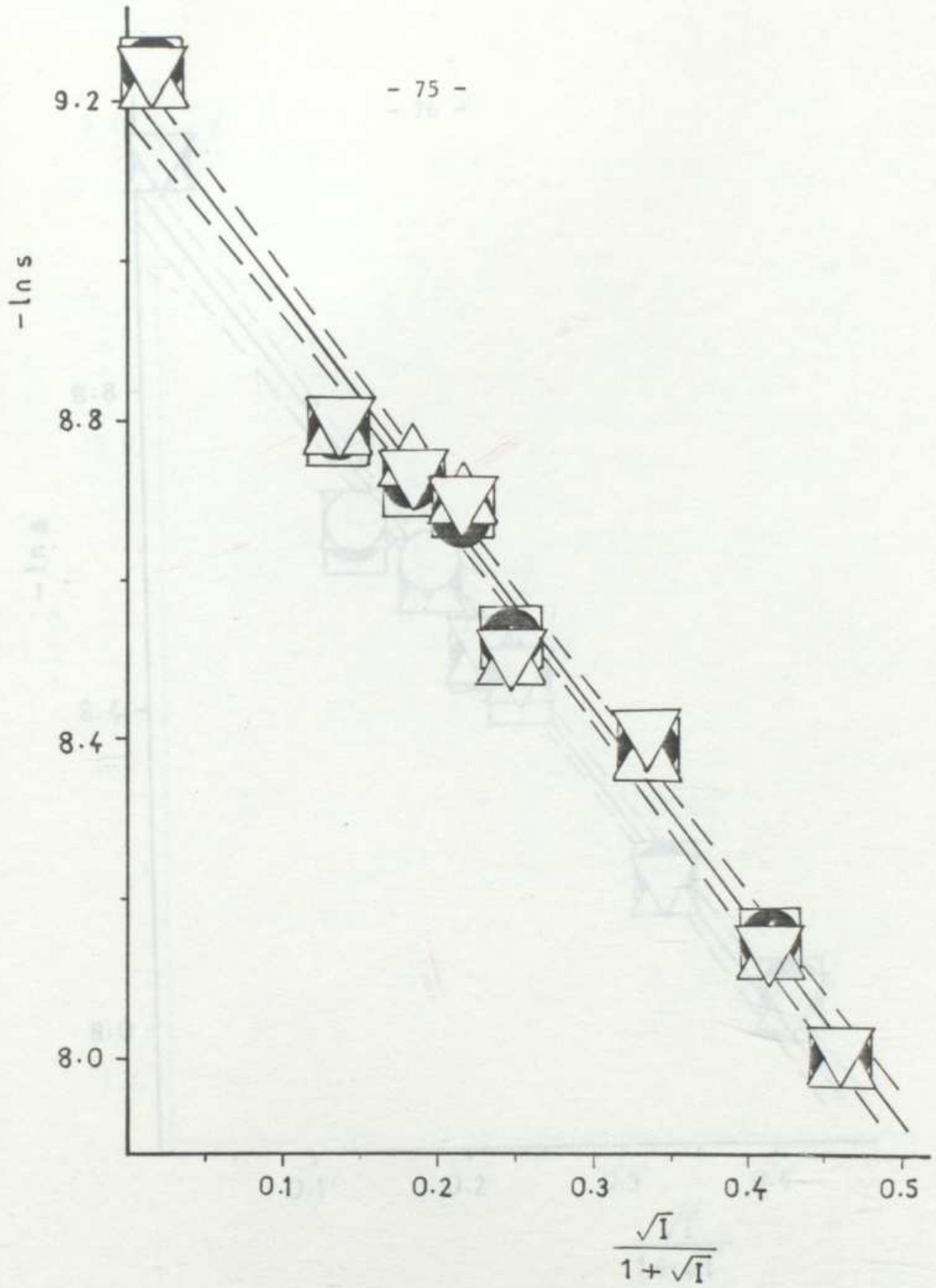
I_{NaNO_3}	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$-\ln s$
0.100	0.1008	0.2410	8.1940
	0.1008	0.2410	8.1922
	0.1008	0.2410	8.1919
	0.1008	0.2410	8.2123
	0.1008	0.2410	8.1915
0.250	0.2510	0.3338	7.9931
	0.2510	0.3338	7.9671
	0.2510	0.3338	7.9931
	0.2510	0.3338	7.9763
0.500	0.5013	0.4145	7.7576
	0.5013	0.4145	7.7776
	0.5013	0.4145	7.7693
	0.5013	0.4145	7.7562

Tablo 3.20. $\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$ ile $\ln s$ Arasında Çizilen Grafikte DeneySEL Değerler İçin Belirlenen En İyi Doğrunun Katsayıları ve Korelasyon Katsayısı.

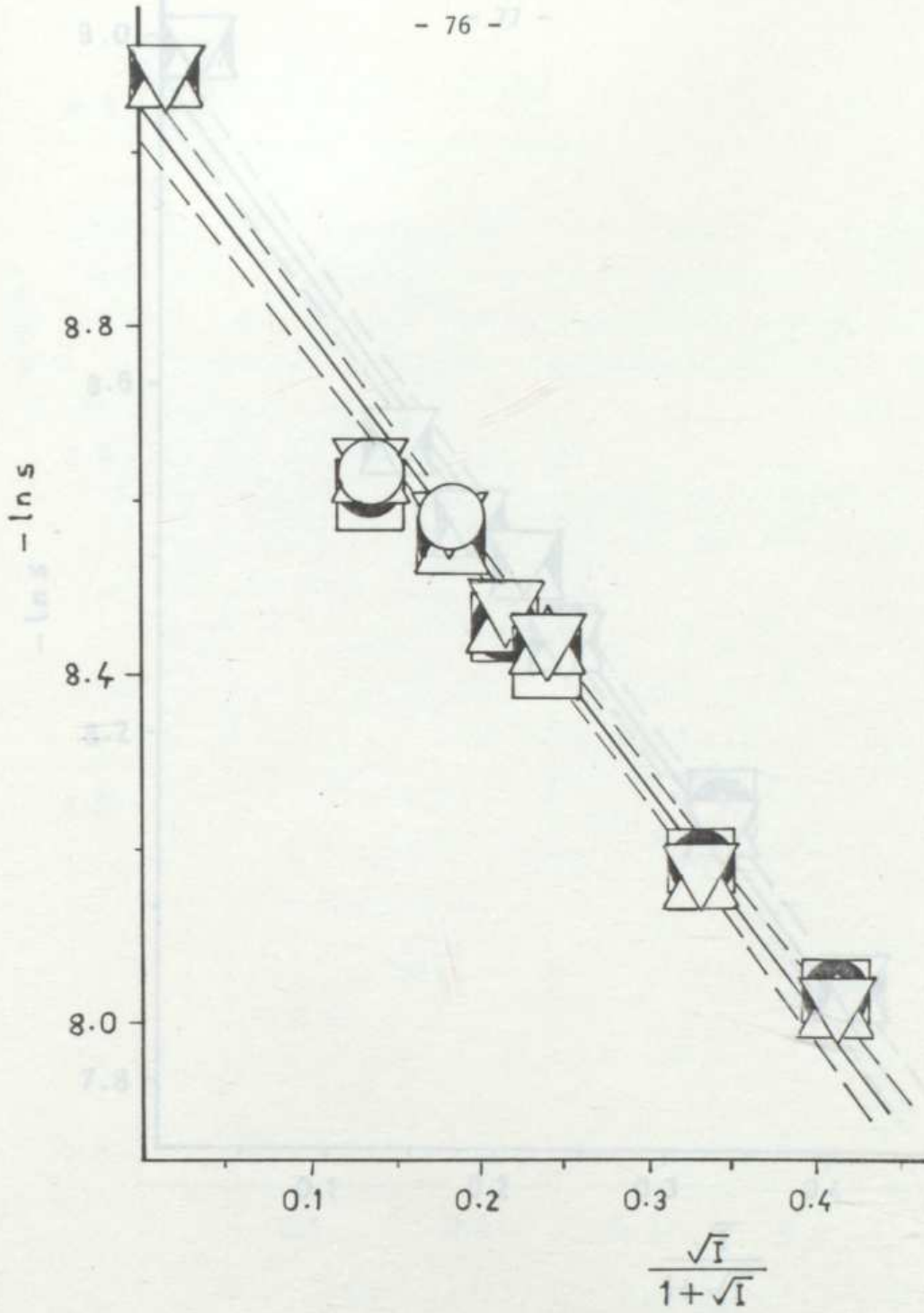
$t(^{\circ}\text{C})$	$a \pm \lambda(a)$	$b \pm \lambda(b)$	r
25	-9.3344 ± 0.0496	2.5834 ± 0.1718	0.98
30	-9.2197 ± 0.0366	2.5966 ± 0.1280	0.99
35	-9.0531 ± 0.0392	2.6062 ± 0.1592	0.99
40	-8.9537 ± 0.0380	2.6175 ± 0.1513	0.99
45	-8.8326 ± 0.0294	2.6283 ± 0.1171	0.99



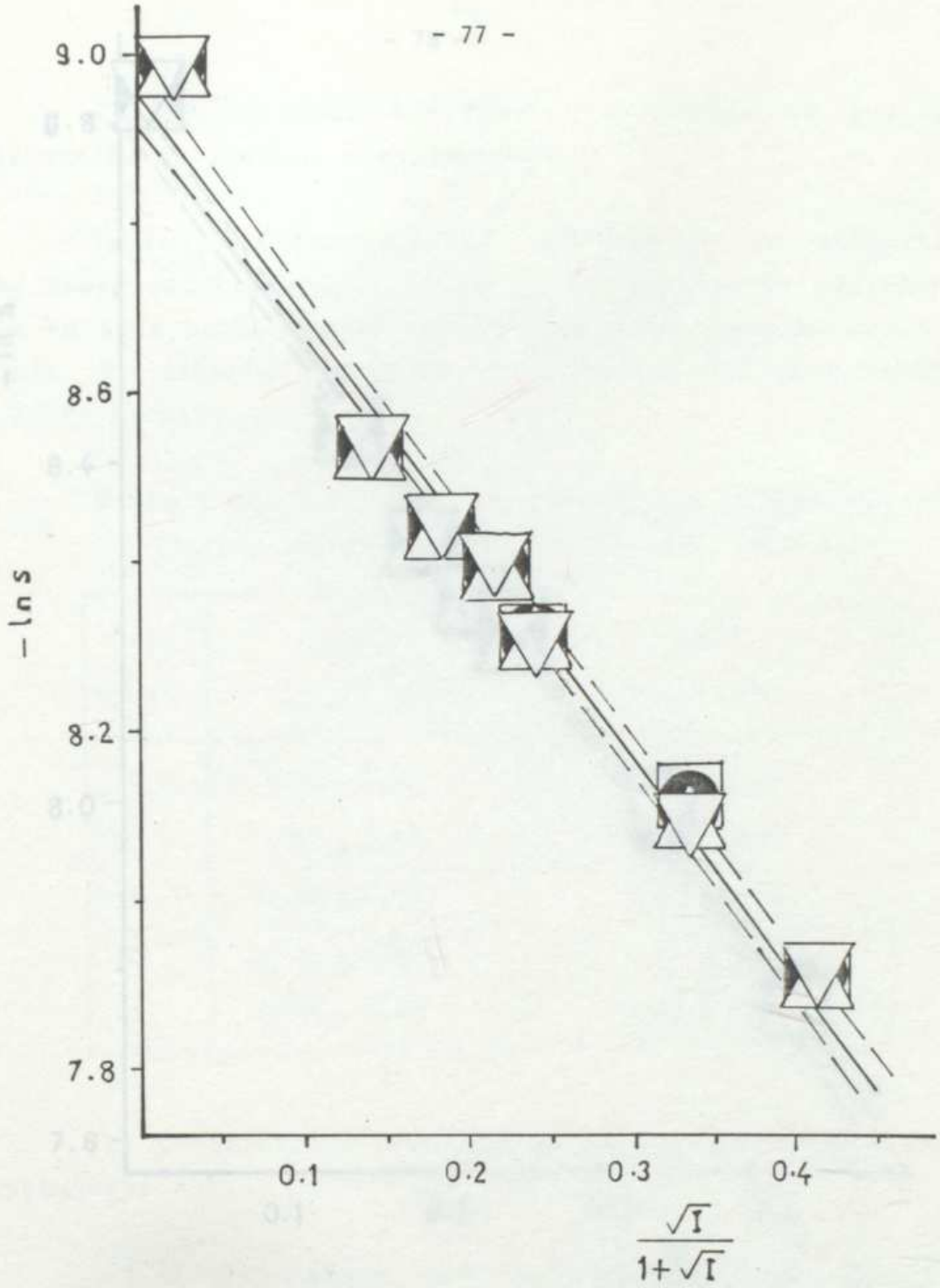
Şekil 3.6. 25°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ile $-\ln s$ grafiği. Burada sırasıyla $\square$, $\bullet$, $\triangle$, ∇ , $\circ$ işaretleri aynı iyonik kuvvet için saptanan sonuçları gösterir. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95'lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını gösterir.



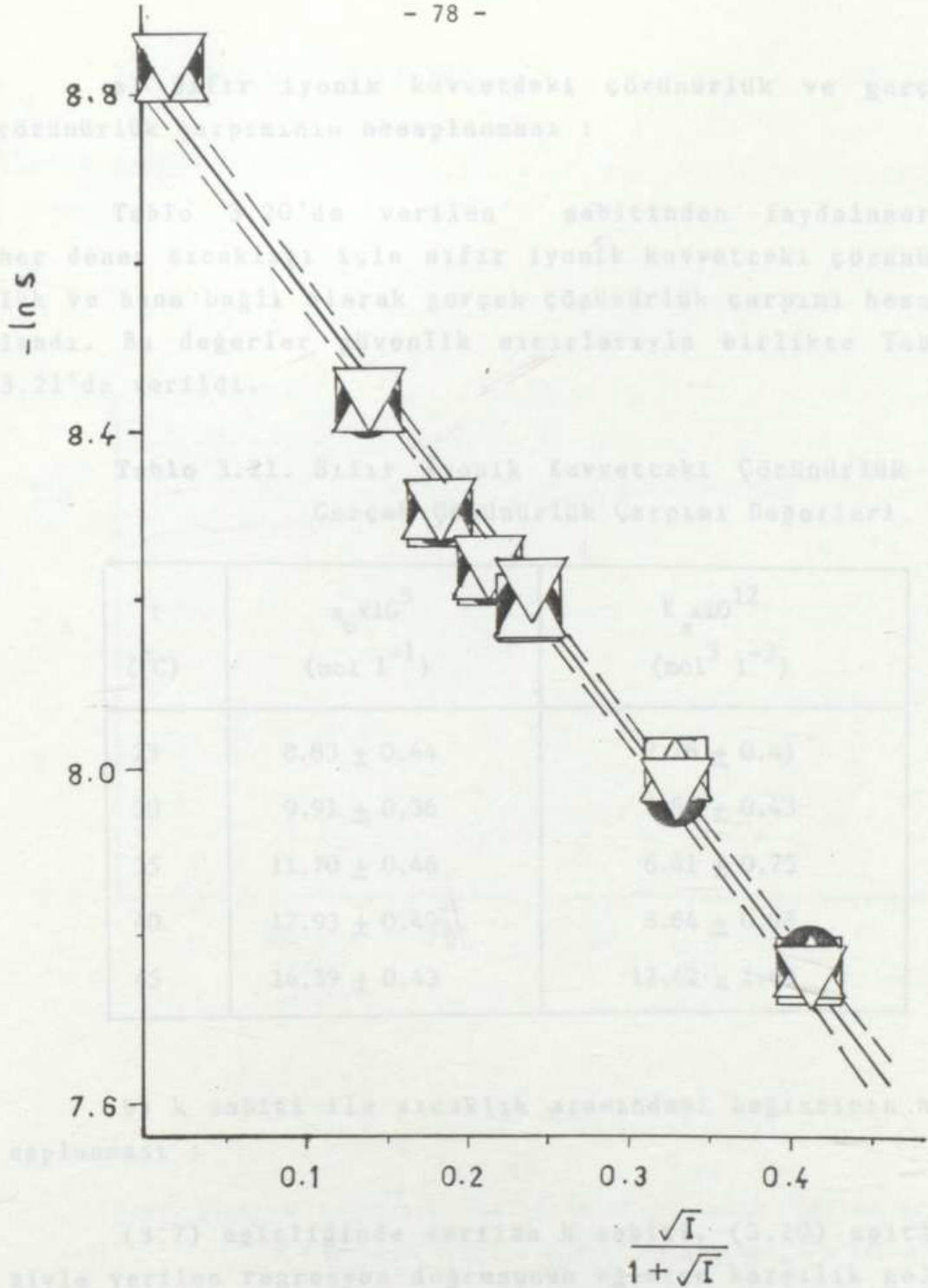
Şekil 3.7. 30°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ile $\ln s$ grafiği. Burada sırasıyla $\square, \bullet, \triangle, \nabla, \circ$ işaretleri aynı iyonik kuvvet için saptanan sonuçları gösterir. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95 lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını gösterir.



Şekil 3.8. 35°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $\ln s$ grafiği. Burada sırasıyla $\square, \bullet, \triangle, \nabla, \circ$ işaretleri aynı iyonik kuvvet için saptanan sonuçları gösterir. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95 lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını gösterir.



Şekil 3.9. 40°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ ile $\ln s$ grafiği. Burada sırasıyla $\square, \bullet, \Delta, \nabla, \circ$ işaretleri aynı iyonik kuvvet için saptanan sonuçları gösterir. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95 lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını gösterir.



Şekil 3.10. 45°C'da farklı iyonik kuvvetler için bulunan deneysel sonuçlara göre çizilen $\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ ile $-\ln s$ grafiği. Burada sırasıyla $\square$, $\bullet$, $\triangle$, ∇ , $\circ$ işaretleri aynı iyonik kuvvet için saptanan sonuçları gösterir. Düz çizgi, deneysel değerlerden geçen en iyi doğruyu; kesik çizgi ise % 95 lik güven aralığı için belirlenen güvenlik sınırlarını gösterir.

a) Sıfır iyonik kuvvetdeki çözünürlük ve gerçek çözünürlük çarpımının hesaplanması :

Tablo 3.20'de verilen sabitinden faydalanarak her deney sıcaklığı için sıfır iyonik kuvvetteki çözünürlük ve buna bağlı olarak gerçek çözünürlük çarpımı hesaplandı. Bu değerler güvenlik sınırlarıyla birlikte Tablo 3.21'de verildi.

Tablo 3.21. Sıfır İyonik Kuvvetteki Çözünürlük ve Gerçek Çözünürlük Çarpımı Değerleri.

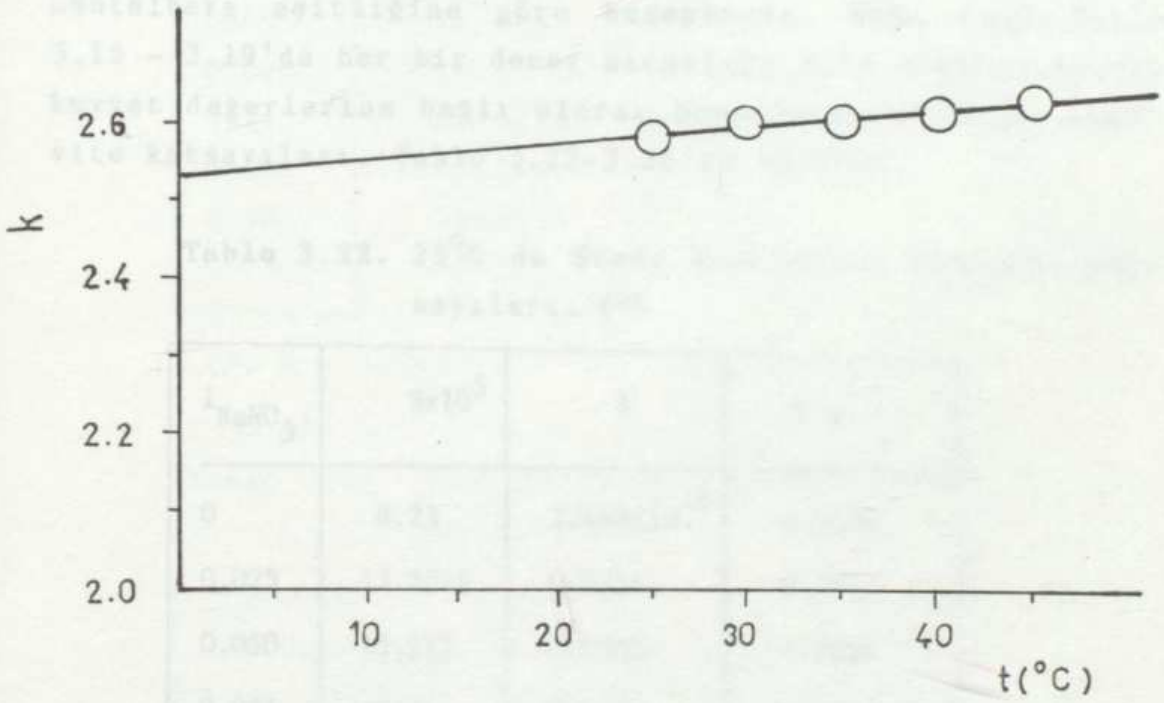
t (°C)	$s_o \times 10^5$ (mol l ⁻¹)	$K_a \times 10^{12}$ (mol ³ l ⁻³)
25	8.83 ± 0.44	2.76 ± 0.41
30	9.91 ± 0.36	3.89 ± 0.43
35	11.70 ± 0.46	6.41 ± 0.75
40	12.93 ± 0.49	8.64 ± 0.98
45	14.59 ± 0.43	12.42 ± 1.09

b) k sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntısının hesaplanması :

(3.7) eşitliğinde verilen k sabiti, (3.10) eşitliğiyle verilen regresyon doğrusunun eğimine karşılık gelir ve bu değerler Tablo 3.20'de verildi. Sıcaklık ile bu k değerleri arasında, Şekil 3.11'de gösterilen grafik çizildi. Bu grafikte lineer regresyon yöntemiyle saptanan ve korelasyon katsayısı, r=1.00 olan en iyi doğrunun denklemi,

$$k = 2.22 \times 10^{-3} t + 2.53 \quad (3.11)$$

olarak tayin edildi.



Şekil 3.11. k değerleri ile sıcaklık arasında çizilen grafik.

○ sembolü şekil 3.6-3.10'da saptanan en iyi doğru nun eğimini, düz çizgi ise bu noktalardan geçen en iyi doğruyu gösterir.

c) Ortalama Aktivite Katsayılarının Hesaplanması

Beş farklı sıcaklık için Ag_2MoO_4 'ın ortalama aktivite katsayıları,

$$\ln \gamma_{\pm} = -k \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.12)$$

Güntelberg eşitliğine göre hesaplandı. Daha önce Tablo 3.15 - 3.19'da her bir deney sıcaklığı için verilen iyonik kuvvet değerlerine bağlı olarak hesaplanan ortalama aktivite katsayıları, Tablo 3.22-3.26'da verildi.

Tablo 3.22. 25°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Katsayıları. (*)

I_{NaNO_3}	$\bar{s} \times 10^5$	I	$\gamma_{\pm}$
0	8.23	2.469×10^{-4}	0.9608
0.025	13.2525	0.0254	0.7011
0.050	15.112	0.0505	0.6226
0.075	16.24	0.0755	0.5731
0.1	17.3375	0.1005	0.5369
0.25	18.895	0.2506	0.4224
0.50	25.64	0.5008	0.3428
0.75	28.8675	0.7509	0.3014

(*) $k = 2.5834$

Tablo 3.23. 30°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Kat-sayıları (*).

I_{NaNO_3}	$\bar{s} \times 10^5$	I	$\gamma_{\pm}$
0	9.7125	2.914×10^{-4}	0.9574
0.025	15.1025	0.0255	0.6996
0.050	16.125	0.0505	0.6210
0.075	16.79	0.0755	0.5714
0.1	20.0125	0.1006	0.5351
0.25	22.665	0.2507	0.4205
0.50	29.0575	0.5009	0.3409
0.75	32.465	0.7510	0.2995

(*) $k = 2.5966$

Tablo 3.24. 35°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Kat-

Tablo 3.24. 35°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Kat-sayıları (*).

I_{NaNO_3}	$\bar{s} \times 10^5$	I	$\gamma_{\pm}$
0	11.2825	3.385×10^{-4}	0.9540
0.025	17.962	0.0255	0.6983
0.050	19.088	0.0506	0.6197
0.075	21.1	0.0756	0.5700
0.1	21.9425	0.1007	0.5338
0.25	28.11	0.2508	0.4191
0.50	32.7525	0.5010	0.3396

(*) $k = 2.6062$

Tablo 3.25. 40°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Kat-sayıları (*).

I_{NaNO_3}	$\bar{s} \times 10^5$	I	$\gamma_{\pm}$
0	12.56	3.768×10^{-4}	0.9514
0.025	19.5875	0.0256	0.6970
0.050	21.64	0.0507	0.6183
0.075	23.5775	0.0757	0.5685
0.1	24.6075	0.1007	0.5323
0.25	30.37	0.2509	0.4175
0.50	36.715	0.5011	0.3379

(*) $k = 2.6175$

Tablo 3.26. 45°C da Gümüş Molibdatın Aktivite Kat-sayıları (*).

I_{NaNO_3}	$\bar{s} \times 10^5$	I	$\gamma_{\pm}$
0	14.52	4.356×10^{-4}	0.9477
0.025	21.69	0.0257	0.6957
0.050	24.6525	0.0507	0.6168
0.075	26.5025	0.0758	0.5670
0.1	27.566	0.1008	0.5308
0.25	34.145	0.2510	0.4159
0.50	42.4275	0.5013	0.3364

(*) $k = 2.6283$

3.4.4.2. Model II

Model II,

$\text{Ag}_2\text{MoO}_4(\text{krst}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$ çözünürlük dengesine ilişkin çözünme entalpisinin hesaplanmasında kullanıldı.

Şekil 3.12'de gösterilen $(1/T)$ ile $\ln s_o$ arasında çizilen grafik de, deneysel değerlerin;

$$\left[\frac{\partial \ln s_o}{\partial (1/T)} \right]_p = - \frac{1}{3} \frac{\Delta H_s^0}{R} \quad (3.13)$$

eşitliğine uyduğu görüldü ve deneysel değerlerden geçen en iyi doğru, lineer regresyon yöntemiyle saptandı. Korelasyon katsayısı, $r=1.00$ olan bu doğrunun eğimi, % 95'lik güven aralığı için hesaplandı ve buna bağlı olarak ΔH_s^0 tayin edildi.

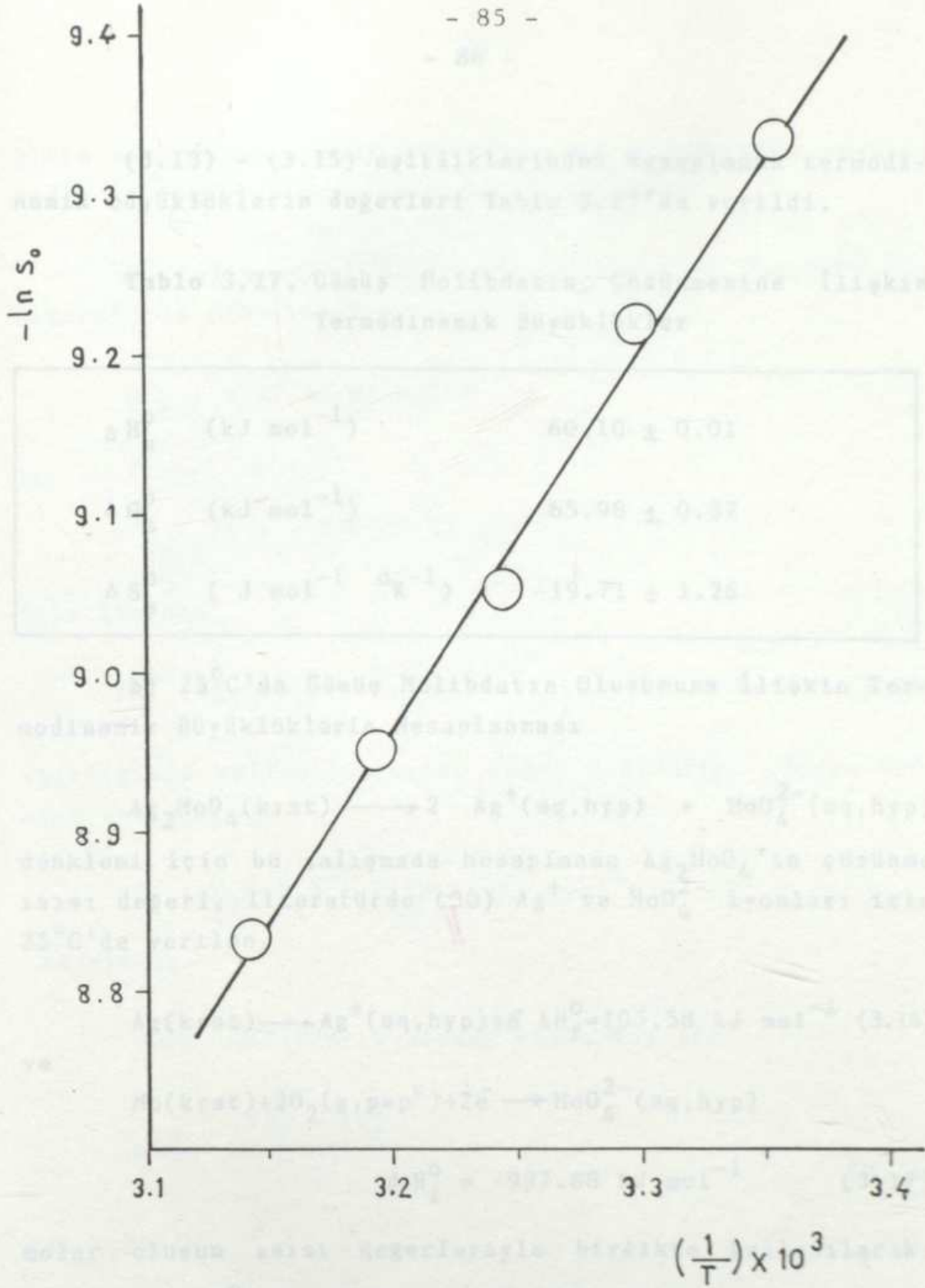
a) 25°C'da Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Diğer Termodinamik Büyüklüklerin Hesaplanması :

Çözünme serbest enerji ve entropisinin hesaplanması (29) için sırasıyla,

$$\begin{aligned} -\Delta G_s^0 &= RT \ln K_a \\ &= RT \ln (4s_o^3) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\Delta S_s^0 = \frac{\Delta H_s^0 - \Delta G_s^0}{T} \quad (3.15)$$

eşitlikleri kullanıldı.



Şekil 3.12. Sıfır iyonik kuvvet için saptanan çözünürlük değerleri ile $(1/T)$ arasında çizilen grafik. $\bigcirc$ sembolü Tablo 3.21'de verilen değerleri; düz çizgi ise bu noktalardan geçen en iyi doğruyu gösterir.

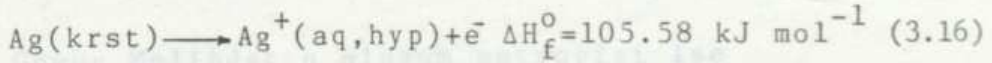
(3.13) - (3.15) eşitliklerinden hesaplanan termodinamik büyüklüklerin değerleri Tablo 3.27'de verildi.

Tablo 3.27. Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Termodinamik Büyüklükler

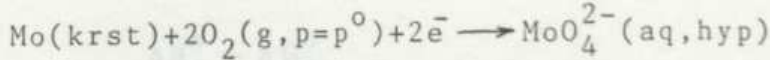
ΔH_S^0	(kJ mol ⁻¹)	60.10 ± 0.01
ΔG_S^0	(kJ mol ⁻¹)	65.98 ± 0.37
ΔS_S^0	(J mol ⁻¹ °K ⁻¹)	-19.71 ± 1.26

b) 25°C'da Gümüş Molibdatın Oluşumuna İlişkin Termodinamik Büyüklüklerin Hesaplanması

$Ag_2MoO_4(krst) \longrightarrow 2 Ag^+(aq, hyp) + MoO_4^{2-}(aq, hyp)$
denklemleri için bu çalışmada hesaplanan Ag_2MoO_4 'ün çözünme ısı değeri, literatürde (30) Ag^+ ve MoO_4^{2-} iyonları için 25°C'da verilen,



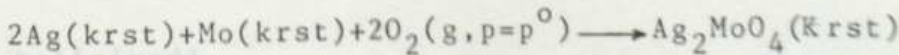
ve



$$\Delta H_f^0 = -997.88 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.17)$$

molar oluşum ısıları değerleriyle birlikte kullanılarak;

Ag_2MoO_4 'ün 25°C da molar oluşum ısıları



$$\Delta H_f^0 = -846.83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.18)$$

hesaplandı. Yukardaki eşitliklerde yazılan "aq, hyp" terimi

birim konsantrasyondaki ideal bir sulu çözeltide çözünen maddenin standart durumda olduğunu gösterir.

Bu çalışmada 25°C için saptanan $K_a = 2.76 \times 10^{-12}$ ile literatürde (30) verilen

$$\mu_{Ag^+}^0 = 77.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ve

$$\mu_{MoO_4^{2-}}^0 = -836.38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

değerlerinin

$$\Delta G_f^0 (Ag_2MoO_4) = 2\mu_{Ag^+}^0 + \mu_{MoO_4^{2-}}^0 + RT \ln K_a \quad (3.19)$$

eşitliğinde kullanılmasıyla; Gümüş Molibdatın oluşum serbest enerjisi

$$\Delta G_f^0 (Ag_2MoO_4) = -748.11 \text{ kJ mol}^{-1}$$

hesaplandı.

Gümüş Molibdatın oluşum entropisi ise

$$\Delta S_f^0 = \frac{\Delta H_f^0 - \Delta G_f^0}{T} \quad (3.20)$$

eşitliğinden

$$\Delta S_f^0 = -331.08 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ K^{-1}$$

belirlendi.

3.4.4.3. Model III

Model III, Tablo 3.14'de verilen çözünürlük değerlerine ilişkin pH ile pAg arasındaki bağıntıyı tayin etmek için kullanıldı. Burada

$$pAg = -\log (c_{Ag^+}) \quad (3.21)$$

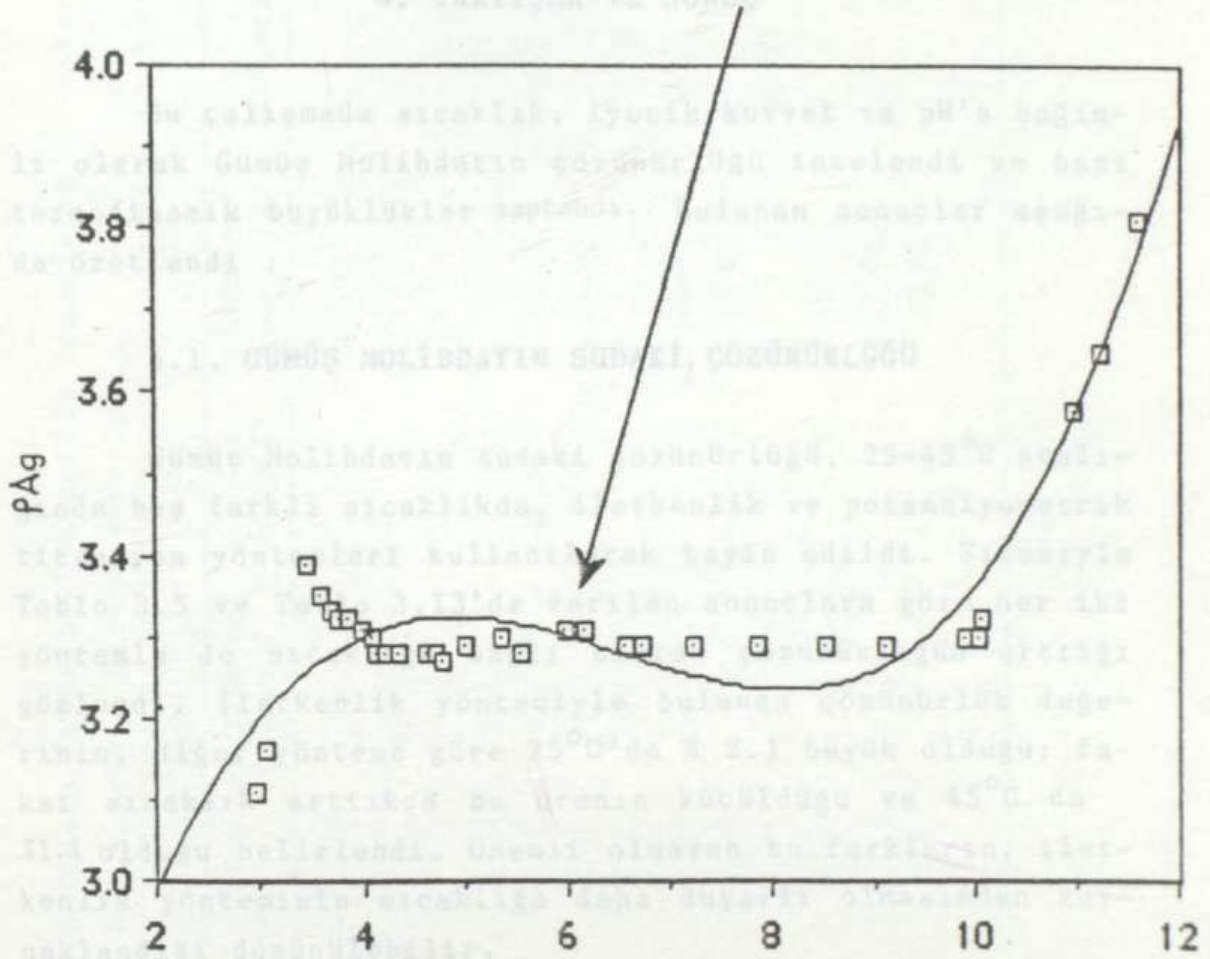
olarak tanımlanabilir.

Şekil 3.13'de gösterilen deneysel değerleri temsil eden en uygun bağıntı, bir paket program (Cricket Computer Programe, Software -USA) kullanılarak tayin edildi. Korelasyon katsayısı, $r=0.93$ olan bu bağıntı

$$pAg = 2.1057 + 0.6245pH - 0.1024(pH)^2 + 0.0053(pH)^3 \quad (3.22)$$

eşitliğiyle verildi.

$$y = 2.1057 + 0.6245x - 0.1024x^2 + 0.0053x^3$$



Bu çalışmada bulunan pH değerleri Tablo 3.1'de literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 3.13. DeneySEL pAg ile pH değerleri arasında çizilen grafik. □ sembolü, 25°C'da ve sabit iyonik kuvvette farklı pH'lar için bulunan deneySEL sonuçları; düz çizgi ise bu noktalardan geçen en iyi eğriyi gösterir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada sıcaklık, iyonik kuvvet ve pH'a bağımlı olarak Gümüş Molibdatın çözünürlüğü incelendi ve bazı termodinamik büyüklükler saptandı. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlendi :

4.1. GÜMÜŞ MOLİBDATIN SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Gümüş Molibdatın sudaki çözünürlüğü, 25-45°C aralığında beş farklı sıcaklıkta, iletkenlik ve potansiyometrik titrasyon yöntemleri kullanılarak tayin edildi. Sırasıyla Tablo 3.5 ve Tablo 3.13'de verilen sonuçlara göre her iki yöntemle de sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğün arttığı gözlemlendi. İletkenlik yöntemiyle bulunan çözünürlük değerinin, diğer yöntemle göre 25°C'da % 2.1 büyük olduğu; fakat sıcaklık arttıkça bu oranın küçüldüğü ve 45°C da %1.1 olduğu belirlendi. Önemli olmayan bu farkların, iletkenlik yönteminin sıcaklığa daha duyarlı olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Bu çalışmada bulunan çözünürlük değerleri, Tablo 4.1'de literatür değerleriyle karşılaştırıldığında; Grobler (10)'in bulgularına daha yakın olduğu saptandı. Bu konuda değişik araştırmacılar tarafından verilen değerler arasındaki büyük farklar; muhtemelen Gümüş Molibdatın hazırlanmasındaki farklı çöktürme şekillerinden kaynaklanır.

Tablo 4.1. Bu Çalışmada Saptanan Çözünürlük Değerlerinin, Literatür Değerleriyle Karşılaştırılması.

t(°C)	sx10 ⁵ (mol l ⁻¹)				
	İletkenlik Yöntemi(*)	Potansiyometrik rasyon Yöntemi (*)	Britton ve German(6)	McCay(7)	Ricci ve Linke (8) Grobler(10)
10			19.79		6.92
18					
20					
21.60					
25	8.40	8.23		11.71	10.27
30	9.87	9.71			11.07
30.30					
35	11.48	11.28			12.46
40	12.71	12.56			13.81
40.21					
45	14.68	14.52			15.15
60					21.91
70					25.93
					7.03
					8.12
					9.99
					11.74
					13.80

(*) Bu çalışmada.

4.2. SICAKLIK VE İYONİK KUVVET İLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN DEĞİŞİMİ

Potansiyometrik titrasyon yöntemiyle Gümüş Molibdatın çözünürlüğü; beş farklı sıcaklık ve her bir sıcaklık için de en az yedi iyonik kuvvette tayin edildi. Tablo 3.8-3.12'de verilen bulgulara göre, sıcaklık ve iyonik kuvvet ile çözünürlüğün arttığı gözlemlendi. İyonik kuvvetteki değişimleri sağlamak için NaNO_3 kullanıldığından; ortak iyonu bulunmayan tuz ilavesinin, çözünürlüğü arttırıcı yönde etki yaptığı saptandı.

Şekil 3.6-3.10'da verilen grafiklerde, sabit sıcaklıkta iyonik kuvvet ile çözünürlük arasındaki bağıntı bir doğru denklemiyle verildi. Beş ayrı sıcaklık için çizilen her bir doğrunun eğimi, k belirlendi. Debye-Hückel sabiti A ile bağlantılı olan k 'nin sıcaklık ile arttığı saptandı ve sıcaklık ile k arasında çizilen grafikden bir doğru elde edildi.

Tablo 3.22-3.26'da verilen sonuçlara göre ise sıcaklık ve iyonik kuvvet ile aktivite katsayılarının küçüldüğü görüldü.

Bu çalışmada hesaplanan gerçek çözünürlük çarpımı değerleri, Tablo 4.2'de Pan (9)'ın değerleri ile karşılaştırıldı ve aralarında oldukça iyi bir uyum olduğu görüldü.

Tablo 4.2. Gerçek Çözünürlük Çarpımı Değerinin, Literatür Değeriyle Karşılaştırılması.

t(°C)	$K_a \times 10^{12} (\text{mol}^3 \text{l}^{-3})$	
	Bu çalışmada	Pan(9)
20		1.9
25	2.8 ± 0.4	2.8
30	3.9 ± 0.4	4.0
35	6.4 ± 0.7	
40	8.7 ± 1.0	8.1
45	12.4 ± 1.0	

4.3. pH İLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN DEĞİŞİMİ

25°C'da ve sabit iyonik kuvvette $3 < \text{pH} < 11.5$ aralığında, pH ile çözünürlük arasındaki bağıntı, Şekil 3.13' de gösterilen bir eğriyle verildi. Bu bağıntıya göre $4 < \text{pH} < 9$ aralığında çözünürlüğün fazla değişmemesine karşılık; asidik ortamda çözünürlüğün arttığı, bazik ortamda ise azaldığı görüldü.

4.4. GÜMÜŞ MOLİBDATIN ÇÖZÜNMESİ VE OLUŞUMUNA İLİŞKİN TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLER

25°C'da Ag_2MoO_4 'ın çözünmesine ilişkin hesaplanan termodinamik büyüklükler; Tablo 4.3'de Pan'ın verdiği değerlerle karşılaştırıldı.

Tablo 4.3. Gümüş Molibdatın Çözünmesine İlişkin Verilen Termodinamik Büyüklüklerin Karşılaştırılması.

	Bu Çalışmada	Pan (9)
$\Delta H_S^O(*)$	60.10 ± 0.01	54.02
$\Delta G_S^O(*)$	65.98 ± 0.37	65.98
$\Delta S_S^O(**)$	-19.71 ± 1.26	-41.84

(*) kJ mol^{-1}

(**) $\text{J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

25 $^\circ\text{C}$ 'da Ag_2MoO_4 'ın oluşumuna ilişkin hesaplanan termodinamik büyüklükler; Tablo 4.4'de Pan'ın verdiği değerlerle karşılaştırıldı.

Tablo 4.4. Gümüş Molibdatın Oluşumuna İlişkin Verilen Termodinamik Büyüklüklerin Karşılaştırılması.

	Bu çalışmada	Pan (9)
$\Delta H_f^O(*)$	-846.83	-906.21
$\Delta G_f^O(*)$	-748.11	-827.22
$\Delta S_f^O(**)$	-331.08	-263.59

(*) kJ mol^{-1}

(**) $\text{J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

Ek 1. X IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE SAPTANAN "d"
DEĞERLERİ

Bu çalışmada hazırlanan Gümüş Molibdat			Referans Gümüş Molibdat	
2θ	I	d(Å)	I	d(Å)
16.40	8	5.41	8	5.38
27.05	60	3.30	30	3.29
31.85	100	2.81	100	2.81
33.30	47	2.69	25	2.69
38.60	55	2.33	18	2.33
42.20	10	2.14	6	2.14
47.75	18	1.905	10	1.90
50.92	70	1.79	30	1.79
55.75	60	1.65	30	1.646
63.00	6	1.476	4	1.472
65.70	15	1.42	8	1.42
66.55	15	1.405	8	1.404

ASTM kartı :

8-473 MAJOR CORRECTION

d	2.81	3.29	1.79	5.38	Ag ₂ MoO ₄	
I/I ₀	100	30	30	8	SILVER MOLYBDATE	
Rad. CuKα ₁ A 1.5405 Filter Ni Dia. Cut-off I/I ₀ DIFFRACTOMETER Ref. NBS CIRCULAR 539 I 45 (1957)						
S.G. False (227) No 2.3127 h ₀ c ₀ A C e d r Z 8 Dx 6.178 Ref. 1810.						
Ex n _D mp fy Sign IV D mp Color PALE YELLOW Ref. 1810.						
Sample PRECIPITATED FROM SOLUTIONS OF Ag ₂ SO ₄ AND Na ₂ MoO ₄ . SPECT. ANAL. SHOWED <0.001% AL, CO, MG, SI. NaAl ₃ O ₄ STRUCTURE TYPE. PATTERN MADE AT 25°C.						
d Å	I/I ₀	hkl	d Å	I/I ₀	hkl	
5.38	8	111	1.0412	2	940	
3.292	30	220	0.9928	2	664	
2.808	100	311	.9761	4	931	
2.639	25	222	.9503	6	944	
2.329	18	400	.9134	2	10.2.0	
2.139	6	331	.9003	6	951	
1.900	10	422	.8961	4	10.2.2	
1.792	30	511	.8501	2	10.4.2	
1.6461	30	440	.8197	2	11.1.1	
1.5754	2	531	.8231	2	890	
1.4725	4	620	.7985	2	10.6.0	
1.4201	8	533	.7899	4	11.3.3	
1.4031	8	622	.7871	4	10.6.2	
1.3444	4	444				
1.2444	4	642				
1.2125	14	731				
1.1635	4	800				
1.0975	4	822				
1.0753	6	751				
1.0623	2	662				

Ek 2. SUYUN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ (26).
1 U.S. Galon (3785.306 ml) suyun ağırlığı.

Sıcaklık (°C)	Vakumdaki ağırlık (g)
0	3784.833
20	3778.649
25	3774.268
30	3768.972
35	3762.851
40	3755.995
45	3748.390

Su için Viskozite ve Dielektrik Sabiti
değerleri

t(°C)	n(cp)	D
0	1.787	87.90
20	1.002	80.18
25	0.8904	78.36
30	0.7975	76.58
35	0.7194	74.85
40	0.6529	73.15
45	0.5960	71.50

Ek3. BİLGİSAYAR PROGRAMI

Hazırlanan bu program ile potansiyometrik titrasyon için ekivalen noktası ve Gümüş Molibdatın çözünürlüğü hesaplandı.

t Değerleri

```
3 INPUT "VERİ SAYISINI GIR":N:DIM X(N),Y(N),DE(N),D2E(N)
4 CLS:INPUT "CIHAZ [E/P] ",CH#
5 IF CH#="P" THEN EP#="LPT1:" ELSE EP#="SCRN:"
6 OPEN EP# FOR OUTPUT AS#1
8 FOR I=1 TO N
10 READ X(I),Y(I)
15 NEXT I
16 SQ=0:FOR I=2 TO N
20 DE(I-1)=Y(I)-Y(I-1):NEXT I:FOR I=2 TO N-1
30 D2E(I)=DE(I)-DE(I-1)
50 NEXT I
55 EK=0
60 FOR I=1 TO N-1
70 IF DE(I)<EK THEN EK=DE(I): NEGX=X(I): NEGY=Y(I): NEGF=D2E(I): POZX=X(I+1): POZY=Y(I+1): POZF=D2E(I+1)
75 NEXT I
100 REM
110 Z= ABS(NEGF)/(ABS(NEGF)+POZF)*.05
120 V=NEGX+Z
130 W=(NEGY-POZY)*Z/.05
135 EE=NEGY-W:NN=.005*V/24.974:MM=NN/2
137 PRINT #1,TAB(10) " ===== "
141 PRINT #1,TAB(15) " 25 aC I=0.025 ÖRNEK 1 TITRASYON 1 "
142 PRINT #1,TAB(10) " ===== "
145 PRINT #1,TAB(15) " V E DE/DV DE2/DV2 "
146 PRINT #1,""
148 FOR I=1 TO N
150 PRINT #1,TAB(15) USING"#####.##":X(I),Y(I),DE(I),D2E(I)
163 NEXT I
164 PRINT #1,"":PRINT #1,""
165 PRINT #1,TAB(15) "NEGX= ":NEGX TAB(35)"NEGY= ":NEGY TAB(55)"NEGF= ":NEGF:PRINT #1,""
166 PRINT #1,TAB(15) "POZX= ":POZX TAB(35)"POZY= ":POZY TAB(55)"POZF= ":POZF:PRINT #1,""
167 PRINT #1,TAB(15) "X= ":PRINT #1,USING"#####.#####":Z:
168 PRINT #1,TAB(35) "Ve= ":PRINT #1,USING"#####.#####":V:PRINT #1,""
170 PRINT #1,TAB(15) "y= ":PRINT #1,USING"#####.#####":W:
175 PRINT #1,TAB(35) "Ee= ":PRINT #1,USING"#####.#####":EE:PRINT #1,""
179 PRINT #1,TAB(15) "N= ":PRINT #1,USING"#####.#####":NN:
180 PRINT #1,TAB(35) "M= ":PRINT #1,USING"#####.#####":MM:PRINT #1,""
185 DATA 1.1,292,1.15,282,1.20,268,1.25,254,1.30,213,1.35,-46,1.40,-71,1.45,-85,1.50,-95,1.55,-102,1.60,-108
```

EK 4. STUDENT t DAĞILIMI (28).

t Değerleri

$\nu \backslash \alpha$	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660
120	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617
INF	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576



13. Onsager, L. "Z. Physik" 38 (1927) 229.

KAYNAKLAR

14. Falkenhagen, W., Lohm, M., Selke, G. "Ann. Physik" 11 (1952) 51.

1. Dao-Zhi, B., Ji-Qiang, W., Dang-Jun, L. "Proc. Electrochem. Soc." (1980) 80.

2. McManis, G.E., Fletcher, N., Bliss, D.E. Miles, M.H. "J. Appl. Electrochem." 16/6 (1986) 920.

3. Minami, T. "Mater. Solid State Batteries Proc. Reg. Workshop (1986) 181.

4. Minami, T., Ibid. (1986) 169.

5. Arora, M.R., Giani, E. "Thin Solid Films" 71 (1980) 103.

6. Britton, H.T.S., German W.L. "J. Chem. Soc." 2 (1934) 1156.

7. McCay, L.W. "J. Am. Chem. Soc." 56/2 (1934) 2548.

8. Ricci, J.E., Linke, W.F. "J. Am. Chem. Soc." 73 (1951) 3601.

9. Pan, K. "J. Chinese Chem. Soc." 1 (1954) 1.

10. Grobler, S.R., Suri, S.K. "J. Inorg. Nucl. Chem." 42/1 (1980) 51.

11. Debye, P., Hückel, E. "Z. Physik." 24 (1923) 185.

12. Bjerrum, N. "K. Danske Vidensk. Selsk." 7 (1926) 9.



13. Onsager, L. "Z. Physik" 28 (1927) 277.
14. Falkenhagen, H., Leist, M., Kelbg, G. "Ann. Physik" 11 (1952) 51.
15. Fuoss, R.M., Onsager, L. "J. Phys. Chem." 61 (1957) 668.
16. Berkem, A.R., Baykut, S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1980.
17. Robinson, R.A., Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions* 2nd Edition, Butterworth's, Publications, Ltd., London, 1955.
18. Hückel, E. "Z. Physik" 26 (1925) 93.
19. Brönsted, J. N., Lamer, V.K., "J. Am. Chem. Soc." 46 (1924) 555.
20. Güntelberg, E. "Z. Phys. Chem" 123 (1926) 199.
21. Guggenheim, E. A. "Phil. Mag." 19 (1935) 588.
22. Davies, C. W. "J. Chem. Soc." (1938) 2093.
23. Berkem, A. R., *Elektrokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1984.
24. Glasstone, S., *Introduction to Electrochemistry*, D. Van Nostrand Comp. Inc., New Jersey, 1942.
25. Alpaut O., *Pratik Hesap*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1984.

26. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58 th Edition, CRC Press, Inc., Florida, 1977-1978.
27. Sawyer, D. T., Roberts, J. L., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
28. Dowdy, S., Wearden, S., *Statistics For Research*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1983.
29. Jensen, J. B., Buch, J. S. R. "Acta Chemica Scandinavica" A 34 (1980) 99.
30. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Washington, 1969.



ÖZGEÇMİŞ

1961 yılı İstanbul doğumluyum. İlk, orta ve lise tahsilimi İstanbul'da yaptım. 1979-1983 yılları arasında, Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde öğrenim gördüm. 1986 yılında, aynı bölümden yüksek mühendislik derecesi aldım.

1986 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Doktora öğrenimine başladım. Aynı bölümde 1984'den beri araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

