

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mete ASILDAĞ

LAKTİK ASİTİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LAKTİK ASİTİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Mete ASILDAĞ  
YÜKSEK LİSANS  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez ...../...../...2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği  
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....

İmza.....

İmza.....

Prof. Dr. Mehmet ERBİL  
DANIŞMAN

Prof. Dr. İlyas Dehri  
ÜYE

Doç. Dr. A. Murat GİZİR  
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ  
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi Tarafından  
Desteklenmiştir.**

**Proje No: FEF2005YL18**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LAKTİK ASİDİN FİZİKOKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Mete ASILDAĞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Yıl: 2006, Sayfa: 77

Jüri: Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Doç. Dr. A. Murat GİZİR

Bu çalışmada gıda sanayinde kullanılmak üzere, istenen özelliklere uygun bir şekilde hazırlanması düşünülen laktik asit polimerinin çıkış maddesi laktik asit olduğu için, laktik asidin belirlediğimiz bazı fizikokimyasal özellikleri üzerinde ön incelemeler yapılmıştır. Gıdaların birçoğu laktik asit içerir. Esas amaç bu tür gıdaların bozulmadan çok uzun bir süre saklanabilmesi için muhafaza edildikleri metal kapların iç yüzeylerinin ince bir film (kaplama) şeklinde oluşturulacak laktik asit polimeriyle kaplanmasıdır. Böylece besin ve metal yüzeyi arasındaki etkileşimlerden doğan besinlerin bozunması engellenmiş olacaktır. Böylesine önemli bir işlevi görecektir laktik asit polimerinin eldesi için bu çalışmada laktik asidin bazı fizikokimyasal özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla iletkenlik ve pH ölçümleri yapılarak termodinamik değerler irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Laktik Asit, İletkenlik,  $K_a$ , pH, Polimer.

## **ABSTRACT**

MSc THESIS

<p style="text-align: center;"><b>DETERMINATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF LACTIC ACID</b></p>
--

Mete ASILDAĞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

CHEMISTRY DEPARTMENT

ADVİSER: Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Year: 2006, Pages: 77

Jury: Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Doç. Dr. A. Murat GİZİR

In this study, some physicochemical properties of lactic acid were investigated. A lot of nourishments includes lactic acid. In this respect, main goal was to synthesize polymer of lactic acid to use food industry in the future. For this purpose, it has been studied in certain concentrations of lactic acid containing solutions. The synthesized polymer film will be used as a thin film in inside surface of metal pots to protection of subsrate foods. Thus, spoil of foods to take form for interactions between the foods ve metal surface will be prevented. The conductivity and pH measurements were carried out to this important work and interpreted the thermodynamic parameters.

Key Words: Lactic Acid, Conductivity,  $K_a$ , pH, Polymer.



1.4. Elektroanalitik Yöntemlerde Bazı Önemli Kavramlar.....	16
1.4.1. Elektroanalitik Yöntemlere Giriş.....	16
1.4.2. Elektroanalitik Yöntemlerin Tipleri.....	17
1.4.3. Voltametri.....	18
1.4.3.1. Voltametriye Giriş.....	18
1.4.3.2. Voltametri Yöntemleri.....	19
1.4.3.2.(1). Doğrusal Taramalı Voltametri.....	19
1.4.3.2.(1).(a). Destek Elektrolit.....	20
1.4.3.2.(1).(b). Çalışma Elektrodu.....	20
1.4.3.2.(1).(c). Referans Elektrot.....	20
1.4.3.2.(1).(d). Karşı Elektrot.....	21
1.4.3.2.(2). Diferansiyel Puls Voltametrisi.....	21
1.4.3.2.(3). Kare Dalga Voltametrisi.....	21
1.4.3.2.(4). Üçken (Dönüşümlü, Siklik ) Voltametri.....	21
1.4.4. Tafel Eğrileri.....	23
1.4.5. Siklik Voltametri.....	24
1.4.5.1. Tersinir Reaksiyonlar.....	27
1.4.5.2. Tersinmez Reaksiyonlar.....	29
1.4.5.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonların Birlikte Gerçekleştiği Sistemler.....	30
1.4.5.4. Adsorpsiyon İçeren Reaksiyonlar.....	34
1.4.5.5. Faz Oluşum Reaksiyonları.....	35
1.4.5.6. Yeni Bir Sistemde SV Uygulaması.....	36
1.5. Polimer Kimyasında Bazı Önemli Kavramlar.....	37
1.5.1. Monomer, Polimer, Yinelenen Birim.....	37
1.5.2. Polimer Zinciri.....	38
1.5.3. Zincir Konformasyonu.....	38
1.5.4. Ana Zincir, Yan Grup.....	38
1.5.5. Doğrusal Polimer.....	38
1.5.6. Dallanmış Polimer.....	39

1.5.7. Çapraz Bağlı Polimer.....	39
1.5.8. Mol Kütlesi ( $M_p$ ).....	39
1.6. Polimerlerin Sentezi ve Polimer Çeşitleri.....	40
1.6.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	40
1.6.2. Katılma Polimerizasyonu.....	41
1.6.3. Başlatıcı.....	42
1.6.4. Oligomer.....	42
1.6.5. Çıkış Maddesi.....	43
1.6.6. Monomer Kalıntısı.....	43
1.6.7. Polimerizasyon Derecesi.....	44
1.6.8. Yüksek Polimer, Düşük Polimer.....	44
1.6.9. Homopolimer, Kopolimer.....	45
1.6.9.1. Kopolimer Türleri.....	45
1.6.9.1.(1). Rastgele Kopolimer.....	45
1.6.9.1.(2). Ardışık Kopolimer.....	46
1.6.9.1.(3). Blok Kopolimer.....	46
1.6.10. Aşı Kopolimer.....	46
1.6.11. Termoplastik.....	46
1.6.12. Termosetting Polimer (Reçine).....	47
1.6.13. Elastomerler.....	47
1.6.14. Viskoelastik Maddeler.....	48
1.6.15. Polielektrolitler.....	48
1.6.16. İyonomerler.....	48
1.6.17. Termoplastik Elastomerler (Plastomerler).....	49
1.6.18. Merdiven Polimerler.....	49
1.6.19. Spiro Polimerler.....	49
1.6.20. Dendrimer.....	50
1.6.21. Yıldız Polimer.....	50
1.6.22. Polimer Kompozitleri.....	50
1.7. Polimerlerin Küçük Moleküllü Maddelerden Farklılıkları.....	51
1.8. Çalışmanın Amacı.....	51

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	53
3. MATERYAL VE METOD .....	57
3.1. Materyal.....	57
3.1.1. Laktik Asit.....	57
3.1.2. Farklı Derişimlerde KCl Çözeltileri.....	57
3.1.3. Farklı Derişimlerde Laktik Asit Çözeltileri .....	57
3.1.4. Kondüktometri.....	57
3.1.5. pH-Metre.....	57
3.1.6. Potansiyostat.....	57
3.1.7. Elektrotlar.....	57
3.2. Metod.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	60
4.1. İletkenlik.....	60
4.1.1. Hücre Sabiti Bulunması.....	60
4.1.2. İletkenlik Ölçümü ve Teorik Bilgiler.....	60
4.2. Akım –Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	69
4.5.1. Tafel Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	69
4.5.2. SV Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	75
KAYNAKLAR .....	76
ÖZGEÇMİŞ .....	77

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana ufkun ötesini görmeyi öğreten, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e ve saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a ve Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm canım AİLEME ve çok sevdiğim kimya biliminin, öğreticileri olan kimya bölümündeki bütün birbirinden değerli hocalarıma (özellikle her konuda öğrencilerine destek olan bölüm başkanımız Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ'a ve saygıdeğer hocam Doç. Dr. Güray KILINÇEKER'e) ayrıca sempatik kişiliğiyle tanışmaktan memnun olduğum Doç. Dr. A. Murat GİZİR hocama, laboratuvarında yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Ramazan SOLMAZ hocama, Arş. Gör. Hülya KELEŞ ve Arş. Gör. Süleyman YALÇINKAYA hocalarıma, son olarak tüm arkadaşlarıma (özellikle Turgut DOĞAN'a ve Erman MERT'e) teşekkür ederim.

<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>SAYFA</b>
<b>Çizelge 1.1.</b> İstemli Değişmenin Ölçütü.....	15
<b>Çizelge 4.1.</b> Bulunan Bazı Deneysel Sonuçlar.....	61
<b>Çizelge 4.2.</b> Bazı Deneysel ve Standart Sonuçlar.....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Laktik Asidin Stereoizomerleri.....	3
Şekil 1.2. Laktidin Stereoizomerleri.....	3
Şekil 1.3. Kuvvetli Elektrolitlerin İletkenliği.....	10
Şekil 1.4. $I^{1/2} - \log \alpha^2(c/c^0) / 1 - \alpha = \log K - 2 \log \gamma$ Değişimi.....	13
Şekil 1.5. Voltametri de Kullanılan Potansiyel Uyarma Sinyalleri.....	22
Şekil 1.6. Tafel Eğrileri.....	23
Şekil 1.7. SV de Kullanılan Potansiyel-Zaman Grafiği.....	24
Şekil 1.8. Kararlı Durumda Tarama Hızı Artırılarak Elde Edilen SV Eğrisi.....	26
Şekil 1.9. R nin Kararlı Durumdaki Konsantrasyon Değişimi.....	26
Şekil 1.10. Elektrot Yüzeyinden X Uzaklığındaki Konsantrasyon Değişimi.....	27
Şekil 1.11. Tersinir Bir Elektron Transferi İle Gerçekleşen Reaksiyonun SV si .....	29
Şekil 1.12. Pik Ayrılması.....	30
Şekil 1.13. Bir ece Mekanizması İçin SV.....	32
Şekil 1.14. Pik A nın Akım Yoğunluğunun Değişmesi.....	33
Şekil 1.15. Reaktanın Adsorbe Tabakasının Oksidasyon SV si.....	35
Şekil 1.16. R nin Oksidasyonu İçin SV.....	35
Şekil 3.1. Deney Düzeneği.....	59
Şekil 4.1. $\alpha_1$ -T Grafiği.....	63
Şekil 4.2. $\alpha_2$ -T Grafiği.....	63
Şekil 4.3. $\alpha_3$ -T Grafiği.....	63
Şekil 4.4. $\alpha_4$ -T Grafiği.....	64
Şekil 4.5. $\alpha_5$ -T Grafiği.....	64
Şekil 4.6. $\Delta H=f(T)$ , $\Delta G=f(T)$ , $\Delta S=f(T)$ Grafikleri.....	68
Şekil 4.7. Platin Elektrotla Tafel Eğrileri.....	70
Şekil 4.8. Yumuşak Çelik Elektrotla Tafel Eğrileri.....	71
Şekil 4.9. Yumuşak Çeliğin Siklik Voltamogramları.....	71
Şekil 4.10. Pt Elektrotlarla SV (0.3 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisi).....	72
Şekil 4.11. Pt Elektrotlarla SV (0.3 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisi + 0.1 M LA Çözeltisi).....	72

<b>Şekil 4.12.</b> Pt Elektrotlarla SV ( 0V - 1.35 V Aralığında ).....	73
<b>Şekil 4.13.</b> Pt Elektrotlarla SV (CH <sub>3</sub> CN+LiClO <sub>4</sub> Çözeltisi).....	73
<b>Şekil 4.14.</b> Pt Elektrotlarla SV (CH <sub>3</sub> CN+LiClO <sub>4</sub> + 0.1 M LA Çözeltisi).....	74
<b>Şekil 4.15.</b> Pt Elektrotlarla SV (0V ve 1.9 V Aralığında).....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Ras	: Rasemik
LA	: Laktik Asit
K <sub>a</sub>	: Asitlik Denge Sabiti
R	: Direnç
E	: Elektrot Potansiyeli (V)
I	: Akım Yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )
M	: İyonik Şiddet
C	: Derişim
Z	: Türlerin Yükleri
a	: Aktivite (Aktiflik)
γ	: Aktiflik Katsayısı
i	: van't Hoof Faktörü
α	: Ayrışma Kesri
X	: Mol Kesri
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
K <sub>k</sub>	: Ebüliyoskopi Sabiti
K <sub>d</sub>	: Kriyoskopi Sabiti
m	: Kütle
M	: Molar Kütle
Π	: Ozmotik Basınç
μ	: Kimyasal Potansiyel
κ	: Öziletkenlik (Kapa)
<b>K</b>	: <b>Hücre Sabiti</b>
ece	: Elektrokimyasal, Kimyasal, Elektrokimyasal
Λ <sup>0</sup>	: Sınır (Limit) Molar İletkenlik
Mer	: Polimer Oluşumunda Yinelenen Birim

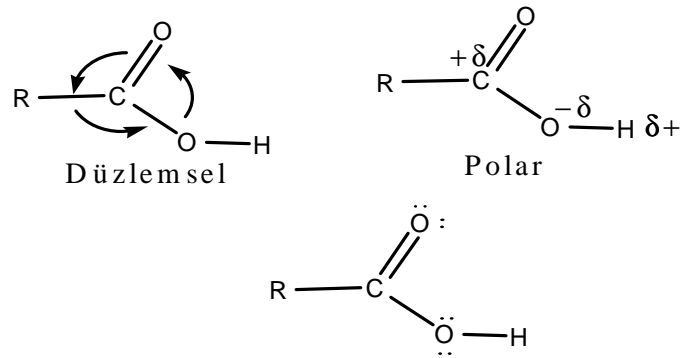
- $M_p$  : Polimerin Mol Kütlesi  
 $D_p$  : Polimerizasyon Derecesi  
 $SV$  : Siklik Voltametri (CV)  
 $ec$  : Elektrokimyasal, Kimyasal  
 $Tr$  : Tersinir  
 $Tz$  : Tersinmez  
 $\gamma$  : Dimerin Ayrışma Kesri

## 1.GİRİŞ

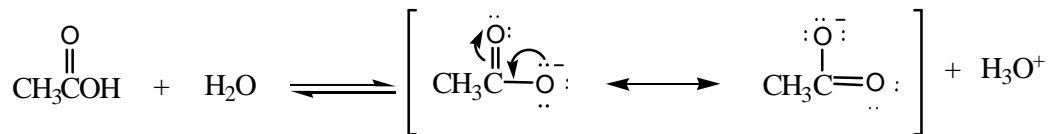
## 1.1. Organik Asit

Laktik asit diğer tüm organik asitler gibi karboksilli asitler grubuna giren bir zayıf asittir. Laktik asidi daha iyi kavrayabilmek için karboksilli asitler konusuna değinmek gerekir.

Molekül, geometrik olarak düzlemseldir. Açılar yaklaşık 120° dir. Oksijenden kaynaklanan polarlık vardır. Karboksil gurubu taşırlar (Fessenden, 2001).



Yüksek enerjili P orbitallerinden ve tepkimeye açık olan sterik durumdan dolayı kimyasal etkinlik gösteren kısım polar olan karboksil grubu üzerinden olur. Tepkimelerde molekülün diğer kısmı fazla etkili değildir. Mineral asitlerine göre (HCl, HNO<sub>3</sub> vb) zayıf asitlerdir. Mineral asitlerde pK<sub>a</sub> ≈ 1 veya daha küçük, organik asitlerde ise pK<sub>a</sub> lar yaklaşık beş dolayındadır. Ama alkollerden ve fenollerden daha kuvvetli asittirler çünkü karboksilat iyonları rezonansla kararlı duruma gelir (Fessenden, 2001).



Küçük molekül ağırlıklı karboksilli asitler kokuludur (Fessenden, 2001).

Karboksilli asitler ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) hidrojen bağları yardımıyla dimerler oluşturabilirler (Fessenden, 2001).

## 1.2. Laktik Asit

Her insanın vücudunda oluşan doğal bir organik birleşiktir. Kas, kan ve vücudun değişik organlarında bulunur. Laktat ile aynı anlamda kullanılır. Laktat; laktik asitin anyonudur. Sodyum (Na) – Potasyum (K) tuzları vardır (Vikipedi, özgür ansiklopedi, 2006).

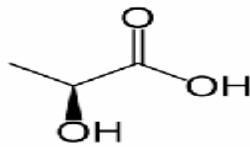
Temel kaynağı glikojen olarak adlandırılan karbonhidratın, yıkımı sonucu oluşan bir yan üründür. Anaerobik koşullarda pirüvat üretildiği zaman kas hücresi onu aerobik olarak enerji üretimine katmayı dener. Şayet kas hücresi üretilen tüm pirüvatı kullanma kapasitesine (aerobik olarak) sahip değilse, pirüvat, laktada dönüşür (Vikipedi, özgür ansiklopedi, 2006).

Laktik asit türevleri ve poli-laktik asit endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Laktik asit uzun yıllardan beri kimyasal yolla veya fermantasyonla üretilmektedir. Ancak düşük maliyetli üretim ve saflaştırma yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Pahalı olmayan karbonhidrat kaynakları kullanmak, yüksek verimlilik ve daha uygun laktik asit üretimini sağlayacaktır. Fermantasyon için en yüksek verimlilik  $37\text{ }^\circ\text{C}$  te ve  $\text{pH} = 5,5$  de elde edilmiştir (Büyükkileci, 2006).

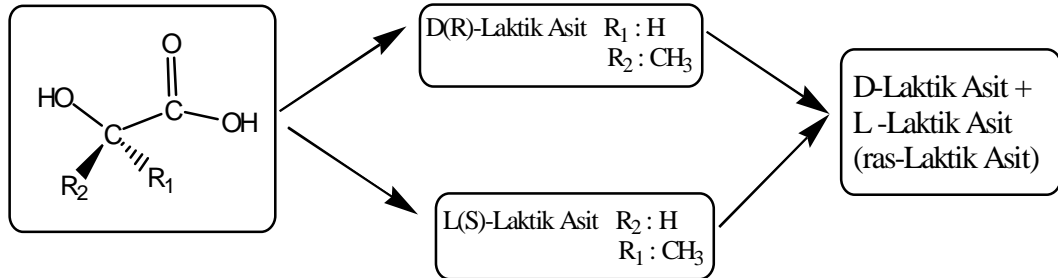
Laktik asit; su, alkol ve eterle karışan, kloroform ile karışmayan renksiz, kokusuz, higroskopik, asidik, ekşimsi bir sıvıdır (Firma, 2006).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  kapalı formülüne sahip  $M_A$  s1 90,08 g/mol dür (Firma, 2006).

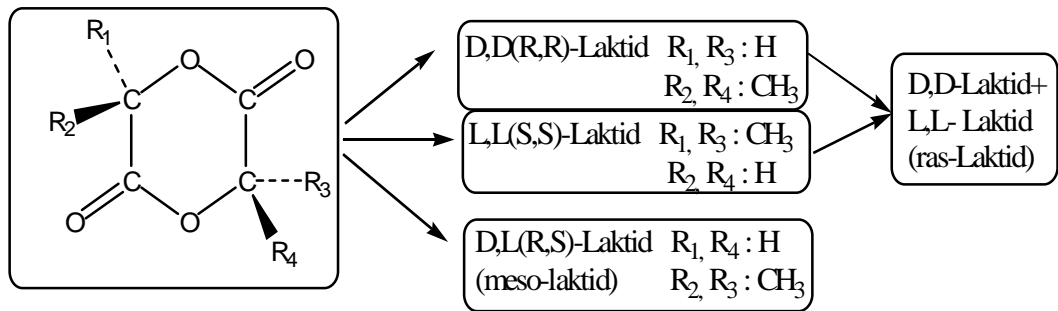
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$  şeklinde gösterilir. Üç boyutlu gösterimi;



şekindedir (Vikipedi, özgür ansiklopedi, 2006).



Şekil 1.1. Laktik asidin stereoisomerleri (Södegard ve Stold, 2002)



Şekil 1.2. Laktidin stereoisomerleri (Södegard ve Stold, 2002)

D (-) ve L (+) olmak üzere iki optikçe aktif formu bulunan laktik asit özellikle gıda sanayinde asitlendirici, tatlandırıcı ve antimikrobiyal madde olarak ve ayrıca deri, tekstil, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde uzun yıllardır beri yaygın olarak kullanılmaktadır (Harsa, 2001).

Mikrobiyal yolla üretilen laktik asitin fermantasyon ortamından kısa sürede, yüksek verimle ayrılması ve özellikle biyomalzeme olarak kullanılması için yüksek saflıkta eldesi gerekir. Saflaştırma maliyetleri laktik asitin üretim maliyetleri kadar tutmaktadır. Bunun için iyon değişirme kromatografisinin seçiciliği yüksek olarak ürün eldesi uygun bir yöntemdir (Harsa, 2001).

**1.3. Elektrokimyada Bazı Önemli Kavramlar****1.3.1.Kimyasal Denge**

Kimyasal denge, reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyon oranlarının sabit kaldığı bir durumu ifade eder. Denge sabitleri, denge halinde reaktifler ile ürünlerin konsantrasyonları arasındaki cebirsel ilişkiyi gösterir. Bir kimyasal dengedeki konsantrasyon ilişkisi yani denge durumu, dengeye ulaşma yolundan bağımsızdır. Ancak bu durum dengeye dışardan yapılan bir etki ile değiştirilebilir. Kimyasal bir dengenin durumu her zaman dengeye dışardan yapılan etkiyi yok edecek yöne kayar (Le Chatelier prensibi). Kimyasal denge ileri ve geri yöndeki reaksiyon hızlarının eşit olduğu dinamik bir durumdur. Denge sabiti bir kimyasal reaksiyonun yönü ve yürüme derecesi hakkında fikir verir ama reaksiyonun dengeye ulaşma hızı hakkında bilgi vermez. Denge sabiti ifadelerinde saf sıvı ve saf katıların aktiviteleri 1 kabul edildiği için ortamda fazla miktarda bulunan saf sıvı ve saf katı eşitlikte gösterilmez. Ayrıca termodinamik denge sabiti ifadesinin tam olarak doğru ifadesinde konsantrasyonlar yerine aktiviteler kullanılır. Reaksiyon tiplerine göre denge sabitleri çeşitli isimler alır (iyon çarpımı,  $K_{su}$  ; çözünürlük çarpımı,  $K_{çç}$  ; iyonlaşma sabiti,  $K_a$  veya  $K_b$  ; Yükseltgenme-İndirgenme dengesi,  $K_{redox}$  ; dağılma dengesi,  $K_d$ ) (Sarıkaya, 1997 ve Yazıcı, 2004).

K sabitinin (denge sabiti) sayısal değeri sıcaklığa bağlıdır. Yani reaktiflerden değişik miktarlarda kullanıldığında, dengeye ulaşıldığında K denge sabiti aynıdır, değişmez. K denge sabiti çok büyük ise (tam yürüyen bir tepkime) ileriye doğru olan tepkime hemen hemen tam olarak gerçekleşiyor demektir. Terside doğrudur, zıt yönde olan tepkime hemen hemen tam olarak gerçekleşiyorsa K değeri çok küçüktür. Sonuç olarak bir tepkimenin denge sabiti çok büyük yada çok küçük değilse ( $10^{-10}$  ile  $10^{10}$  arasında ise) denge durumunda hem tepkenlerin (reaktiflerin) hem ürünlerin derişimleri yeteri kadar büyüktür. Dengeye; derişimin, basınç ya da hacim derişiminin ayrıca katalizör eklemenin ve sıcaklık derişiminin etkisi vardır (Sarıkaya, 1997 ve Yazıcı, 2004).

### 1.3.2. İyonik Şiddet ( I )

$I = \frac{1}{2} ([A] Z_A^2 + [B] Z_B^2 + \dots)$  [ ] : türlerin molar konsantrasyonları ve Z : türlerin yükleridir. Yalnız tek yüklü iyonlardan oluşan kuvvetli bir elektrolit çözeltisinin iyonik şiddeti, bu çözeltideki tuzun toplam molar konsantrasyonları ile orantılıdır. Ancak çözelti çok yüklü iyon içeriyorsa iyonik şiddet molar konsantrasyondan daha büyüktür. İyonik şiddeti 0,1 M veya daha az olan çözeltiler için denge, iyonların cinsinden bağımsız, ancak iyonik şiddete bağlıdır. Elektrolit türlerine göre bir tuzun çözünürlüğünün değişmesi yüksek iyonik şiddetlerde görülür (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

### 1.3.3. Aktivite ve Aktivite Katsayısı

Aktivite, dengedeki türlerin belirli iyonik şiddetteki etkin konsantrasyonunu ifade eder  $a_x = \gamma_x [X]$ . Buradaki [X], x türünün molar konsantrasyonu;  $\gamma_x$  ise birimsiz bir çokluktur ve aktivite katsayısı adını alır. Aktivite katsayıları iyonik şiddet ile değişerek molariteler yerine aktiviteler kullanıldığında  $K_{çç}$  değerinin değişmemesini sağlarlar yani denge sabiti belirlenirken aktiviteler kullanıldığında denge sabitinin değeri iyonik şiddet ile değişmez. Aktivite katsayılarının özellikleri;

1- Bir türün aktivite katsayısı, bu türün yer aldığı dengeyi etkileme derecesinin bir ölçüsüdür. İyonik şiddetin en az olduğu çok seyreltik çözeltilerde (iyon derişimi az) bu etki sabitleşir ve aktivite kat sayısı 1 e eşit olur. Bu şartlarda dengede yer alan türlerin aktiviteleri ve molar konsantrasyonları birbirine eşittir. Bu yüzden termodinamik ve konsantrasyon denge sabitleri de birbirine eşittir. İyonik şiddet arttıkça iyonlar etkin olma durumlarını kaybederler ve aktivite katsayıları azalır. İyonik şiddetin fazla küçük olmadığı durumlarda,  $\gamma_x < 1$  dir. Çözelti seyreltikçe  $\gamma_x$  artar ve sonsuz seyrelme durumunda  $\gamma_x \rightarrow 1$  ve  $a_x \rightarrow [X]$  ve  $K_{çç}' \rightarrow K_{çç}$  olur. İyonik şiddetin yüksek olduğu ( $I > 0,1$ ) durumlarda ise aktivite katsayıları artar, hatta 1 den büyük değerler bile alabilir (Skoog, West, Holler, 1996).

2- Çok derişik olmayan çözeltilerde, bir türün aktivite katsayısı elektrolitin cinsine bağlı değildir, yalnız çözeltinin iyonik şiddetine bağlıdır.

3- İyonik şiddeti belirli bir çözeltide (derişim  $< 0,1 M$ ), iyonların yükü arttıkça aktivite katsayıları 1 den uzaklaşır ( $\gamma < 1$ ). Yüksüz moleküllerin aktivite katsayıları iyonik şiddetleri ne olursa olsun yaklaşık 1 dir.

4- Belirli bir iyonik şiddetteki bir çözeltide, aynı yüke sahip iyonların aktivite katsayıları yaklaşık olarak birbirine eşittir. Aralarındaki küçük farklılıklar hidrate iyonlarının etkin çaplarının farklı olması nedeniyledir.

5- Bir iyonun aktivite katsayısı, o iyonun yer aldığı dengedeki etkinliğinin bir göstergesidir (Skoog, West, Holler, 1996).

#### **1.3.4. Elektrolitik Çözeltilerde Aktiflik ve Aktiflik Katsayısı**

İyonlaşarak çözünen ve çözeltilinin elektriksel iletkenlik göstermesine yol açan maddelere elektrolit denir. Polimer özelliğindeki elektrolitler polielektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin belirli bir çözücü ile orta derişimdeki çözeltisi iyi elektriksel iletkenidir. Eğer belirli bir çözücü ile orta derişimdeki çözeltisi iyi elektriksel iletken olmayan maddeler zayıf elektrolit olarak adlandırılır. Kimyasal formüllerine göre yapılan sınıflandırmaya göre de gerçek elektrolitler ve potansiyel elektrolit olmak üzere ikiye ayrılırlar (Sarıkaya, 1997).

Elektrolit olmayan maddelerin çözeltileri için yapıldığı gibi elektrolit çözeltilerinin termodinamik özellikleri de kimyasal potansiyel ve aktifliklerden yola çıkarak incelenir. Elektrik yüklerinden dolayı birbirleri ve çözücü ile kuvvetli etkileşime giren iyonları içeren elektrolit çözeltileri çok küçük değışimlerde bile ideallikten sapma gösterir (Sarıkaya, 1997).

Çözeltide yan yana bulunan artı ve eksi iyonların aktiflik ve aktiflik katsayıları ayrı ayrı belirlenemez. Ama ortalama iyonik aktiflik ve ortalama iyonik aktiflik katsayısı denel ya da kuramsal olarak belirlenebilir. Belirlenen bu değerlerden çözelti içindeki bir elektrolitin kimyasal potansiyeli bulunur. Yani elektrolitlerin kimyasal potansiyelleri molalite ya da molariteye göre tanımlanan aktifliklere bağılı olarak yazılır (Sarıkaya, 1997).

Elektrolit çözeltilerdeki iyonik molalitelere  $m_+$  ve  $m_-$ , iyonik aktiflikler  $a_+$  ve  $a_-$ , iyonik aktiflik katsayıları  $\gamma_+$  ve  $\gamma_-$  ile gösterilirse, bu durumda  $a_+ = \gamma_+ m_+$  ve

$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$  olur. Yukarıda değinildiği gibi çözelti içindeki iyonlar saf olarak izole edilemediğinden  $\gamma_{+}$  ve  $\gamma_{-}$  iyonik aktiflik katsayıları denel yoldan belirlenemez ve dolayısıyla  $\gamma_{\pm}$  aktiflik katsayısına geçilemez. Bu yüzden  $m_{+}$  ve  $m_{-}$  iyonik molalitelere denel yoldan belirlense bile  $a_{+}$  ve  $a_{-}$  iyonik aktiflikleri ile  $a_{\pm}$  elektrolitik aktifliği hesaplanamaz. Denel yoldan ölçülebilen nicelikler bulmak için iyonik niceliklerin geometrik ortalamasına eşit olarak  $\gamma_{\pm}$  ortalama iyonik aktiflik katsayısı ve  $a_{\pm}$  ortalama iyonik aktiflik tanımlanır. Buna göre iyonların aktiflik katsayıları birbirine ve ortalama iyonik aktiflik katsayısına, aktiflikleri ise birbirine ve ortalama iyonik aktifliğe eşittir. Ortalama iyonik nicelikler kullanılarak iyon çiftlerinin oluşmadığı bir çözeltide iyonların formüldeki sayıları bilindiğinden ve kimyasal potansiyel farkı ile elektrolitin molalitesi denel yoldan ölçülebildiğinden  $\gamma_{\pm}$  ortalama iyonik aktiflik katsayısı hesaplanır (Sarıkaya, 1997).

### 1.3.5. İletkenlik

Element halindeki metaller, alaşımlar, elektrolit çözeltiler, iyonlaşmış gazlar, yarı iletkenler, bazı seramik türler elektriği iletir. Metallerde iletkenlik elektronların hareketi ile olur. Sıcaklık yükseldikçe atomların kristal örgü noktalarındaki titreşimi arttığından elektronların metal içindeki hareketi, iletkenliği azalır. Elektrolit çözeltilerinde ise iletkenlik, iyonların hareketliliği demektir. Sıcaklık arttıkça solvasyonun azalması ve viskozitenin düşmesi ile çözeltilerdeki iyonların iletkenliği artar. Gaz halindeki iyonlar da elektriği iletir. İletkenlik, direncin tersidir. Öziletkenlik ise öz direncin tersidir. İletkenlik ( $S$ =siemens) ve öziletkenlik ( $\kappa$ =kapa) birimleri  $S=\text{ohm}^{-1}$  ve  $\kappa = \text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$  dir.  $R = \rho L/A$  direncinden;  $\kappa = L / R A$  dan  $K = \kappa R$  hücre sabiti bulunur (Sarıkaya, 1997 ve Erbil, 2004).

**1.3.5.1. İletkenlik Ölçümü**

Metaller gibi elektrolit çözeltilerinin dirençleri de Wheatsone köprüsü ile ölçülür. Bu yöntemde direnci ve dolayısıyla öziletkenliği belirlenecek olan çözelti iletkenlik hücresi adı verilen tüpe doldurulur. Burada alternatif akım kullanılır.

Doğru akım çözeltiyi elektroliz eder, elektrotlarda ürünler oluşurken derişim sürekli değişir ve dirençte değişir. Alternatif akım bunu önler. Önce öziletkenliği bilinen bir çözeltinin R direnci Wheatsone köprüsü ile ölçülerek her iletkenlik hücresi için K hücre sabiti belirlenir (elektrotlar ve aralarındaki uzaklık değişmedikçe sabittir). Sonra öziletkenliği bilinmeyen çözelti için yeniden R direnci bulunur ve K kullanılarak istenilen çözeltinin öziletkenliği hesaplanır (Sarıkaya, 1997 ve Erbil, 2004).

**1.3.5.2. Molar İletkenlik**

1 mol iyonun iletkenliğidir. Burada elektrolitin yükü önemlidir. Aralarında 1 metre (m) uzaklık bulunan iki elektrot arasında yer alan ve hacmi  $V \text{ m}^3$ , derişimi ise  $C = n/V \text{ molm}^{-3}$  olan elektrolit çözeltisinin toplam iletkenliği  $\kappa V$  dir (öziletkenlik:  $\kappa$ : uzunluğu 1 m, kesiti  $1 \text{ m}^2$ , hacmi  $1 \text{ m}^3$  olan çözeltinin elektriksel iletkenliğidir). Buradan toplam iletkenlik  $\kappa n / c$  bulunur.  $n = 1 \text{ mol}$  yazılarak molar iletkenlik :  $\Lambda = \kappa / C$  dir (yani aralarındaki uzaklık 1 m olan iki elektrot arasında bulunan ve hacmi ne olursa olsun  $n = 1 \text{ mol}$  elektrolit içeren çözeltinin toplam iletkenliği molar iletkenliktir). Hacmi  $\text{m}^3$  yerine  $\text{dm}^3$  (Litre) alırsak, molar iletkenlik :  $\Lambda = \kappa 1000 / C$  olur (toplam iletkenlik için bunu toplam n (mol) ile çarpırız). Molar iletkenlik (birimi  $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) bir elektrolitin akım taşıyabilme gücünün bir ölçüsüdür (Sarıkaya, 1997 ve Erbil, 2004).

**1.3.5.2.(1). Molar İletkenliğin Derişime Bağlılığı**

Deneysel sonuçlar molar iletkenliğin derişimle değiştiğini gösterir. Yani molar iletkenlik derişime bağlıdır. Bu bağlılık kuvvetli elektrolitlerde daha

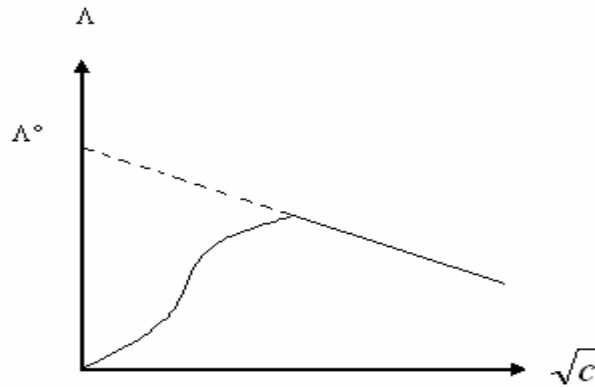
belirgindir ve zayıf elektrolitlerde de benzer bağılıklar vardır. Ayrıca molar iletkenlik çözücüye bağlı olarak da değişir (Erbil, 2004).

### **1.3.5.2.(2). Kuvvetli Elektrolitlerin Molar İletkenliği**

Georg Kohlrausch deneylerle kuvvetli elektrolitlerin düşük derişimlerdeki çözeltilerinde molar iletkenliğin molaritenin karekökü ile doğrusal olarak azaldığını bulmuştur. Molaritenin sıfıra yaklaştığı andaki molar iletkenlik limit (sınır) molar iletkenliktir ( $\Lambda^0$  = Elektrolitin tamamının ayrıştığı durumdaki iletkenlik) (Sarıkaya, 1997).

Kohlrausch eşitliğinde  $\Lambda = \Lambda^0 - a C^{1/2}$  a sabiti, tuzun stokiyometrik yapısına, sıcaklığa, viskoziteye, dielektrik sabitine bağlı olarak Onsager tarafından bulunmuştur. Kohlrausch sonsuz seyreltik çözeltilerde iyonlar birbirinden bağımsız olarak hareket ederek sınır molar iletkenliğe birbirinden bağımsız olarak katkıda bulduklarını ifade etmiştir. Debye – Hückel sınır denklemi ile verilen ortalama iyonik aktiflik katsayısı gibi Kohlrausch denklemi ile verilen molar iletkenliğinde elektrolitin cinsinden çok derişimin kareköküne bağlı olması aktiflik katsayısı gibi molar iletkenliğin de iyonik atmosfer ile açıklanabileceğini çağırıştırır. İyonik atmosfere sahip bir merkez iyonun bulunduğu bir çözeltiden elektrik akımı geçirildiğinde merkez iyon ve iyonik atmosfer ters yönlerde hareket etmeye çalışır. Merkez iyon için bu yavaşlatma etkisi relaksasyon etkisi olarak bilinir. İyonik atmosfer çok kısa sürede hareket yönünü değiştiremediğinden yüksek frekanslardaki molar iletkenlik düşük frekanslardakine göre daha büyüktür. Ayrıca ortamın viskozitesinden dolayı iyonik atmosfer ortam içinde sürüklenir. Bu durumda merkez iyonun hızını yavaşlatır, molar iletkenliğin düşmesine neden olur, buna elektroforetik etki denir. Lars Onsager bu etkileri göz önüne alarak Kohlrausch denklemindeki a sabitini bulmuş ve Debye-Hückel kavramını geliştirmiştir. Molarite sıfıra giderken  $\Lambda$  molar iletkenliğinin değeri  $\Lambda^0$  sınır molar iletkenliğe eşit olacaktır. Sınır molar iletkenliği  $\Lambda-C^{1/2}$  grafiğinde C sıfıra giderken extrapolasyonundan bulunur (Sarıkaya, 1997).

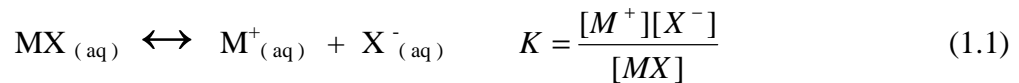
Bir çözeltilerde kuvvetli elektrolit için derişim sıfır ise iletkenlikte sıfırdır. Derişim biraz arttığında (çok seyreltik) iyonlar birbiriyle etkileşmez, bağımsız davranır, iletkenlik artar. Derişim daha çok artırılınca iyonlar arası etkileşim olur, kümeleşme olur. İletkenlik, derişimin karekökü ile doğrusal olarak azalmaya başlar ve Kohlrausch formülü geçerlidir (Erbil, 2004).



Şekil 1.3. Kuvvetli Elektrolitlerin İletkenliği (Erbil, 2004)

### 1.3.5.2.(3). Zayıf Elektrolitlerin Molar İletkenliği (Arrhenius kuramı)

Zayıf elektrolitler çözelti içinde tam olarak iyonlaşmayan maddelerdir. Zayıf elektrolitlerin iletkenliği düşük derişimlerde ayrışmalarının artmasından kaynaklanır. İletkenlik çözeltilerdeki iyon sayısına ve dolayısıyla elektrolitin  $\alpha$  iyonlaşma derecesine bağlıdır. MX zayıf elektrolit ise:

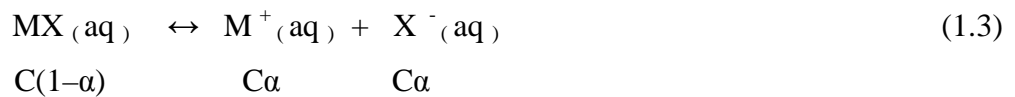


denmesine göre MX moleküllerinin ayrışma derecesi (iyonlaşma derecesi)  $\alpha = \Lambda / \Lambda^0$  olmaktadır. Burada  $\Lambda$ , iyonlaşan miktar ne kadarsa o kadar iyonun sağladığı iletkenlik;  $\Lambda^0$ , MX moleküllerinin tamamı iyonlaştığı zamanki iletkenliktir. Bu yüzden yüksek derişimlerde düşük olan iyonlaşma derecesi, sonsuz seyreltik çözeltilerde tam iyonlaşma olacağından 1 e eşittir ( $\alpha = 1$  ise çözelti idealdir). van't Hoff elektrolit çözeltilerindeki ozmotik etkilerin elektrolit olmayan maddelerin

ozmotik etkilerinden her zaman daha büyük olduğunu deneylerle gözlemiştir. Denel sonuçların elektrolit olmayan maddelerin çözeltileri için türetilen bağıntılardan bulunan sonuçlara oranlanmasıyla  $i = \pi / CRT = \Delta P / X_2 P_1^0 = \Delta T_d / K_d m = \Delta T_k / K_k m$  şeklinde van't Hoff faktörü tanımlanmıştır. Burada C: molarite,  $X_2$ : mol kesri, m: molalite,  $P_1^0$ : çözücünün saf haldeki buhar basıncı  $\Delta T_d$ : donma sıcaklığı düşmesi (kriyoskopi sabiti),  $K_k$ : kaynama sıcaklığı yükselmesi (ebüliyoskopi sabiti) dir. Kuvvetli elektrolitlerde  $n$  iyon sayısına bağlı olan van't Hoff faktörü zayıf elektrolitlerde iyon sayısı yanında  $\alpha$  ayrışma derecesine de bağlıdır. 1 mol zayıf elektrolitin  $\alpha$  kesri iyonlaştığında  $n\alpha$  mol iyon oluşurken  $(1-\alpha)$  mol elektrolit iyonlaşmadan geriye kalacağından çözeltideki taneciklerin toplam molar miktarı yani van't Hoff faktörü  $i = 1 - \alpha + n\alpha = 1 + \alpha(n - 1)$  dir. Buradan iyonlaşma derecesi:

$$a = \frac{i-1}{n-1} \text{ bulunur. } \alpha = \Lambda / \Lambda^0 \text{ idi, } a = \frac{i-1}{n-1} = \Lambda / \Lambda^0 \quad (1.2)$$

olur. Yani sayısal özelliklerin ölçülmesinden bulunan  $\alpha$  ile iletkenlik ölçülerek bulunan  $\alpha$  aynıdır. Wilhem Ostwald, Arrhenius kuramını nicel olarak açıklamıştır. Stokiyometrik molaritesi C ve ayrışma derecesi  $\alpha$  olan MX zayıf elektroliti için;



$$K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} = \frac{a^2}{1-a} C = \frac{(\frac{\Lambda}{\Lambda^0})^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}} C \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda C}{K(\Lambda^0)^2} \quad (1.5)$$

Ostwald'ın seyrelme yasası olarak bilinen bu bağıntı gereği  $1/\Lambda - \Lambda C$  grafiğinin eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden  $\Lambda^0$  sınır molar

iletkenliği ile K iyonlaşma sabiti bulunur. İyonlaşma sabiti birimsiz olsun diye molarite değerini standart molariteye (1 mol dm<sup>-3</sup>) böleriz (Sarıkaya, 1997 ve Erbil, 2004).

### 1.3.6. İyonik Denge

#### 1.3.6.1. İyonik Denge Sabiti ve Ortalama İyonik Aktiflik Katsayısı

En basit elektrolit olan MX şeklinde zayıf elektrolitin su içindeki iyonlaşması ve denge sabiti için aktiflikleri kullanarak;



$$K = \frac{a(\text{M}^+)a(\text{X}^-)}{a(\text{MX})} = \frac{(g_+ aC/C^0)(g_- aC/C^0)}{(gC/C^0) - (gaC/C^0)} = \frac{(aC/C^0)^2}{(C - Ca)/C^0} \cdot \frac{g_+ g_-}{g} \quad (1.7)$$

eşitlikleri yazılır. Burada a: aktiflik, C: molarite, (iyonlaşma sabiti birimsiz olsun diye C<sup>0</sup> = 1 mol dm<sup>-3</sup> olan standart molariteye bölünür) α: ayrışma derecesi ve γ<sub>+</sub>, γ<sub>-</sub> iyonik aktiflik katsayılarını, γ ise suda iyonlaşmadan kalan elektrolitin aktiflik katsayısını göstermektedir. Zayıf elektrolitlerin iyonlaşma derecesi α = Λ / Λ<sup>0</sup> ve yeterince seyreltik çözeltilerde γ=1 alınarak γ<sub>±</sub> ortalama iyonik aktiflik katsayısı olmak üzere aşağıdaki eşitlikler yazılabilir (Sarıkaya, 1997).

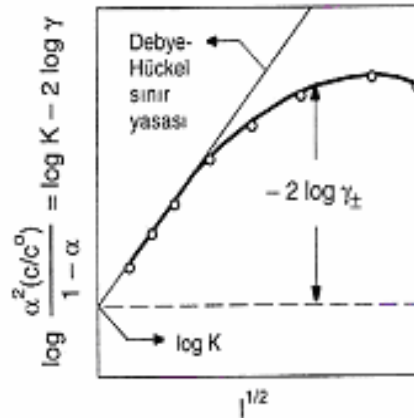
$$K = \frac{a^2(C/C^0)}{1-a} \cdot g_{\pm}^2 = \frac{(\Lambda/\Lambda^0)^2(C/C^0)}{1-(\Lambda/\Lambda^0)} \cdot g_{\pm}^2 \quad (1.8)$$

$$\log K = \log \frac{a^2(C/C^0)}{1-a} + 2 \log g_{\pm} \quad (1.9)$$

$$\log \frac{a^2(C/C^0)}{1-a} = \log K - 2 \log g_{\pm} = \log K + 1.20 Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (1.10)$$

(Debye-Hückel Limit Yasası: log γ<sub>±</sub> = - 0,51 Z<sub>+</sub> Z<sub>-</sub> I<sup>1/2</sup>)

Son eşitlikteki  $I$  molariteye göre bulunan iyon şiddeti olup buradaki değeri  $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2 = 1/2 [(\alpha C)1^2 + (\alpha C)(-1)^2] = \alpha C = (\Lambda/\Lambda^0)^2 C$  şeklindedir. Elektrolitin  $C$  molaritesi bellidir ve  $\alpha$  iyonlaşma derecesi iletkenlik ölçümlerinden bulunduğundan dolayı iyon şiddeti son bağıntıdan bulunur. Her derişim için hesaplanan  $I^{1/2}$  değerlerine karşı  $\log [\alpha^2 C / 1-\alpha]$  değerleri grafiğe geçirildiğinde şekil 1.4 de görülen eğri elde edilir. Bu eğrinin düşük iyon şiddetindeki kısmı Debye-Hückel sınır yasasına uymaktadır. Bu noktaların birleştirilmesiyle bulunan Debye-Hückel sınır yasasına ilişkin doğrunun dikey ordinatı (konu) kestiği yer  $\log K$  dır. Bu değerden  $K$  iyonlaşma sabiti bulunur. Şekil 1.4 de  $\log K$  yatay ile eğri arasında kalan ve  $-2 \log \gamma_{\pm}$  değerine eşit olan yükseklik farkından  $\gamma_{\pm}$  ortalama iyonik aktiflik katsayısına geçilir (Sarıkaya, 1997).



Şekil 1.4.  $I^{1/2} — \log \alpha^2(c/c^0) / 1-\alpha = \log K - 2 \log \gamma$  değişimi (Sarıkaya, 1997)

### 1.3.7. Entalpi ve Entalpi Değişimi

Sabit basınçta bir sistemdeki enerji değişimi entalpi olarak tanımlanır.

Sabit basınçtaki sisteme verilen ısı iç enerjinin artması yanında ortama karşı yapılan işe de harcanır (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Sarıkaya, 1997).

$$H=U+PV \quad (1 \text{ mol için}) \quad (U:\text{İç enerji, P:Basınç, V:Hacim}) \quad (1.11)$$

$$h = u + pv \quad (n \text{ mol için}) \quad (1.12)$$

Burada toplam entalpi fonksiyonu (h) madde miktarına bağlı (kapasite özelliği) olduğu halde  $H=h/n$  şeklindeki molar entalpi fonksiyonu şiddet özelliği (madde miktarı ne olursa olsun 1 molünün entalpisi) göstermektedir.

Entalpi termodinamiğin birinci yasasından tanımlanan bir hal fonksiyonu olduğundan yoldan bağımsızdır, tam diferansiyel bir fonksiyondur. Entalpi fonksiyonu değişkenlerin (T, P) değişme sırasına bağlı olmayıp sadece ilk ve son haline bağlıdır. İki hal arasındaki entalpi değişimi  $\Delta H$  ile gösterilir (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Sarıkaya, 1997).

### **1.3.8. Entropi ve Entropi Değişimi**

Entropi bir sistemin düzensizliği olarak ifade edilir ve belirli bir enerjinin bu değişime harcandığı bilinir. Entropi S ile gösterilir ve entalpi gibi bir hal fonksiyonudur. Belirli bir basınçta, sıcaklıkta ve bileşimde olan sistemin tek bir entropi değeri vardır (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

İki hal arasındaki entropi değişimi  $\Delta S$  ile gösterilir, entropi değişiminin de tek bir değeri vardır (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

Entropi değişimi, ısı (q) ve sıcaklık (T) değerlerine bağlıdır. Bu iki faktörde sistemdeki mikroskopik parçacıkların enerji seviyelerinin sayısını etkiler.

$$\Delta S = q_{tr} / T \text{ (j}^0\text{K)} \text{ (tr:tersinir)} \quad (1.13)$$

Bu eşitlik bir hal fonksiyonu olan entropi için, bir sistemdeki entropi değişimi göz önüne alındığında yoldan bağımsız olması gerekirken tersinir (tersinir işlemler bir sistemin bazı özelliklerinde sonsuz küçük bir değişme olduğunda tersine dönen işlemlerdir) bir yola bağlı olduğunu gösterir (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

Entropinin bir önemi de entalpi değerlerinin mutlak olarak belirlenemediği halde entropi değerlerinin mutlak olarak belirlenebilmesidir (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

### 1.3.9. Serbest Enerji ve Değişimi (Gibbs Enerjisi)

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta entalpi ve entropinin birlikte değiştiği olaylarda entalpi azalırken entropi artıyorsa olay kendiliğinden olur. Entalpi artarken entropinin azaldığı olayların tersi kendiliğinden olur. Hem entalpinin hem entropinin birlikte değiştiği olaylarda kendiliğinden olma eğilimini entalpi, entropi ve mutlak sıcaklığın büyüklüğü belirler. Buna bağlı olarak entropi artı, eksi ya da sıfır olabilir. Sonuçta entalpisi en aza, entropisi en fazlaya giden olaylar kendiliğinden (tersinmez) olma eğiliminin artmasının ölçüsü olarak  $\Delta G$  yi belirler (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Sarıkaya, 1997).

Basıncı ve sıcaklığı sabit tutulan olaylar sırasında sistemin entalpisi, sıcaklığı ve entropisine bağlı olan  $G=H-TS$  ifadesi serbest entalpi fonksiyonudur. Amerikalı matematiksel fizik profesörü Josiah Williard Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs enerjisi de denir (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

Gibbs enerjisindeki değişimin eksi işaretli olması kendiliğinden olma eğiliminin bir ölçüsüdür (Erbil, 2004, Dehri, 1997 ve Petrucci, Harwood, Hering, 1995).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.14)$$

$\Delta G = 0$  ise olay dengede (tersinir)

$\Delta G < 0$  ise olay kendiliğinden yürür (tersinmez)

$\Delta G > 0$  ise olayın tersi kendiliğinden yürür (tersinmez)

Çizelge 1.1. İstemli değişimin ölçütü (Petrucci, Harwood, Hering, 1995)

Durum	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Sonuç
1.	-	+	-	Bütün sıcaklıklarda istemli
2.	-	-	- +	Düşük sıcaklıklarda istemli Yüksek sıcaklıklarda istemsiz
3.	+	+	+	Düşük sıcaklıklarda istemsiz
			-	Yüksek sıcaklıklarda istemli
4.	+	-	+	Bütün sıcaklıklarda istemsiz

**1.4. Elektroanalitik Yöntemlerde Bazı Önemli Kavramlar****1.4.1. Elektroanalitik Yöntemlere Giriş**

Elektroanalitik yöntemler; numunedeki analitin miktarı ile ilgili bir elektrik özelliğın ölçüldüğü metodlardır (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Elektroanalitik kimya, analitik çözelti bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda, çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonlarının hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Diğer yöntemlere üstünlüğü;

1) Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir, örneğin, elektrokimyasal yöntemlerin bir  $Se^{+3}$  ve  $Se^{+4}$  karışımında her bir tür için derişimin tayinini mümkün kılar. Buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece, toplam seryum derişimini saptayabilir.

2) Kullanılan cihazlar ucuzdur.

3) Kimyasal türlerin derişimlerinden çok, aktiviteleri hakkında bilgi verir. Bazı çalışmalarda, bazı elementlerin aktiviteleri derişimlerinden daha fazla önemlidir.

4) Yöntemde daha çok doğru akım kullanılır.

Elektroanalitik yöntemler;

1) Sabit bir potansiyeldeki akımı

2) Akım sabit bir değerde tutulurken hücrenin potansiyelini ölçmeye dayanır.

Elektroanalitik yöntemler, elektrokimyasal olarak birbirinden ayrılmış ve birbirine benzemeyen bileşimdeki çözeltilerle temas halinde olan iki elektrottan ibarettir. Bir tuz köprüsü ile çözeltiler arasındaki elektriksel temas sağlanırken bir dış iletkenle elektrotlar birbirine bağlanır. Sistemde elektrik iletkenliği; çözeltide iyonlar tarafından, dış sistemde elektronların hareketi ile, elektrotların ara yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme ( $e^-$  alıp verme) ile gerçekleştirilir (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Elektrokimyasal hücreden akım geçtiğinde sistemdeki kütle aktarımı üç şekilde olur: a) Konveksiyon b) Göç c) Difüzyon

Elektrokimyasal hücrede anot ve katodun elektrot potansiyelleri birbirinden farklıdır. İkiside sistemden akım geçmeden önce çözeltileri ile dengededirler. İki elektrot bir dış iletken ile bağlandığında yükseltgenme eğilimi daha fazla olan yükseltgenirken, indirgenme eğilimi daha fazla olan ise indirgenecektir. Yükseltgenen elektrodun verdiği elektronlar dış iletken yardımı ile katoda ulaşır ve katot bu elektronları alıp indirgenecektir. Voltmetreden okunan değer, katot ve anot arasındaki potansiyel farktır. Bu potansiyel fark zamanla sifıra düşer. Bu durumda sistemden akım geçmez. Dışarıdan bir akım uygulanarak reaksiyonlar tersine döndürülebilir (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Elektrotların tek tek potansiyellerinin mutlak değeri belirlenemez. Herhangi bir referans elektrot seçilerek tüm elementlerin elektrot potansiyelleri, anot olarak seçilen bu referansa göre belirlenir. En önemli referans elektrot ise SHE (standart hidrojen elektrot) dir. Doymuş kalomel elektrot, gümüş/gümüş klorür elektrotları da referans elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Voltmetreden okunan potansiyel, sistemin toplam potansiyelini verir. Bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkın yanında elektrotlar üzerindeki aşırı gerilim (polarizasyon), iki elektrolit temas halinde ise sıvı-sıvı temas potansiyeli, difüzyon potansiyeli gibi diğer potansiyelleri de içerir. Bu diğer potansiyeller uygulanan yöntemlerde istenmeyen şeylerdir ve ölçümlerin kesinliğini etkiler. Tam olarak giderilemezler yalnız azaltılabilirler. Elektrot potansiyelleri; sıcaklığa, basınca, analit derişimine (aslında aktivitesine) bağlıdır. Ölçümler yapılırken bunlara kesinlikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca türlerin başka reaksiyon verip vermediği de oldukça önemlidir. Bunlar, kurulacak denge sabitlerinde dikkate alınarak buradan gelen hatalar en aza indirilebilir (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

#### **1.4.2. Elektroanalitik Yöntemlerin Tipleri**

Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılır. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır. Ara yüzey yöntemleri elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır.

Tüm analiz ortamı yöntemleri, çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.

Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal akımın varlığında veya yokluğundaki işleyişe göre statik ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemlerin, hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir önemi vardır. Dinamik ara yüzey yöntemlerinin ölçümleri yapılırken hücrenin potansiyeli kontrol edilmelidir. Genellikle bu yöntemler duyarlıdır, oldukça geniş çalışma aralığı vardır ( $10^{-3}$ - $10^{-8}$ ). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarı ile gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir (Skoog, Nieman, Holler, 1998).

Sabit-akımlı dinamik yöntemlerde veriler toplanırken hücredeki akım sabit tutulur. Elektroanalitik yöntemlerin çoğu, çeşitli kromatografik işlemlerde dedektör olarak kullanılmaktadır.

### **1.4.3.Voltametri**

#### **1.4.3.1.Voltametriye Giriş**

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır (Potansiyometrik ölçümler, akımın sifıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır). Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Ayrıca bu iki yonteme göre voltametrde analit minimum miktarda harcanır (Elektrogravimetride ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür). Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının

aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametrde yüzey alanı birkaç mm<sup>2</sup> den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır (Skoog, West, Holler, 1996).

### **1.4.3.2.Voltametri Yöntemleri**

Voltametrde; elektroda, değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale, akım cevapları alınır. 4 tip uyarma sinyali vardır: 1- Doğrusal Taramalı 2- Diferansiyel puls 3- Kare dalga 4- Üçken ( dönüşümlü, sıklık).

#### **1.4.3.2.(1). Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV)**

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V dan fazla olarak zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın bir fonksiyonu olarak (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) kaydedilir. Buna voltamogram (uygulanan potansiyele karşı akım grafiği) denir. Potansiyostat da reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Bir voltamogram, reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikroelektrodun referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu yani mikroelektrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır (Skoog, West, Holler,1996).

Doğrusal taramalı voltametri için kullanılan potansiyostada (çalışma elektrodunun potansiyelini sabit bir değerde tutan cihazdır) bağlı olan elektrokimyasal hücrede 4 bileşen bulunur (Skoog, West, Holler, 1996).

**1.4.3.2.(1).(a). Destek Elektrolit**

Analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen ve analit tayininde kullanılan potansiyelde, mikroelektrotda reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

**1.4.3.2.(1).(b). Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot)**

Zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrottur (Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Ayrıca hidrojen aşırı geriliminin civada büyük olmasından dolayı büyük negatif potansiyellerde civa elektrotlar kullanılır). Analit bu elektrot üzerinde yükseltgenir veya indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

**1.4.3.2.(1).(c). Referans Elektrot**

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. Potansiyelin deney süresince sabit kaldığı elektrottur (Yani çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır). Bu elektrodu içeren devrenin direnci çok yüksek olduğundan buradan hiç akım geçmez. Yani tüm akım karşı elektrottan mikroelektroda doğru akar. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman anot olarak işlem görür (Ag/AgCl Elektrot, Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE) ) (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

**Ag/AgCl Referans Elektrodu**

Hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doygun çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrotdan ibarettir. (Ag, AgCl<sub>(k)</sub> | KCl<sub>(doygun)</sub>) (Erbil, 2004).

Yarı tepkime reaksiyonu: AgCl<sub>(k)</sub>+ e<sup>-</sup> <=> Ag<sub>(k)</sub> + Cl<sup>-</sup> (Erbil, 2004).

Bu elektrodun standart potansiyeli 25 °C te 0.222 V dur. Piyasada çeşitli boyutta ve şekillerde (3.5 M, doygun Ag / AgCl) bulunması mümkündür (Erbil, 2004).

#### **1.4.3.2.(1).(d). Karşı Elektrot**

Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden mikroelektroda aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler (Erbil, 2004 ve Skoog, West, Holler, 1996).

#### **1.4.3.2.(2). Diferansiyel Puls Voltametrisi**

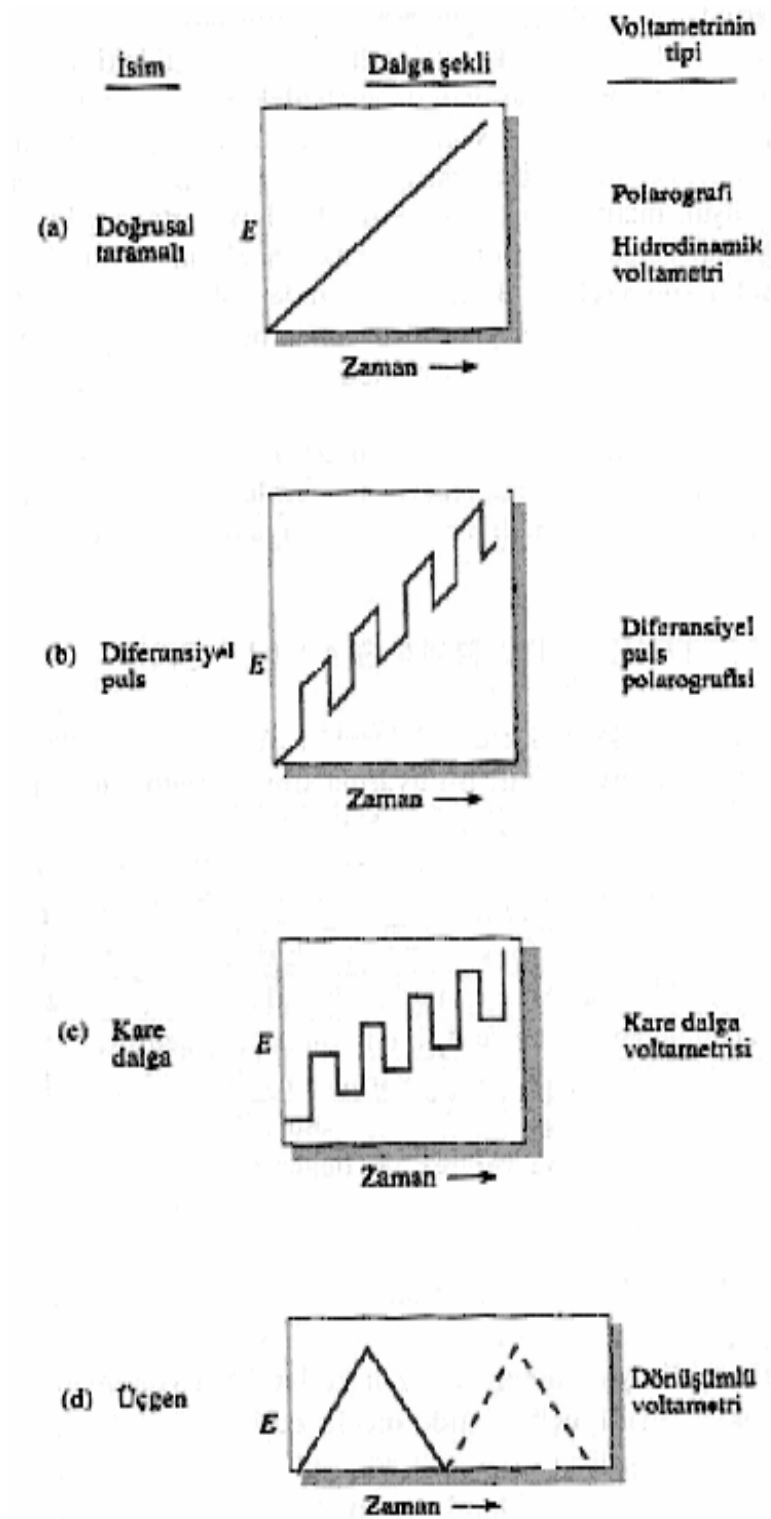
Bu puls uyarma sinyali ile akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 1.5 te b grafiği diferansiyel puls voltametrisinde kullanılır (Skoog, West, Holler, 1996).

#### **1.4.3.2.(3). Kare Dalga Voltametrisi**

Diferansiyel puls voltametrisindeki gibi bu puls uyarma sinyali ile de akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli anlarda ölçülür. Şekil 1.5 te c grafiği kare dalga voltametrisinde kullanılır (Skoog, West, Holler, 1996).

#### **1.4.3.2.(4). Üçken (dönüşümlü, siklik) Voltametri**

Potansiyel, üçken şeklinde dalga verirken iki değer arasında devreder, ilkinde maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve aynı mutlak sayısal eğimle eski değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem zamanın fonksiyonu olarak kaydedilen akımla defalarca tekrarlanır. Tam bir devir 100 saniye veya daha fazla sürede tamamlanır. Dönüşümlü voltametride kullanılan yöntemdir. Çeşitli şartlar altında yükseltgenme – indirgenme reaksiyonları hakkında bilgi verir (Skoog, West, Holler, 1996).



Şekil 1.5. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog, West, Holler, 1996)

#### 1.4.4. Tafel Eğrileri

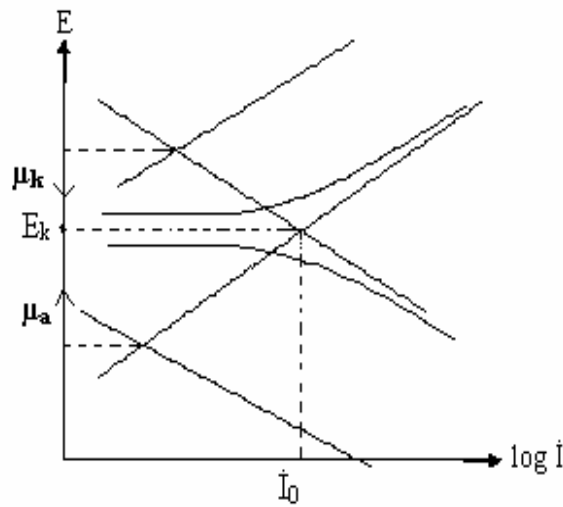
Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/ ya da katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir (Erbil, 1984).

Tafel eğrileri korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Bu belirleme Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle olur. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler (kesişme noktasındaki akım korozyon akımıdır) (Erbil, 1984).

Bir elektrokimyasal tepkime için denge potansiyelinde anodik ve katodik yönde eşit büyüklükte (sıfır değil) olan hıza yük değişimi akım yoğunluğu ( $\dot{I}_0$ ) denir. Bu dinamik dengede  $\dot{I}_a = \dot{I}_k$  ama zıt yönde olduğundan  $\dot{I}_0$  ölçülemez (Erbil, 1984).

Anodik ya da katodik hızın daha büyük olmasını sağlamak üzere potansiyelin, denge potansiyelinden sapan kısmına aşırı gerilim ( $\mu = E - E_0$ ) denir.

Aşırı gerilim, yük değişim akım yoğunluğu ve korozyon hızı arasında anodik ve katodik dengeyi belirleyen Tafel yasası anodik taraf için  $\mu_{anodik} = -a + b \log \dot{I}$  ve katodik taraf için  $\mu_{katodik} = +a - b \log \dot{I}$  şeklindedir. (Burada eğim olan b, aynı aşırı gerilimde korozyonun hızlı ya da yavaş olduğunun anlaşılmasını sağlar ve elektrot yüzeyinde gerçekleşecek kimyasal ve fiziksel değişimlere göre 0,03; 0,04; 0,06 ve hatta 0,12 ye kadar değerler alabilir) (Erbil, 1984).



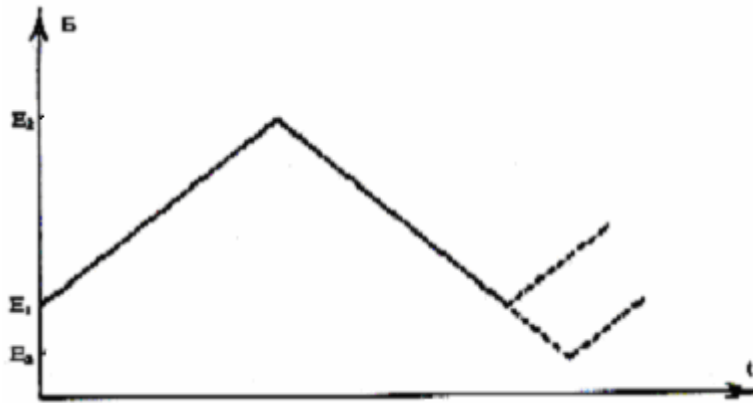
Şekil 1.6. Tafel eğrileri (Erbil, 1984)

### 1.4.5. Siklik Voltametri

Elektrokimyasal yöntemlerin elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz ve ayrıca teknikte çeşitli kullanılma yerleri vardır. Bu yöntemlerin uygulama alanları çok geniş olduğu gibi, çok değişik yöntemler de söz konusudur.

20. yüzyılın ilk çeyrek yılında elektrokimyacılar için elektroanaliz, potansiyometri ve kondüktometri genel olarak araştırma konusu olmuş ve temel ilkeleri saptanmıştır. Polografi ve özellikle voltametri son zamanlarda üzerinde çok çalışılan elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu iki yöntemde de analiz koşullarına uyan akım şiddeti-gerilim eğrilerinin çizilmesi temel koşuldur. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi ile özellikle fizikokimya başta olmak üzere analitik, inorganik, organik ve biyokimyada da kullanılmaktadır (Yazıcı, 2004 ve Kardaş, 2004).

Siklik voltametrimin temeli, karıştırılmayan bir çözeltiye daldırılmış olan elektrot potansiyelinin taranması ve bunun sonucunda ölçülen akımı içerir. Siklik voltametri de deney düzeneği materyal ve metod bölümünde gösterilmiştir (Şekil 3.1). Siklik voltametri de (SV de) potansiyel-zaman grafiğinde testere dişi şeklinde üçgen dalga şekli oluşur (Şekil 1.7) (Yazıcı, 2004 ve Kardaş, 2004).



Şekil 1.7. SV de kullanılan potansiyel- zaman grafiği (Kardaş, 2004)

Siklik voltametri de elektrot reaksiyonlarının oluşabileceği potansiyel sınırlarını belirlemek çok önemlidir. Bunun için önce belirlenen potansiyelden

itibaren taramaya başlayarak, oksidasyon ve redüksiyon bölgeleri belirlenir. Bu bölgeleri en iyi belirten hızında (25-500 mV/s) bu esnada belirlenmesi gerekir.

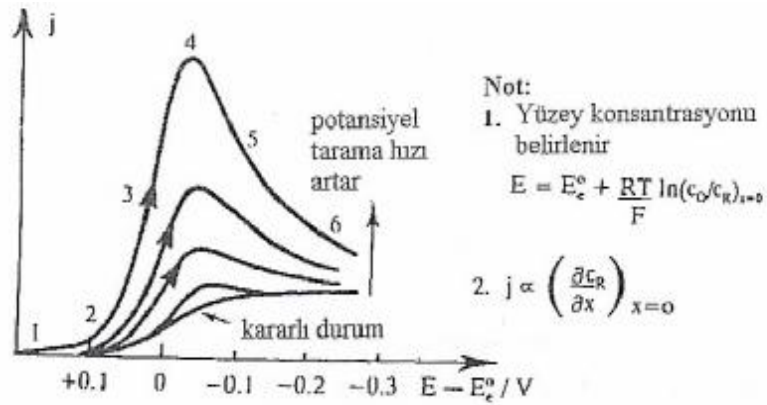
Taramalar yapılırken yalnızca 1. tarama kinetik parametrelerin ölçülmesinde kullanılır (1. tarama için başlangıç şartlarını tanımlamak mümkündür), n. taramaya doğru elektrot yüzeyinde ürün birikmeleri olduğundan piklerde genişlemeler görülür. Bu yüzden potansiyel sınırları ve tarama hızı önemlidir, ayrıca tepkenlerin derişimleri, pH ve sıcaklık gibi değişimleri de takip etmek gerekir.

Elektrotlarda değişikliğe uğrayan maddeler göç, konveksiyon ve difüzyon hareketleri ile taşındıklarından bunlardan yalnız difüzyon etkisini inceleyebilmek için elektrolite, göçü üzerine alan, ama elektrot reaksiyonlarına katılmayan bir destek elektroliti eklenir. Kararlı hale erişmek için konveksiyonunda sabit olması gerekir, bu ise ya elektroliti sabit hızla karıştırmak ya da döner elektrotlar kullanmakla sağlanır. Siklik voltametri de ise en uygun sonuçlar karıştırmadan elde edilmektedir. Bu koşullarda elektrot reaksiyonu yalnızca elektrotta değişikliğe uğrayacak iyonların elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözelti içine difüzyon hızına bağlı olur.

Gerek karıştırlan ve gerekse karıştırlmayan elektrolit çözeltilerinde, elektrot yüzeyinde hemen hemen hareketsiz halde bulunan bir sıvı tabakasının bulunduğu kabul edilir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak değişikliğe uğrayan maddeler bu sıvı tabakası arasından elektrot yüzeyine ancak difüzyonla geçebilirler (Kardaş, 2004).

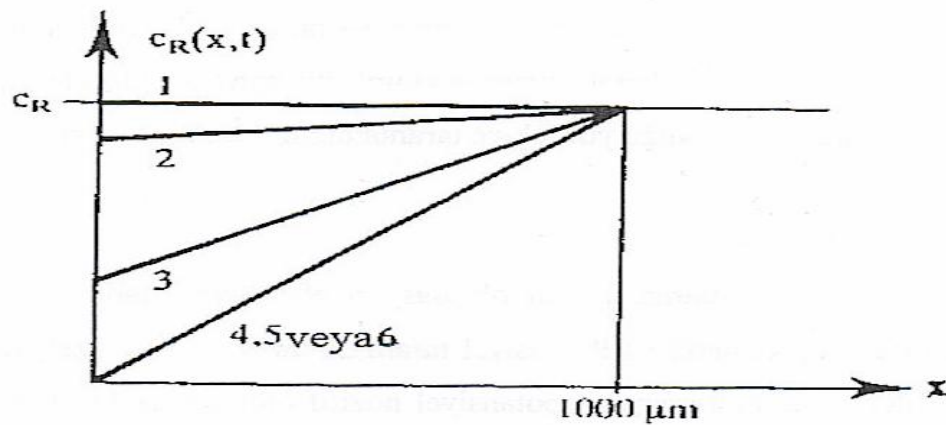
Şekil 1.8 grafiğinde siklik voltametri kararlı durumda ve tarama hızı artırılarak elde edilen eğriler görülmektedir. Eğrilerde kararlı kısımda akım piki hafif S şeklinde oluşmakta ve diğer eğrilerde akım yoğunluğu yüksek ve tarama hızının artmasıyla artmaktadır (Kardaş, 2004).

Reaksiyon:  $R + ne^- \rightarrow O$  potansiyel taramasında  $R \rightarrow O$  reaksiyonu gerçekleşir ve yüzeydeki R konsantrasyonu potansiyel pozitif oldukça azalacaktır. Bu işlem yüzey konsantrasyonu sıfır olana dek devam edecek (reaksiyon difüzyon kontrollü) ve yüzey konsantrasyonu daha pozitif potansiyelerde sıfır olacaktır.



Şekil 1.8. SV de kararlı durumda tarama hızı artırılarak elde edilen eğri (Kardaş, 2004)

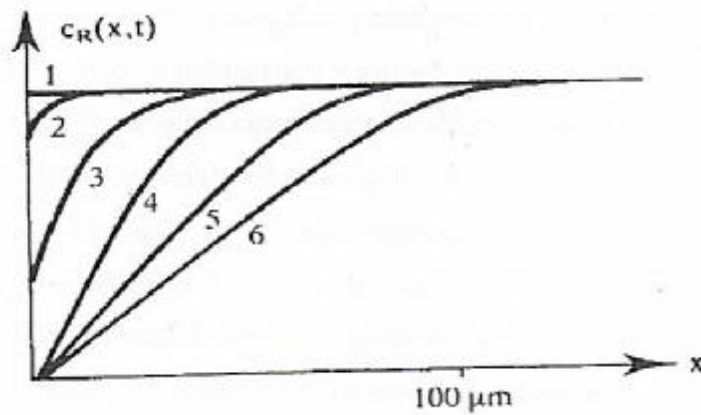
R nin kararlı durumdaki konsantrasyon değişimi de şekil 1.9 da gösterilmiştir. Burada konsantrasyon çizgisel değişmektedir. Akım yoğunluğu kararsız durumda, kararlı durumdakine göre daha yüksektir, çünkü difüzyon tabakası daha ince ve sonuçta maddelerin yüzeye akışı daha yüksek olacaktır. Hızlı taramada reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel aralığı kısa zamanda taranır ve böylece difüzyon tabakası her bir potansiyelde daha ince olacaktır. Sonuçta reaktanların yüzeye akışı daha fazla olacağından akım yoğunluğunun tarama hızıyla artışı açıklanabilmektedir.



Şekil 1.9. R nin kararlı durumdaki konsantrasyon değişimi (Kardaş, 2004)

Şekil 1.10 da deney sırasındaki elektrot yüzeyine  $x$  uzaklığından konsantrasyon değişimi görülmektedir.

Siklik voltametri ters taramada yüzeyde R ve O oranı tekrar değişecek ve elektrotta ters elektron transferi  $O \rightarrow R$  meydana gelecektir. Ters tarama sırasında (elde edilen O kimyasal olarak kararlıdır) akım ters işaretle değişecektir. Deneyde kararlı olmayan difüzyon şartları gerçekleştiğinden katodik akım bir pik verecektir.



Şekil 1.10. Elektrot yüzeyinden  $x$  uzaklığındaki konsantrasyon değişimi (Kardaş, 2004)

#### 1.4.5.1. Tersinir Reaksiyonlar

Şekil 1.11 de bir elektron transferi ile gerçekleşen tersinir bir tepkimenin siklik voltamogramı görülmektedir. Eğride görüldüğü gibi  $E_p^A$  ve  $E_p^c$  sırasıyla anodik ve katodik pik potansiyellerini,  $J_p^A$  ve  $J_p^c$  ise anodik ve katodik pik akım yoğunluklarını göstermektedir (Kardaş, 2004).

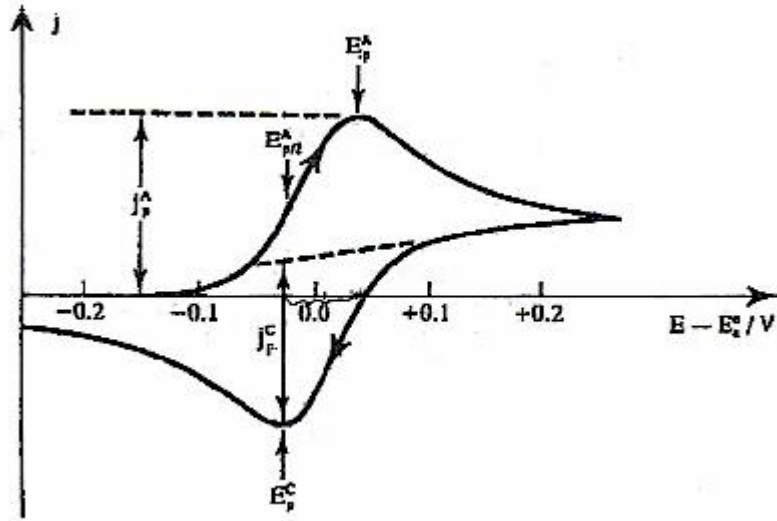
Şekil, potansiyel tarama hızından bağımsız olmasına rağmen, akım yoğunluğunun büyüklüğü, potansiyel tarama hızına bağlıdır.  $E$  nin  $J/v^{1/2}$  ye karşı grafiği çizilerek akım yoğunluğunun tarama hızına bağlılığı belirlenebilir. Kalitatif olarak, tersinir bir elektron transferini gerçekleştiren reaksiyonlardan elde edilen eğri gözle tanımlanabilir (Kardaş, 2004).

Elde edilen deneysel sonuçlar bir bilgisayarla analiz edilebilir. Aşağıda tersinir bir sistemi tanımlamada kullanılan kinetik parametreler verilmektedir. Bu bilgiler sayesinde teorik ve deneysel sonuçlar arasında kıyaslama yapılabilmektedir.

- $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV}$
- $E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$
- $-J_p^C / J_p^A = 1$  ( - işareti  $J_p^A$  ve  $J_p^C$  nın farklı işarete olmasındandır.)
- $J_p \propto v^{1/2}$
- $E_p$  ,  $v$  den bağımsız
- $E_p$  den sonraki potansiyellerde,  $J^2 \propto t$

Tersinir bir elektron transferi gerçekleşen reaksiyonda pik akım yoğunluğu  $x$  ekseninden ölçülmez, şekilde görüldüğü gibi kararlı durumdan ölçülerek alınır. Tersinir bir sistem için termodinamik parametreler ve difüzyon katsayısı belirlenebilir.

Elektrot potansiyeli,  $E_e^\circ = (E_p^A + E_p^C) / 2$  ve difüzyon katsayısı Randles-Sevcik eşitliğinden, 298 °K de  $J_p = 2,69 \times 10^5 n^{1,5} c D^{1/2} v^{1/2} \text{ Am}^{-2}$  ( $J_p$ : Pik akım yoğunluğu,  $c$ : Derişim ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $D$ : Difüzyon katsayısı ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) ve  $v$ : Potansiyel tarama hızı ( $\text{Vs}^{-1}$ ) dır (Kardaş, 2004).



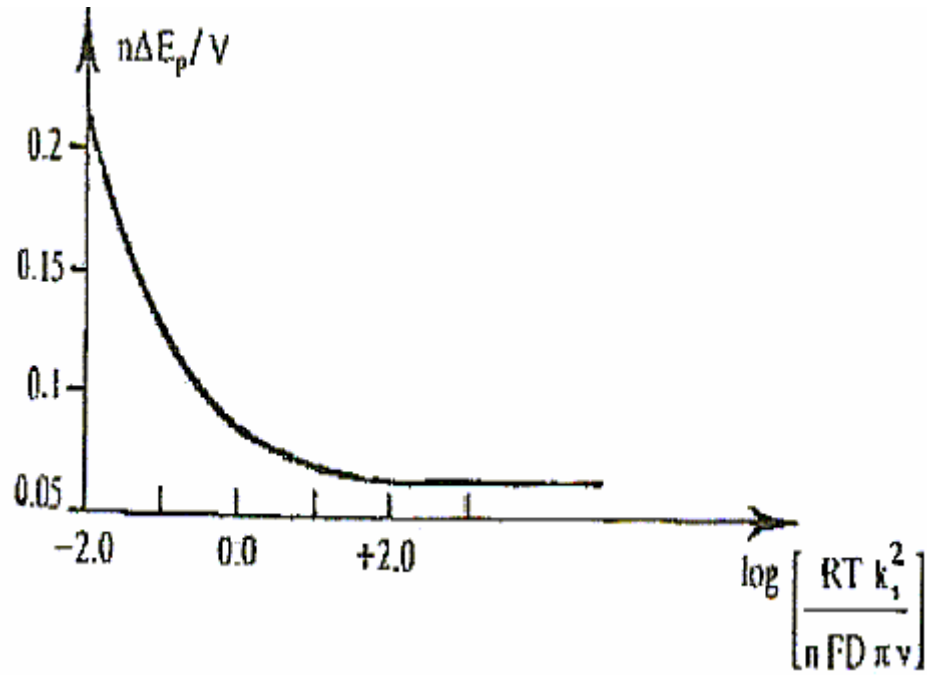
Şekil 1.11. Tersinir bir elektron transferi ile gerçekleşen reaksiyonun SV si (Başlangıçta çözeltide sadece R var, O yok.) (Kardaş, 2004)

#### 1.4.5.2. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir durumda yüzeyde elektron transferi hızlı gerçekleşmektedir. Bir reaksiyon yavaşsa ve potansiyel tarama hızı artırılırsa reaksiyonda kararsız hal difüzyonu artacaktır. Tersinmez reaksiyonda bir aşırı gerilim reaksiyonda etkili olacaktır (termodinamik verilere ek bir potansiyel eklenmektedir). Böylece oksidasyon için pik daha pozitif potansiyele kaymaktadır. Pik ayrılması tersinir prosesin üzerinde artacaktır ve piklerin yeri değişecektir. Pikler daha dışta görülecek ve aşırı gerilim akım yoğunluğuyla artacaktır. Diğer taraftan , yüksek aşırı gerilimde elektrot reaksiyonu difüzyon kontrollü olacaktır. Tersinmez bir sistem için siklik voltamogramı tanıma kriterleri:

- $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C > 59/n \text{ mV}$  ve  $\Delta E_p = f(k_s, v)$
- $E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n \text{ mV}$
- $-J_p^C / J_p^A = 1$
- $ks/v^{1/2} < 0,3$  ise  $J_p \propto v^{1/2}$
- $E_p$  ,  $v$  ile artar, böylece  $\Delta E_p$  de artar.

Tersinmez reaksiyonlarda, transfer katsayısı pik şeklinden,  $E_p - E_{p/2}$  ve standart hız sabiti pik ayrılmasından  $\Delta E_p$ , şekil 1.12 de belirlenebilmektedir (Kardaş, 2004).



Şekil 1.12. Pik ayrılması (Kardaş, 2004)

### 1.4.5.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Reaksiyonların Birarada Gerçekleştiği

#### Sistemler

Daha öncede belirtildiği gibi, siklik voltametri bir arada yürüyen reaksiyonların kinetiği ve mekanizmasını çalışmak için uygun bir yöntemdir. Karmaşık reaksiyonları araştırmak ve mekanizmalarını ayırmak bu yöntemle mümkün olmaktadır. İlk önce bir elektrokimyasal, kimyasal prosesi içeren basit bir sistemi ele alalım, yani,  $R + e^- \rightleftharpoons O$  ve  $O \rightarrow P$ ,  $P$  nin elektroaktif olmadığı ve elektron transfer reaksiyonunun hızlı olduğu **bir sistem** karşılaştırılacak. Siklik voltametrimin şekli hız sabiti  $k$  ya ve potansiyel tarama hızı  $v$  ye bağlı olacaktır. Başlangıçta  $k$  belirli bir değerde sayılacak ve  $v$  nin değişmesinin etkisi irdelenecektir (Kardaş, 2004).

Bu tip sistemlerde göz önüne alınması gereken 3 durum vardır:

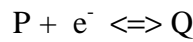
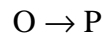
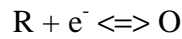
1. Hızlı taramada deneyin zaman aralığı kısa olduğundan bir arada yürüyen reaksiyonların etkisi görülmez ve siklik voltametre tersinir bir  $e^-$  transfer reaksiyonuna uyar.
2. Diğer taraftan düşük tarama hızında, O nun bütün türleri pozitif oksidasyon pikinde, P ye dönüşecektir ve ters taramada elektrotta indirgenme olmaz. Böylece katodik akım belirlenemeyecektir ve dönüş piki oluşmayacaktır. Geri dönüşte bir dalga oluşması oksidasyonun kesilmesine rağmen  $R \rightarrow O$  dönüşümünün fazla olmasa da bir miktar devam ettiğini göstermektedir. İleri tarama da daha düşük pozitif potansiyelde oluşur, yani elektrot reaksiyonu daha kolay gerçekleşir  $(C_o/C_R)_{x=0}$  oranı Nernst eşitliğinde eşit tutulur. Böylece her bir potansiyelde akım yoğunluğu kimyasal procestekinden daha yüksek olacaktır ve pik daha az pozitif potansiyelde çıkacaktır.
3. Orta tarama hızında, siklik voltametrede dönüş piki ölçülebilir fakat daha küçük değerlerde kalır. Açıkça  $-J_p^C / J_p^A$ ,  $v$  ile artacaktır (Kardaş, 2004).

Aşağıda bir elektrokimyasal, kimyasal reaksiyonu için siklik voltametri tanıma kriterleri verilmiştir.

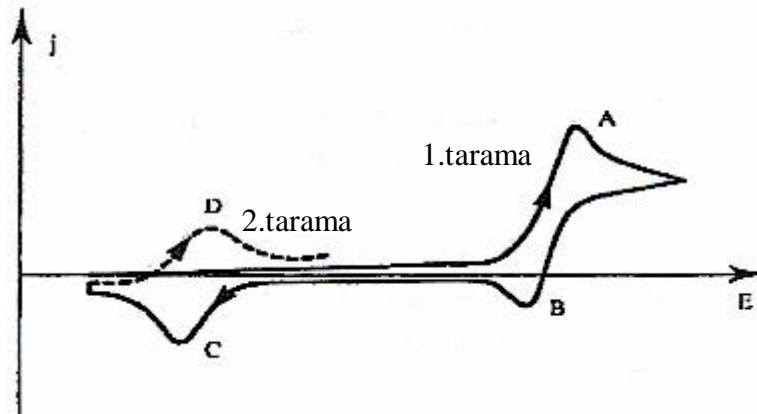
1.  $-J_p^C / J_p^A < 1$  fakat  $v$  artmasıyla artacak .
2.  $J_p/v^{1/2}$   $v$  artmasıyla biraz azalır.
3.  $E_p^A - E_c^O$  O/R çifti için,
4.  $E_p^A$   $v$  artmasıyla pozitifdir,  $\partial E_p^A / \partial v = 30$  mV

Bütün reaksiyonların görünümü, şartların değişmesiyle ve sistemin tersinirden tersinmeze gitmesiyle değişecektir. Böylece, kimyasal adım için hız sabiti, hem  $v$  nin bir fonksiyonu olarak  $-J_p^C / J_p^A$  nın analizinden hem de  $v$  le pik potansiyelinin uyumundan belirlenebilir. Bütün bu deneylerde, kinetik parametrelerin ve mekanizmanın belirlenmesi için potansiyel tarama hızını seçmek temeldir, böylece deneyin zaman aralığı ve ara durumun yarı ömrü kıyaslanabilir. Böylece mikroelektrot kullanılmadan hız sabiti  $10^{-2}$ - $10^2$   $s^{-1}$  aralığındaki kimyasal reaksiyonlar çalışabilir (Kardaş, 2004).

Diğer sistemlerde, P elektroaktif olabilir (özellikle organik reaksiyonlar, iki elektron transfer edilen sistemler) ve mekanizmaları oldukça karmaşıktır. Daha önce belirtildiği gibi, böyle sistemlerde potansiyel tarama hızı ve potansiyel aralığının değişmesiyle sisteme yeni pikler katılır ve 1. ve n. taramalar kaydedilir. Bir elektrokimyasal, kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonu,



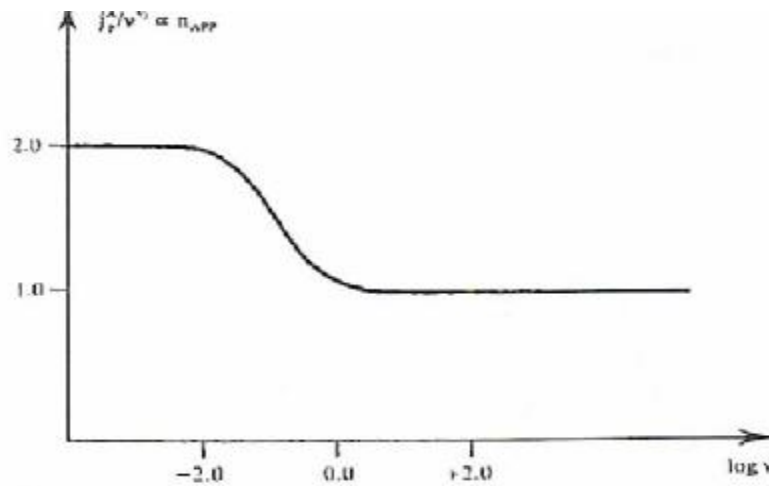
(başlangıç ürünü P, R den daha hızlı oksitlenir) Şekil 1.13 de orta tarama hızında elde edilen elektrokimyasal, kimyasal, elektrokimyasal sistemine uyan siklik voltametri görülmektedir.



Şekil 1.13. Bir ece mekanizması için SV (orta tarama hızı) (Kardaş, 2004)

Bu sistemin açıklanması; A ve B pikleri tersinir bir elektron transferinin 1. eğrisidir, pik akım yoğunlukları oranı 1 den biraz küçük olmasına rağmen daha az pozitif potansiyellerde bir C indirgenme piki oluşur. Potansiyel tarama hızının artmasıyla A ve B her iki pik tersinir 1 elektron transfer edilen oksidasyon özelliği gösterir (tersinir bir sistem için siklik voltamogramı tanıma kriterleri) ve bu şartlar altında pik C atılır. Pik A nın akım yoğunluğunun analizi sonucunda potansiyel tarama hızının akım yoğunluğu ile değişimi sabit olmamaktadır. Veriler şekil 1.14 de görülmektedir. Düşük tarama hızlarında akım fonksiyonu yüksek tarama

hızındaki iki katıdır. Bu bir elektrokimyasal, kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonunun karakteristiğidir, çünkü hızlı taramada, kimyasal reaksiyon  $O \rightarrow P$  gerçekleşmez ve sadece R/O çifti siklik voltametriyle belirlenir, yavaş tarama ile elde edilen bir voltamogramın zaman aralığında, kimyasal reaksiyon gerçekleşir  $O \rightarrow P$  ve P sonra oksitlenir. Toplam reaksiyonda 2 elektron transfer edilir. Akım fonksiyonu toplam elektrot reaksiyonundaki elektron sayısı ile orantılıdır. Diğer taraftan  $J_p^A/v^{1/2}$  arttığında pik B kaybolur ve pik C görülür (Q nun katılması) bütün bunlar aynı zamanda meydana gelir çünkü siklik voltametrideki bütün değişimler aynı prosesle kontrol edilir yani kimyasal reaksiyonla ( $O \rightarrow P$ ). Böylece bu gözlemlerin her biri kimyasal hız sabitini belirlemede kullanılabilir. Şekil 1.13 de potansiyel taramasını durdurmadan elde edilen 2. taramanın ilk bölümü görülüyor (2. taramanın durakladığı kısım 1. taramaya benzemektedir). 2. tarama sonucunda yeni bir pik D belirlenir ve C ve D pikleri 1 elektron transfer edilen reaksiyona uymaktadır. Pik C reaksiyonu  $Q + e^- \rightarrow P$  ise elektrot yüzeyini kapatan tabaka 2. döngünün başlangıcında R ve P içerecek ve böylece oksidasyon pikleri R (pik A) ve P (pik D) olacaktır. Buna karşılık ortamda 1. taramadan önce P bulunmamalı ve voltamogram sadece R nin oksidasyon pikini vermelidir (Kardaş, 2004).



Şekil 1.14. Pik A nın akım yoğunluğunun değişmesi (Kardaş, 2004)

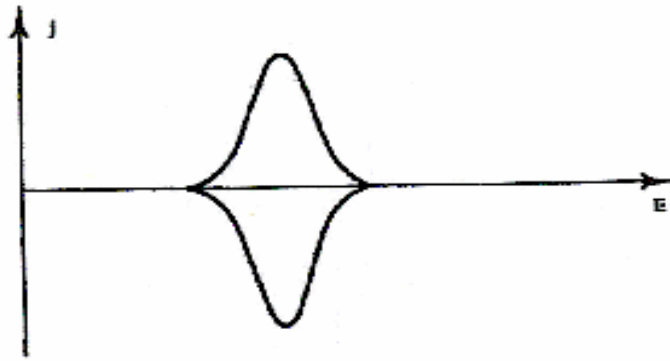
#### 1.4.5.4. Adsorpsiyon İçeren Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonu bir adsorpsiyon tabakasının oksidasyonunu içeriyorsa, yani  $R_{ads} + ne^- \rightarrow O$  ise oldukça farklı karakteristiklerle siklik voltametri verecektir. Bu durum şekil 1.15 ve tanıma kriterlerinde görülmektedir. Burada elektrot yüzeyinde adsorpsiyon meydana gelen reaksiyonların siklik voltametrisinin özellikleri belirlenmiştir: Pik akım yoğunluğu simetrik sifıra düşer ve reaktan tamamen tükenir ; Pik akım yoğunluğu potansiyel tarama hızı ile bağlantılıdır, oksitlenen adsorbe tabakanın negatif kısmı potansiyel tarama hızından bağımsızdır (yani pik altındaki alan) ; difüzyon olmadığından bir elektron transferi için pik ayrılması ileri ve dönüş pikleri arasında 0 mV dur (Kardaş, 2004).

Genellikle siklik voltametri de adsorbe ve çözeltideki serbest R nin oksidasyonu için piklerin genel özellikleri tanıma kriterlerinde verilmektedir. R nin yüzeyde bir bağ oluşturması sonucu oksitlenme daha zor gerçekleşecektir. Böylece daha pozitif potansiyelde adsorpsiyon piki oluşur, bu yüzeye adsorplanan R tabakasıdır ve çözeltideki serbest R nin oksidasyonu gerçekleşir. Diğer taraftan ürün adsorplanıyorsa, çözeltideki ürünün adsorpsiyonu daha düşük potansiyelerde gerçekleşir. Piklerin şekilleri ve pik akımlarının potansiyel tarama hızına bağımlılıkları çok farklı olacaktır. Şekil 16 da böyle bir pik görülmektedir.

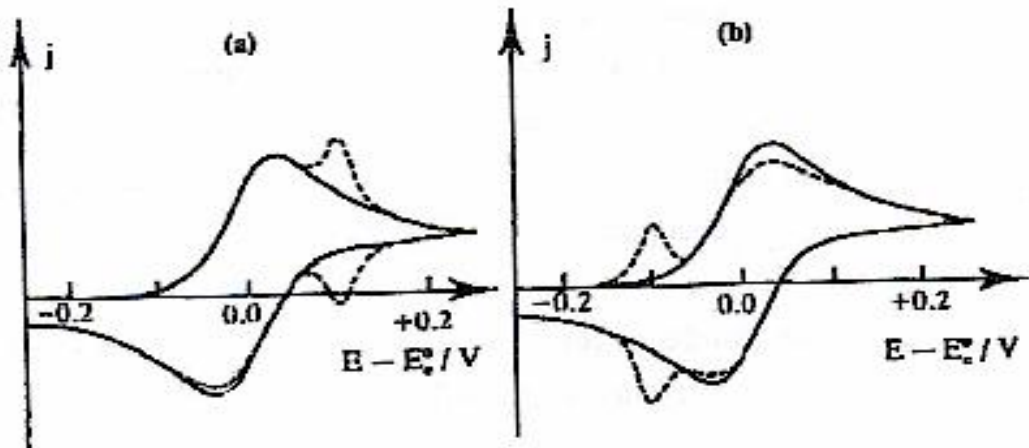
O veya R nin elektrot yüzeyine adsorpladığı tersinir bir elektron transfer edilen reaksiyon için siklik voltamogramı tanıma kriterleri:

1.  $\Delta E_p = 0$  mV
2.  $- J_p^C / J_p^A = 1$
3.  $J_p \propto v$
4.  $E_p, v$
5.  $q_A = q_C \leq q$  (yük yoğunluğu  $cm^{-2}$ ) tek tabaka



Şekil 1.15. Reaktanın bir adsorbe tabakasının oksidasyon SV si.

- a) Tersinir
  - b) Adsorpsiyon Lingmuir izotermine uyar
- (Kardaş, 2004)



Şekil 1.16. R nin oksidasyonu için SV (Kardaş, 2004)

#### 1.4.5.5. Faz Oluşum Reaksiyonları

$M^{+n} / M$  çifti için siklik voltametri de, deneyde elektrolit düşük konsantrasyonda metal iyonu  $M^{+n}$  içermektedir. Burada siklik voltametri oldukça farklıdır, 3 farklılık görülür (Kardaş, 2004).

1. Katodik pik daha önceki çözeltideki serbest türlerin indirgenmesine benzer. Göze çarpan farklılık, pikin alt kısmında akım alışılmamış bir şekilde artar.

2. Ters taramada bir potansiyel aralığında katodik akım ileri taramadan daha yüksektir. Bu alışılmamış durum elektrot yüzeyinde M metal fazından ileri gelmektedir. Çekirdeklenme daima zor bir süreçtir ve bir elektrotta aşırı gerilime ihtiyaç vardır. Bu aşırı gerilimden dolayı ileri tarama metal birikmesi başlamaz. Termodinamik ve kinetik olarak  $M^{+n} \rightarrow M$  reaksiyonu uygundur. Diğer taraftan indirgenme bölgesi ileri taramada devam edecektir. Ters taramada önce indirgenme ölçülecek sonra akım yoğunluğu adım adım artacaktır, potansiyel  $M^{+n} / M$  çifti için olan aşırı gerilime uymaktadır.

3. Ters taramada metalin çözünmesinden kaynaklanan keskin simetrik bir anodik pik görülür, proses boyunca metalin birikmesiyle sınırlı olduğundan pik simetrik olacaktır. Diğer taraftan akım yoğunluğu yüksektir, çünkü metal yüzeyindedir ve reaktanı sağlamak difüzyonla sınırlanmayacaktır. Elektrotta sadece  $M^{+n} + ne^- \rightarrow M$  reaksiyonu ölçülüyorsa anodik ve toplam katodik yük eşit olacaktır (Kardaş, 2004).

#### **1.4.5.6. Yeni Bir Sistemde SV Uygulaması**

Tipik olarak, yeni bir sistem için deneysel olarak aşağıdaki basamaklar izlenir:

1.  $j = 0$  olduğu potansiyel belirlenir. Sonra özel bir neden olmadıkça, başlangıç potansiyeli  $E_1$  bu aralıkta alınır.

2. Seçilen  $E_1$  den uygun potansiyel hızında genellikle  $100 \text{ mVs}^{-1}$  potansiyel aralığı adım adım arttırılarak oksidasyon ve redüksiyon piklerini içine alacak şekilde bir seri siklik voltametri alınır.  $E_2$  oksidasyonu araştırılacaksa pozitif yönde, redüksiyon araştırılacaksa negatif yönde azar azar arttırılarak seçilir. Verilerle muhtemel mekanizmanın şekli çıkartılır.

3. Potansiyel sınırları belirlenir, ilk oksidasyon (veya redüksiyon) piki ölçülür. Pikin şekli kaydedilir ve pikin potansiyel, akım yoğunluğu vb ölçülür. Benzer bilgiler ters taramadaki indirgenme piki içinde belirlenir. Sonra potansiyel tarama hızı mümkün olduğu kadar değiştirilir. Siklik voltametrideki değişimler not edilir ve kantitatif veriler yeniden kaydedilir. Deneysel sonuçlar 1-5 maddelerindeki kriterlerle kıyaslanır.

4. Diğer taraftan potansiyel limitleri genişletilerek , siklik voltametrideki diğer piklerdeki değişimler bir dizi potansiyel tarama hızıyla belirlenebilir.

5. Özel deneylerle muhtemel mekanizmalar belirlenir (yani 1. ve n. taramaların kıyaslanması, pik potansiyelinde tutulur, ortam, reaktanların konsantrasyonu, sıcaklık değişimleri kıyaslanır).

Siklik voltametrede, deney setini kurmak bir saat içinde tamamlanır ve sonra kalitatif deney sonuçları kısa sürede alınır (Kardaş, 2004).

### **1.5. Polimer Kimyasında Bazı Önemli Kavramlar**

İnsanların yaşamlarını kolaylaştıran plastik, lif, elastomer vb. ürünlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi polimer kimyasının gelişmesiyle gerçekleşmiştir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerden dolayı sadece kimyada değil birçok bilim dalında (Makine, Tekstil, Fizik, Tıp vb) incelenir, kullanılır. Ancak küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram ve tekniklerin, büyük ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlük, polimer kimyasında karşılaşılan önemli bir sorundur (Saçak, 2002).

#### **1.5.1. Monomer, Polimer, Yinelenen Birim**

**Monomer;** Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir.

**Polimer;** Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküldür.

**Yinelenen Birim (veya Mer);** Monomerden polimer oluşurken veya oluştuğunda monomerin kimyasal gösterimidir. Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısından monomerin veya çıkış maddesinin ne olduğu tahmin edilebilir (Saçak, 2002).

**1.5.2. Polimer Zinciri**

Polimeri, zincire benzetebiliriz. Zincirin halkalarından oluştuğu gibi polimerde monomerlerden oluşur. Bu yüzden polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer zincirinin uzunluğundan dolayı polimerler **Makromolekül** olarak da adlandırılır (Saçak, 2002).

**1.5.3. Zincir Konformasyonu**

Konformasyon, bağ kırılması olmadan bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlenmeyi kapsar. Polimer zincirleri; çözelti, eriyik vb buldukları ortamlara göre bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Polimer zincirleri ya çubuk gibi tam uzanmış biçimde ya da yumak halinde tam büzülmüş halde bulunabilseler de genelde bu iki hal arasındaki rastgele bükülmüş geometrilerdedirler. Ara konformasyon sayısı sınırsızdır (Saçak, 2002).

**1.5.4. Ana Zincir, Yan Grup**

**Ana Zincir;** Polimer zinciri boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir.

**Yan Grup;** Ana zincirdeki atomlara bağlanan kimyasal birimlere denir. Yan grupları benzer olan polimer sayısı fazla değildir. Polimerlerin çoğunda yan gruplar farklıdır. Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır (Saçak, 2002).

**1.5.5. Doğrusal Polimer**

Polimerin ana zinciri üzerindeki atomlarda sadece yan gruplar varsa böyle polimerlere doğrusal polimer denir. Bu tür polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Ayrıca bunlar uygun çözücülerde çözünebilir ve defalarca eritilip tekrar şekillendirilebilir (Saçak, 2002).

**1.5.6. Dallanmış Polimer**

Bir polimerin ana zincirine kendi kimyasal yapısıyla özdeş başka zincirler kovalent bağlarla bağlı ise bu tür polimere dallanmış polimer denir.

Yan zincirlerin (dalların) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir. Yan gruplar, yan dal değildir. Dallanmış polimerlerin özellikleri bunların doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin iki tür de aynı çözücülerde çözünebilir. Ama çözeltilerinin viskozite ve ışık saçma özellikleri farklıdır. Ayrıca dallanmış polimerin kristallenme eğilimi doğrusal polimerden daha düşüktür (Saçak, 2002).

**1.5.7. Çapraz Bağlı Polimer**

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimere çapraz bağlı polimer denir. Çapraz bağ sayısı fazla ise ağ yapılı polimer oluşur. Ağ-yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimerden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin hareketi demektir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır (Saçak, 2002).

**1.5.8. Mol Kütlesi ( $M_p$ )**

1 mol polimerin kütlesidir. Polimerlerin sentezi sırasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer içinde aynı durum geçerlidir. Bu yüzden polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Ayrıca polimerlerin mol kütlesinin büyüklüğü polimerin türüne ve kullanım yerine göre değişir.

**1.6. Polimerlerin Sentezi ve Polimer Çeşitleri**

Polimerlerin sentezinde gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından iki temel polimerizasyon yöntemi altında incelenir. Birincisi basamaklı polimerizasyondur ki bu yöntemle elde edilen polimerlere basamaklı polimer denir. İkincisi katılma polimerizasyonudur. Bu yöntemle elde edilen polimerlere katılma polimeri denir (Beşergil, 2003).

**1.6.1. Basamaklı Polimerizasyon**

Basamaklı polimerleri kondensasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Bunlar arasında kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine ve üretimine en uygundur. Bu yüzden basamaklı polimerizasyon yerine kondensasyon polimerizasyonu ve basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları kullanılır. Kondensasyon tepkimelerinde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  vb fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu esnada  $H_2O$ ,  $NH_3$  gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Polikondensasyon tepkimeleri farklı fonksiyonel grup taşıyan iki ayrı molekülden başlatılabileceği gibi iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir molekül kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Basamaklı polimerizasyonda ilk tepkime iki monomerin birleşmesi şeklindedir. Sonra oluşan bu dimer ya kendisi gibi başka bir dimerle ya da monomerle tepkimeye girebilir ve polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.

Basamaklı polimerin zincirleri boyunca yinelenen karakteristik bağlar bulunur. Basamaklı polimerler bu bağların kimyasal yapısı göz önüne alınarak kendi içlerinde ayrıca gruplandırılır (Beşergil, 2003 ve Saçak, 2002).

**1.6.2. Katılma Polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerden yararlanılarak başlatılabilir. Bu radikalik katılma polimerizasyonudur. Polimerizasyon sırasında, ortamda farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller üretmek mümkündür. Örneğin bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunur. Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleriyle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) bir başka sonlanma türüdür. Doymamış bağlar taşıyan bileşikler genelde katılma polimerizasyonu ile polimerleşir (Beşergil, 2003 ve Saçak,2002).

Katılma polimerizasyonunu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden ilerletmek mümkündür ki buna iyonik katılma polimerizasyonu denir. Bu tür polimerizasyon zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki şekilde incelenir (Beşergil, 2003 ve Saçak,2002).

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür.

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler. İyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere radikalik katılma için söylenenlere benzer şekilde artarda katılırlar ve aktif polimer zincirlerine dönüşürler.

**1.6.3. Başlatıcı**

Polikondensasyon tepkimelerinde genellikle katalizörler kullanılır. Katılma polimerizasyonu tepkimelerinin çoğu başlatıcı denilen kimyasal maddelerle başlatılır. Bunlar katalizörlerden farklı olarak polimerizasyonu başlatırken kimyasal yapıları değişir ve polimer zincirlerine de katılabilirler. Uygulamada başlatıcı katalizör ve başlatıcı kavramları birbiri yerine sıkça kullanılmaktadır.

**1.6.4. Oligomer**

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerler. Eğer monomerde iki farklı fonksiyonel grup varsa böyle bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda ilk tepkime, iki molekülün bir dimer oluşturması şeklindedir. Sonrada dimer bir monomer monokülüyle kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi bir başka dimerle etkileşerek tetramer oluşturabilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer-monomer (tetramer), trimer-dimer (pentamer) ve trimer-trimer (hekzamer) şeklinde olacaktır. Buradaki adımlar polimerizasyon sonuna kadar geçerli olmayabilir. Polimerizasyon süresine ve koşullara bağlı olarak monomer, dimer, trimer türü küçük moleküller tepkimeye girerek ortamda kalmayabilir. Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir. Genel bir kural olmamakla birlikte yinelenen birim sayısı 10 dan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür. Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar. Dimerler genelde doğrusal yapıda moleküllerdir. Trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler doğrusal bileşikler olabileceği gibi halkalı yapıda da olabilirler (Beşergil, 2003 ve Saçak, 2002).

**1.6.5. Çıkış Maddesi**

Yinelenen birim (mer), polimer zincirindeki monomerden gelen kimyasal parçanın gösterimidir ve yinelenen birimin yapısı yan yana yazılarak polimer molekülüne geçilir. Monomer kelimesi ise bir adet yinelenen birim demektir. Bu iki bilgidir, monomerlerin yapılarında hiçbir kimyasal değişim olmadan polimer zincirlerinde yer almaları gerektiği sonucu çıkarılabilir. Katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde bu koşul bir dereceye kadar sağlanır. Katılma polimerlerinin çoğunda yinelenen birim ile monomer yapıları arasında sadece çift bağ - tek bağ farkı vardır. Bu yüzden katılma polimerlerinin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler için monomer tanımını kullanmak sorun oluşturmaz. Ancak iki farklı çıkış maddesinin kullanıldığı basamaklı polimerizasyonda monomer kavramı her zaman tam olarak anlamını vermeyebilir. Bazı zamanlarda bu tür tepkimelerde su molekülü kaybı gibi durumlarda olasıdır. Yani monomer denilebilecek tek bir yapıdan polimere geçilmemiş, iki madde kondensasyonla birleşerek yinelenen birimi oluşturmuşlardır. Bu nedenle birden fazla madde kullanılarak gerçekleştirilen basamaklı polimerizasyonda bu maddeleri çıkış maddesi (veya girdi) olarak düşünmek daha uygundur. Ama basamaklı polimerizasyon girdileri için monomer kavramı uygundur. Zaten tek tür çıkış maddesinin kullanıldığı bu durumda polimerin adından da sentezde kullanılan monomerin türü anlaşılabilir (Saçak, 2002).

**1.6.6. Monomer kalıntısı**

Bu kavram monomerden atom kayıpları veya bağ değişiklikleri sonucu oluşan yeni yapılar için kullanılır. Bu nedenle trimer üç monomerden değil üç monomer kalıntısından oluşur demek daha uygundur. İki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen basamaklı polimerlerin yinelenen birimlerinde, her iki çıkış maddesinden gelen birer kalıntı bulunur. Monomer kalıntısı tanımlaması özellikle biyokimyasal polimerlerde kullanılır.

**1.6.7. Polimerizasyon Derecesi**

Polimerizasyon derecesi kavramı katılma polimerleri ve iki çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi ( $D_p$ ), zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde tanımlanır. Yani katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen  $n$  sayısı polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. (Yinelenen birimden oluşmuş polimer)  $_n \Rightarrow D_p = n$  dir. Katılma polimerlerinin mol kütlesi ( $M_p$ ), polimer zincirlerine katılan monomerlerin kütlesinde bir değişim olmadığından dolayı  $D_p$  ile monomerin mol kütlesinin ( $M_m$ ) çarpımıyla hesaplanır.  $M_p = D_p M_m$  İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi, bir zincirde bulunan ortalama yapısal birim sayısı şeklinde tanımlanır. Bu tür basamaklı polimerlerin her bir yinelenen biriminde iki çıkış maddesinden gelen iki farklı yapısal birim bulunacaktır. Bu düşünceyle ortalama yapısal birim, iki çıkış maddesi kalıntısından türemiş iki yeni özdeş yapı olarak düşünülmelidir ve yapısal birimin kütlesi, iki çıkış maddesi kalıntısının kütlelerinin ortalamasına eşittir (Saçak, 2002).

**1.6.8. Yüksek Polimer, Düşük Polimer**

Polimerler; kaynaklarına göre doğal, sentetik şeklinde ikiye ayrılır. Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre organik ve anorganik polimerler, sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre basamaklı ve katılma polimerleri, ısı karşısındaki davranışlarına göre termoplastikler ve termosettingler, zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler şeklinde kendi içlerinde farklı olarak gruplandırılabilir. Ayrıca bunlara ek olarak polimerler mol kütlelerinin büyüklüğü açısından yüksek polimerler ve düşük polimerler şeklinde iki gruba ayrılır. Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10 bin-20 binden daha küçük olan polimerler düşük polimer, daha büyük mol kütleli olanlar yüksek polimer denir. Polimer zincirlerindeki ortalama yinelenen birim sayısı belli bir değere ulaştığında polimerin yoğunluk, kırma indisi, kopma dayanımı vb fiziksel özellikleri mol kütesinden bağımsız bir davranışa geçer. Bu kritik  $D_p$  değeri düşük

ya da yüksek polimerler için bir ayırım sınırı olarak alınır. Bu sınır  $D_p$  nin büyüklüğü, polimerden polimere değişir. Mol kütesinin artışı, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin vizkozitesini yükseltir, işlenmelerini zorlaştırır. Bu yüzden polimerlerin fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütesi yakınlığında elde edilen ürün, kullanım yeri açısından yeterlidir (Saçak, 2002).

### **1.6.9. Homopolimer, Kopolimer**

Tek tür monomerden başlanılarak sentezlenen polimere homopolimer denir. Kopolimer zincirlerinde ise kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. Kopolimerlerin zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa bu polimere terpolimer denir. Ancak iki çıkış maddesinden sentezlenen ve yinelenen birimlerinde iki farklı kalıntı bulunan kondensasyon polimerleri kopolimer değil homopolimerdirler. Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleriyle kopolimer sentezlenebilse de, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezine daha uygundur ve ticari kopolimerlerin çoğu bu yöntemle üretilir.

#### **1.6.9.1. Kopolimer Türleri**

Monomerlerin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi, sentez yönteminden ve polimerizasyon mekanizmasından etkilenir. Kopolimer için kullanılan iki monomerin birisine A, diğerine B dersek; Rastgele, ardışık, blok kopolimer türleri açıklanabilir.

##### **1.6.9.1.(1). Rastgele Kopolimer**

A ve B monomerlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Bu tür kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır (Saçak, 2002).

**1.6.9.1.(2). Ardışık Kopolimer**

A ve B monomerleri polimer zinciri boyunca sırasıyla bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır (Saçak, 2002).

**1.6.9.1.(3). Blok Kopolimer**

Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu bulunur. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse, üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir. Bu tür kopolimerlerin çoğunun fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerin tersine kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır (Saçak, 2002).

**1.6.10. Aşı Kopolimer**

Aşı kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışından bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az yada çok olabilir. Bir aşı kopolimer genelde kendi homopolimerlerinin arasında bir davranış gösterir (Saçak, 2002).

**1.6.11. Termoplastik**

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan bir kavramdır. Plastik kelimesini karşılayan polimer grubunu oluştururlar. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıdadır. Polimer zincirlerini London kuvvetleri (0 - 1,5 kcal/mol), polar etkileşimler (1,5 - 3 kcal/mol) ve hidrojen bağları (3 – 7 kcal/mol) türü kuvvetler bir arada tutar. Çözücüler veya ısı etkisi ile ikincil etkileşimler kırılabildiğinden dolayı, termoplastikler çözülebilir veya eritilebilir malzemelerdir. Plastik bardaklar, çöp ve alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, şişe kapakları, ambalaj

amaçlı filmler bu tip polimerlerden yapılır. Termoplastikler üretildikten sonra genelde küçük tanecikler (cips) haline getirilerek torbalanır ve pazarlanır. Cips kalıplanmış eşya veya malzemenin üretileceği yere taşınır, polimer eritilir ve uygun yöntemlerle şekillendirilir. Termoplastiklerden yapılmış malzemeler kullanımlarından sonra toplanarak yeniden işlenebilir (Saçak, 2002).

#### **1.6.12. Termosetting Polimer (Reçine)**

Zincirler arası yoğun çapraz bağ içeren (ağ yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözünmezler, yeniden şekillendirilemezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Termosettinglerin polimerizasyonu iki aşamada tamamlanarak üretilecek malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500-5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır, buna ön polimer denir. Ön polimer içerisine çapraz bağlayıcı, boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Buna reçine adı verilir. Bu viskoz sıvı (reçine) kalıplama yapıldıktan sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşür. İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle polimer, çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termosetting polimerlerden yapılmış malzemelerdir (Saçak, 2002).

#### **1.6.13. Elastomerler**

Elastomer, kauçuk özellikleri gösterebilen maddelere verilen genel isimdir. Elastikiyet özellikleri vardır. Yani çekince uzarlar, bırakınca eski hallerine dönerler. Elastomer özelliği taşıyan polimerlerin zincirleri, çekme kuvveti etkisi altında çekme yönüne paralel bir düzene geçerler. Çekme kuvveti kaldırılınca yeniden entropinin yüksek olduğu rastgele bükülmüş şekillerine dönerler. Zincirlerin bu davranışı yapabilmeleri için ana zincirlerindeki bağlar etrafında dönmenin kolay olması gerekir. Polimer zincirleri arasında oluşturulacak az orandaki çapraz bağ, kuvvet altında tutulan zincirlerin kalıcı deformasyonlarını önler. Bazı polimerlerin zincirleri

arasında çapraz bağ olmadığı halde elastomer gibi davranırlar. Bunlara termoplastik elastomer denir. Doğal kauçuk, sülfür atomları (kükürt) üzerinden çapraz bağlanma tepkimesi verir. Bu olaya vulkanizasyon denir. Vulkanizasyon 180 °C dolaylarında yapılır. Normalde yapışkan ve kendi ağırlığının etkisiyle akabilen doğal kauçuk, vulkanizasyonda kullanılan kükürt miktarına bağlı olarak farklı davranışlar gösterir. Elastomer özellik için % 1-3 dolayında kükürt kullanılması halinde doğal kauçuk termosetting davranışa geçer ve sertleşir (ebonit oluşur) (Saçak, 2002).

#### **1.6.14. Viskoelastik Maddeler**

Özellikleri katı-sıvı arasında olan hem viskoz hem de elastik davranış gösteren bu tür maddelere viskoelastik madde denir. Örneğin az oranda çapraz bağlı doğal kauçuk parçası belli bir şekle ve hacme sahip olduğundan ayrıca akışkan olmadığından katı özelliklerine sahiptir. Ama bu kauçuk parçası iki ucundan çekilir ya da üzerine bir kuvvet uygulanırsa sıvı gibi şekli değişir. Uygulanan kuvvet kaldırıldığında yeniden ilk şekline döner (elastikiyet) (Saçak, 2002).

#### **1.6.15. Polielektrolitler**

Bazı polimerler tuzlar gibi çözeltilerinde belli derecede iyonlaşır. Bu tür polimerlere polielektrolit adı verilir. İyonlaşma nedeniyle polimer zincirleri, zincir boyunca dizilen eksi yüklerin birbirlerini itmesini azaltıcı en uygun konformasyon olan uzamış hallerinde bulunmaya eğilim gösterirler. Bu düzenlenme polielektrolit çözeltilerinin viskozitesinin yükselmesine neden olur. Polielektrolit çözeltilerine küçük moleküllü elektrolitler katıldığında katyonlar ( $\text{Na}^+$  gibi) eksi yükler arasına girerek eksi yükler arasındaki etkileşimi azaltır. Böylece polimer zincirleri yüksüz polimer zinciri gibi davranır ve rastgele konformasyonunu alabilirler (Saçak, 2002).

#### **1.6.16. İyonomerler**

İyonomerlerin, polielektrolitlere benzer olarak yüklü grupları vardır. Ancak polielektrolitlerden iki noktada ayrılırlar. Birincisi, iyonomerler homopolimer değildir bunlar kopolimer yapıdadır. İkinci farkları ise iyonomerlerde yüklü grup

sayısının polielektrolitlere göre çok daha az olmasıdır. İyonomer zincirinin önemli bir kısmı yüksüz gruplar içeren yinelenen birimlerden oluşur (Saçak, 2002).

#### **1.6.17. Termoplastik Elastomerler (Plastomerler)**

Bu kavram polimer zincirleri arasında kovalent karakterli çapraz bağ olmadığı halde elastomerler gibi davranan polimerler için kullanılır. İyonomerler plastomer özelliği gösteren polimerlerdir. İyonomer zincirlerinde bulunan az sayıdaki yüklü grup etkileşerek bir araya toplanır ve bağlı oldukları zincirleri de sıkıca bir arada tutar. İyonomerler belli sıcaklığa ısıtıldığında zincir hareketliliği iyon etkileşimlerine baskın gelir ve polimer erir. Soğutma sırasında iyonik grup etkileşimleri yeniden kurulur (tersinir çapraz bağ). Kovalent bağlar üzerinden çapraz bağlanmaya hazırlanan bir elastomer eritilemediği halde, plastomerler eritilerek yeniden şekillendirilebilir. İki veya daha fazla homopolimerin fiziksel karışımıyla hazırlanan polimer karışımları genelde uyumsuzdur. Uyumsuz polimer karışımındaki homopolimer türleri birbirleri içerisinde homojen dağılmak yerine ayrı fazlar halinde bulunmayı isterler (Saçak, 2002).

#### **1.6.18. Merdiven Polimerler**

Bu tür polimerlerin yapısı, düzenli çapraz bağlarla birbirine bağlanmış iki polimer zincirine benzer. Gerçekte iki ayrı polimer zincir yoktur yada iki zincirin çapraz bağlanmasıyla sentezlenmezler. Bu tip polimer aromatik grupların iki noktadan birbirine bağlanmasıyla hazırlandığı için polimer zincirleri merdiven görüntüsü alır. Merdiven polimer çözülmeye eğilimli değildir. Zincir kırılması iki bağın kopmasını gerektirdiği için dayanıklıdır ve ısı kararlılıkları iyidir.

#### **1.6.19. Spiro Polimerler**

Bu tür polimerlerin ana zincirleri de merdiven polimerler gibi aromatik gruplardan oluşur. Ama, bu aromatik gruplar iki ayrı noktadan değil bir atom üzerinden birbirine bağlıdır. Spiro polimerlerin zincirlerinin kırılması merdiven polimerlerinde olduğu gibi iki bağın kopmasını gerektirir (Saçak, 2002).

**1.6.20. Dendrimer**

Dendrimer, bir merkezden başlanarak dallanmalar üzerinden sentezlenen polimerlere verilen isimdir. Dendrimer sentezinin belli bir aşamasında polimer yüzeyi fonksiyonel uçlarla tamamen örtülüdür. Bundan dolayı tepkimelerin ilerlemesi için yeterli boşluk kalmaz. Bu noktada dendrimerin büyümesi durur. Yoğun dallanmalar nedeniyle dendrimerlerin iç kısımlarında boş bölgeler kalır. Küçük moleküller bu boşluklara kolayca girerek yerleşebildikleri için dendrimerler, katalizör veya absorplayıcı olarak kullanıma uygundur (Saçak, 2002).

**1.6.21. Yıldız Polimer**

Yıldız polimerde, polimer zincirleri bir noktada birbirlerine bağlanmıştır yani sonlanmıştır. Yıldız polimerler genelde motor yağlarında katkı maddesi olarak kullanılır (Saçak, 2002).

**1.6.22. Polimer Kompozitleri**

Kompozit iki veya daha fazla farklı maddenin karıştırılması veya belli bir düzende birleştirilmesiyle hazırlanmış sistemler için kullanılan kavramdır. Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir. Örneğin inşaat yapımında kullanılan beton; çimento, çakıl, kumdan hazırlanmış bir kompozit malzemedir. Beton dökümü sırasında çoğu kez demir çubuklar eklenir ve yeni bir kompozit malzemeye geçilir. Kompoziti oluşturan madde yada malzemeler arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Polimer-metal, polimer-seramik gibi çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer-polimer kompozitleri de hazırlanabilir. Günümüzde kompozit hazırlamada lifsel maddeler yaygın olarak kullanılır (lif katkılı kompozitler). Örneğin fiberglas olarak bilinen polimer lif takviyeli bir kompozittir. Polimerik kompozitler kendi içlerinde lif katkılı kompozitler, nanokompozitler, karışımlar ve iç içe geçmiş ağ yapılı kompozitler diye gruplandırılır (Saçak, 2002).

**1.7. Polimerlerin Küçük Moleküllü Maddelerden Farklılıkları**

Polimer molekülleri büyüklüğü ve molekül şekliyle küçük moleküllü maddelerden farklı davranışlar sergilerler. Bunlardan birincisi polimer zincirlerinin birbirine dolaşması ve zincir içi dolaşmayı ifade eden zincir dolaşmalarıdır. Bundan dolayı bir zincir çekildiği zaman, sistem bütün olarak hareket eder. Polimer malzemelerinin sağlam ve dayanıklı olmalarının nedeni budur. İkincisi polimer zincirleri arasındaki kimyasal etkileşimlerdir. Bir maddenin katı-sıvı-gaz halini belirlemede önemli olan moleküller arası etkileşimlerden olan london kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları dediğimiz ikincil etkileşimler (bir polimerde bu etkileşimlere girebilecek kimyasal birimlerin sayısı küçük moleküllere göre çok olduğundan) polimerlerde daha yoğundur. Bu özellik, polimerlerin dayanıklı ve sağlam olmasının bir diğer nedenidir. Üçüncüsü ise zincir hareketidir. Küçük bir molekülün veya iyonun çözelti içindeki hareketi onun çözücü molekülleriyle etkileşmesine ve çözücü molekülleriyle sarılmasına bağlıdır (çözücü su ise hidrasyon durumu). Polimer zincirleri içinde bu durum geçerli olmasına rağmen polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayan temel faktör zincirin kendi büyüklüğüdür. Zincir kendine komşu olan zincir parçasından bağımsız hareket edemez. Bu yüzden polimer çözeltileri küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinden daha viskozdur (Saçak, 2002).

**1.8. Çalışmanın Amacı**

Laktik asit, süt ve süttten üretilen gıdalarda bulunur. Bu yüzden bu tür gıdaların uzun süre korunabilmesi için buldukları metal kapların iç yüzeyinin elektrokimyasal yoldan oluşturulacak laktik asit polimeri ile kaplanması mantıklıdır. Böylece uzun sürede herhangi bir etkiyle besin ve metal yüzeyi arasında oluşacak etkileşimlerden kaynaklanacak besin bozulmaları engellenecek veya yavaşlatılacaktır. Bu düşünceyle laktik asit polimeri geliştirilip besinlerin sarılarak muhafaza edileceği ambalaj malzemesi olarak da kullanılabilir. Bu çalışmanın amacı böylesine önemli bir işlevi sağlayacak laktik asit polimerini istenen özelliklere uygun elde etmek için bu polimerleştirme işlemine temel bilgiler olarak ışık tutacak laktik

asit çözeltilisindeki fiziksel özellikleri incelemektir. Bu amaçla laktik asidin farklı derişimlerde sulu çözeltilisindeki elektrokimyasal davranışları belirlenecektir. Çalışmanın son aşamasında bu parametrelere bağılı olarak elektrokimyasal yoldan istenilen özellikte polimer oluşturulmaya çalışılacaktır. Bu aşamada oluşacak polimerin metalin yüzey özelliklerini değıştirme etkisi incelenecektir. Yani organik madde içermeyen ve farklı iki derişimde içeren ortamlarda metal yüzey etkinliğı, korozyona etkisi ve hidrojen çıkışına etkisi araştırılacak ve sonuçlar yorumlanacaktır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**M. Erbil, S. Üneri (1974)** Bu çalışmalarında alüminyumun laktik asit ile potasyum sitrat ve sodyum sitrat çözeltileri içinde çeşitli pH larda (3,7 ; 4,0 ; 4,7) korozyonunu incelemişlerdir ve korozyonu azalttığını saptamışlardır. Korozyon hızı lineer polarizasyon tekniği ve ağırlık azalması ölçmelerinden belirlenmiştir. Stern ve Geary denklemi için kendilerinin önerdiği  $B=0,026$  V sabiti kullanılarak hesaplanan korozyon akımlarının, ağırlık azalması ölçmelerine uygun olduğu bulunmuştur.

**R. Juang, R. Huang (1996)** Karıştırılan bir membran hücre kullanılarak 283-313 °K sıcaklık aralığında TOA (tri-n-oktilamin) nin ksilen çözeltileriyle laktik asidin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Türlerin arayüzeysel konsantrasyonları ve onların hız verileriyle bağlantılı bir çalışma yapılmıştır. Asit-amin komplekslerinin oluşması ve ayrışması için kendine özgü arayüzeysel reaksiyon hızları sağlanmış, hız denklemleri bulunmuştur. Deiyonize suyla, ileri ve geri aktivasyon enerjileri sırasıyla 43.6 ve 62.1 kJ/mol elde edilmiştir. Önerilen mekanizma gösterdi ki bulunan eşitliğe göre laktik asit ve TOA nin oluşması ve ayrışması 1:1 oranında ve hız kontrollüydü. İncelenen şartlar altında bu sıvı-sıvı reaktif ekstraksiyonu yöntemi başlıca asit-amin kompleks oluşumunun arayüzey yakınında ayrışması ve oluşması yoluyla yürütülmüştür. Sulu ortam ve difüzyon tabakasından dolayı dirençler karşılaştırmalı olarak küçüktür.

**A.J. Amass, B.J. Tighe, F. Schue (1998)** L- ve DL- laktik asit anhidrosülfitten polilaktik asit üretimi (sterokimyasal yönden) L- ve DL- laktik asit anhidrosülfite polimerizasyonu, başlatıcı olarak bütil lityum kullanılarak tetrahidrofuran içinde, oda sıcaklığında yürütülmüş. Elde edilen poliesterler boyut eleme kromatografisi ve  $^1\text{H}$  ile  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ile analiz edilmiş. Polimerizasyonun tamamında L- ve D- laktik asit birimlerinin serbest, rastgele dağılımıyla DL-monomerleri amorf polimer şeklinde oluşurken, L-monomerlerinin yüksek derecede kristalli izotaktik polilaktik asit oluşturmaya eğilimli olduğu görülmüş, yani D- ve L- laktik birimlerinin rastgele dağılımıyla amorf bir polimer olan DL-LAAS üretilirken L-LAAS yüksek derecede kristalli, saf izotaktik poli(L-laktik asit) oluşur. DL-polimer yapısı Bernoullian istatistikleri ile bulunmuştur. DL-

polimer yapısı ters dönmüştür. Diğer yandan L(veya DL)- LAAS ters dönmemiştir. Halka açılma polimerizasyonunda yapı korunmuştur. Bu polimerizasyon stereoselektif değildir.

**J. I. Partanen, P. M. Juusola (2002)** Laktik asidin 291.15 ve 298.15 °K de sulu tuz çözeltilerinde ayrışma sabiti stokiyometrisinin belirlenmesi çalışılmıştır. Laktik asidin termodinamik ayrışma sabiti ( $K_a$ ) ve çözeltilerindeki laktik asidin stokiyometrik (molalite derecesi) ayrışma sabiti  $K_m$  için denklemler belirlenmiş. Tuz yalnızca bu çalışmada düşünülen çözeltilerin iyonik şiddetini belirler ve  $K_m$  için eşitlikler Hückel tipinin tek iyon aktivasyon sabiti eşitliklerine bağlıdır. 298.15 °K de cam elektrot hücresindeki potansiyometrik titrasyonlarla ölçülen yeni veriler ve 291.15 °K de kinhidron elektrot hücreleri içeren Larsor ve Adell' den elde edilen literatür verileri NaCl ve KCl çözeltilerindeki laktat iyonlarının Hückel denklemleri için parametrelerinin tahmininde kullanılmış. Nims ve Smith tarafından 298.15 °K de ölçülen Harned hücre verileri sulu LiCl, BaCl<sub>2</sub> ve SrCl<sub>2</sub> çözeltilerindeki laktat iyonları için aktiflik parametrelerinin eldesinde kullanılmış. Martin ve Tartar tarafından 298.15 °K de ölçülen iletkenlik verileri, laktik asidin ayrışma sabitinin termodinamik değerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

**A. Södegard, M. Stold (2002)** Bu incelemede laktik asit temelli polimerlerin özellikleri ve bunların yapısal korelasyonu üzerinde çalışılmıştır. Polikondensasyon (PC), halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve diğer metodlarla (zincir uzama, aşılama(grafting)) hazırlanan laktik asit esaslı polimerler ve bu polimerlerde meydana gelen yapısal değişiklikler ile polimerlerin modifiye edilmesi tartışılmıştır. Polimerleşme tepkimesinden sonraki modifikasyon amaçlı işlemler (peroksit yumuşama-modifikasyonu, radyasyon yöntemi) yapısal değişikliklere neden olur. Termodinamik özellikler; çözünürlük, karışabilirlik ve mekanik özellikler incelenmiş. Ek olarak polimerlerin hidrolitik kararlılık, termal kararlılık, radyasyon bozunması ve biyobozunması incelenmiştir. Laktik asit esaslı polimerlerin birçok farklı uygulamalar için kullanışlı olduğu, çevresel sorunlar son 10 yıl boyunca artarak önemli bir hale geldiğinden ambalaj malzemesi olarak ve diğer birçok uygulamada laktik asit esaslı polimerlere başvurmak durumunun doğduğu belirtilmiştir. Literatür kaynaklarında laktik asidin polimerinin bahsedilen yapı, kararlılık, mekanik ve

termofiziksel özelliklerinden dolayı bu polimerden oluşacak materyallerin medikal uygulamalarda kullanımı vurgulanmıştır. Gerçekte laktik asit esaslı polimerlerin kimyasal olarak kararsız ve bazı hallerde kolaylıkla bozunması sebebiyle malzemenin performansının önceden tahmin edilemediğini belirtmişlerdir. Laktik asit esaslı polimerlerin arayüzeysel enerji özellikleri, mekanik kusurları (deformasyon, sertlik, sürtünme vb), proses özellikleri, optik özellikleri, kullanım ömrü (farklı çevrelerde, depolama süresi vb) gibi konularda yeterli bilginin mevcut olmadığını söylemişlerdir.

**Y. Teramoto, Y. Nishio (2003)** Selüloz diasetat-graft-poli(laktik asit)merler (Geniş halkalı bileşiklerden sentezi ve onların termal ve mekanik özellikleri) çalışılmıştır. Selüloz diasetat-graft-poli(laktik asit)merleri (CDA-g-PLAs) graft polimerizasyonunun farklı yollardan sentezi yapılmıştır: Laktik asidin kopolikondensasyonu; dimetil sülfoksitte L-Laktidin halka açılma kopolimerizasyonu ve ikinciye benzer bir kopolimerizasyon, açıkta, her biri CDA da artık hidroksil pozisyonlarında başlatılmış. Diferansiyel tarama kalorimetrisi bütün kopolimer üretimi için tek bir camsı geçiş sıcaklığı,  $T_g$ , göstermiş.  $T_g$ , 202 °C den 60 °C e hızla azalmış. PLA homopolimerinin  $T_g$  na bağlılığı molar laktik süstitüsyon (MS) artışıyla % 8 den % 67 ye PLA içeriğindedir. MS içeriği % 79 veya üzerinde ise (48-58 °C) arasında kopolimerler kristallenir. PLA içerişindeki artışla MS  $\geq 14$  olduğunda kopma uzunluğunda % 200 e ulaşılmıştır.

**J.S. Lee, H.K. Lee (2004)** Dialkil ftalat içinde laktik asit çözeltilsinin termodinamik parametreleri çalışılmıştır. Bu çalışmada polilaktik asit (PLA)/dialkil ftalat sistemleri incelenmiştir. PLA nın stereoizomerleri olan poli (DL-laktik asit) (PDLA) ve poli (L-laktik asit) (PLLA) ile dialkil ftalatın metilden heksile farklı alkil zincirlerine sahip olan bir çözücü kullanılmıştır. Bu maddelerin farklı karışımları hazırlanmış ve etkileşim parametresi değerleri ileri sıvı-sıvı faz ayırma sıcaklık eğrileri extrapolasyonu ile saptanmış. 2. virial katsayı ve dönme için z-ortalama yarıçapı çözücü ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nicel olarak incelendi. Deneysel olarak elde edilemeyen termodinamik parametreler Flory-Huggins teorisine dayalı hesaplandı. Sonuç olarak PLA/dialkil ftalat sistemleri değerlendirildi. Bunun

neticesinde etkileşme katsayılarının sıcaklıkla ve alkil gruplarının küçülmesi ile azaldığı saptanmıştır.

**M. Pyda, R.C. Bopp, B. Wunderlich (2004)** Poli (laktik asit) (PLA) in ısı kapasitesini incelemişlerdir. Poli (laktik asit) in ısı kapasitesi 5-600 °K sıcaklıkları arasında diferansiyel taramalı kalorimetri (dsc) ve adyabatik kalorimetri kullanılarak elde edilmiştir. Katı PLA ısı kapasitesi titreşimsel spektrumlarla incelendi. Sıcaklık 5-300 °K aralığındayken Tarasov denklemi hesaplamaları ve deneysel çalışmalarla bulunan sonuç  $\pm$  % 3 olarak uyumuştur. Sıvı PLA nın deneysel ısı kapasitesi  $c_p$  (sıvı)= (120,17 + 0,076 T) j/°Kmol şeklinde ifade edilir. Farklı gruplar taşıyan diğer polimerlerin katkıları kullanılarak ATHAS Data Bank ile veriler karşılaştırılmıştır. Amorf PLA nın camsı geçiş sıcaklığı ısı kapasitesindeki 43,80 j/°Kmol değerinde bir değişiklik 332,5 °K de gerçekleşir. Yarı kristalin PLA 418 ve 432 °K sıcaklıkları arasında füzyonun (erime, eritiş) değişebilir ısılarıyla endotermik erimeye sahiptir. % 100 kristalin PLA için füzyon ısı 480 °K sıcaklıkta (6,55±0,002) kj/mol olarak tahmin edilmektedir. Bu sonuçlar ile entalpi, entropi ve kristalin Gibbs fonksiyonu ve amorf PLA yapısı açıklanmıştır.

**F.V. Nostrum, G.W. Bos (2004)** Oligonun (laktik asit) hidrolitik bozunmasını çalışmışlardır (bir kinetik ve mekanik çalışma). Bu çalışma doğal zincir sonlanmalarının N-(2-hidroksipropil) (HPMAm) metakrilamit ile esterleşmiş monodispers oligo (laktik asit) ların bozunma mekanizması ve kinetiklerine güçlü etki yaptığını göstermiştir. Serbest hidroksil zincir sonlu oligomerler sulu tamponda (37 °C, pH= 7,2) yalancı 1. dereceden hız sabiti  $k_{bb}=2,7$  h<sup>-1</sup> ile bir backbitting mekanizmasıyla zincir sonu kırılması yoluyla bozunmuştur. Aynı şartlar altında  $k_r=0,022$  h<sup>-1</sup> ile rastgele zincir kırılması, hız sonlanma basamağını oluşturmuştur. Deneysel sonuçlarla uygunluğu iyi olan ve her bozunma ara ürünü için bu hız sabitleri kullanılarak teorik olarak zaman kararlı bozunma profili hesaplanmıştır. HPMAm nin oluşma hızı asetilat oligomerlerin zincir uzunluğundan bağımsızdır. Laktik asit birimlerinin çift sayılı hidroksil sonlu oligomerleri HPMAm oluşumunda tek sayılı birime sahip oligomerlerden daha hızlı HPMAm oluşumu sağlar. Yani tek sayılılarla sonlanan zincirler çift sayılılarla sonlanan zincirlere oranla daha çabuk bozulurlar bilgisine ulaşılmıştır.

**3. MATERYAL VE METOD****3.1. Materyal****3.1.1. Laktik Asit**

Cam şişe içinde 1 kg % 80 lik sıvı şeklinde alındı.

**3.1.2. Farklı Derişimlerde KCl çözeltileri**

KCl ün bazı derişimlerdeki bilinen öziletkenlik değerlerinden hücre sabitinin belirlenip, belirlediğimiz derişimlerdeki KCl çözeltilerinin iletkenliğini bulmak için kullanıldı.

**3.1.3. Farklı Derişimlerde Laktik Asit Çözeltileri**

Laktik asidin iletkenliğini ve  $K_a$  değerini ve derişime bağılı pH değerlerini bulmak için hazırlandı.

**3.1.4. Kondüktometre**

Elektrolit çözeltilerde direnç ölçümü için kullanıldı.

**3.1.5. pH-Metre**

$H^+$  iyonlarının derişiminin saptanması (pH ölçümü) için kullanıldı.

**3.1.6. Potansiyostat**

I – E eğrileri ölçümü için kullanıldı.

**3.1.7. Elektrotlar**

2 platin elektrot, yumuşak çelik elektrot (Karşı elektrot ve çalışma elektrodu olarak kullanıldı).

### 3.2. Metot

İletkenlik ölçümü yapmak için belirli derişimlerde çözeltiler hazırlandı ve iletkenlik hücrelerinde kondüktometre ile dirençleri ölçülerek iletkenlikleri hesaplandı. Ayrıca, platin elektrotlar ve yumuşak çelik elektrot kullanılarak yüzeyde oluşması olası olan polimerleşme olayı, I – E eğrileri yardımıyla incelendi.

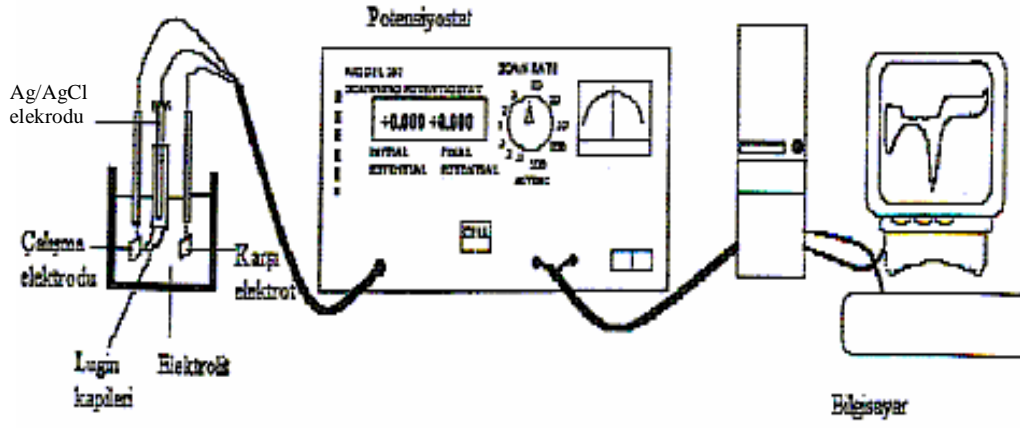
Bunun için KCl ün öziletkenliğinin bilindiği bazı derişimlerde (0,001 M; 0,01 M; 0.1 M) KCl çözeltileri ile, 20 ml lik beher kullanılarak, kondüktometri ile çözeltilerin direnci ölçülerek, hücre sabiti (K) bulundu.

Bulunan hücre sabiti ( $K=0,5744 \text{ cm}^{-1}$ ) kullanılarak KCl ün istediğimiz derişimlerdeki öziletkenlikleri hesaplandı. Bu öziletkenlikler kullanılarak KCl çözeltilerinin bu derişimlerdeki iletkenlikleri bulundu. Bulunan bu iletkenlik değerleri literatürde aynı derişimlerdeki KCl çözeltilerinin iletkenliği ile karşılaştırıldı. Sonuçların literatürdeki değerlere yakın olduğu, uyumlu olduğu saptandı.

Benzer metodla farklı derişimlerdeki laktik asit çözeltilerinin iletkenlikleri bulundu. Derişime bağlı iletkenlik değerleri kullanılarak Wilhem Ostwalld bağıntısı yoluyla çizilen grafikteki doğrunun, eğim ve kayma değerlerinden limit (sınır molar) iletkenlik bulundu ( $\Lambda^\circ = 404 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ) ve asidin iyonlaşma sabiti ( $K_a$ ) hesaplandı (bulunan  $K_a=1,36.10^{-4}$ ).

Bir sonraki aşamada 0,001 M; 0,003 M; 0,005 M; 0,01 M; 0,02 M derişimlerindeki laktik asit çözeltilerinin pH-metre ile pH ları (çizelge 4.1) bulundu.

Son aşamada 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (○); 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M LA (□); 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,05 M LA (●) ve 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M LA (Δ) çözeltilerinin -1,8 V ve + 1,8 V aralığında tarama yapılarak katodik ve anodik bölgelerde akım-potansiyel eğrileri elde edildi. CHI 604 A marka elektrokimyasal analizör ile üç elektrot metodu uygulandı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşı elektrot olarak da platin kullanıldı (Şekil 4.1). Aynı yöntemle benzer bir şekilde bulgular ve tartışma kısmında gösterildiği üzere hazırlanan çözeltilerle I-E ve SV grafikleri elde edildi (Şekil 4.1-Şekil 4.9).



Şekil 3.1. Tafel ve SV eğrilerinin alındığı deney düzeneği (Kardaş 2004)

**4. BULGULAR VE TARTIŞMA****4.1. İletkenlik****4.1.1. Hücre Sabitinin Bulunması**

KCl ün öziletkenliği bilinen bazı derişimlerdeki (0,001 M; 0,01 M; 0,1 M) çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin kondüktometre ile dirençleri ölçüldü. Ölçülen dirençler kullanılarak  $K = \kappa.R$  bağıntısı yardımıyla hücre sabiti belirlendi ( $K = 0,5744 \text{ cm}^{-1}$ ).

**4.1.2. İletkenlik Ölçümü ve Teorik Bilgiler**

Sabiti belirlenen hücre kullanılarak çalışma programında belirlenen derişimlerdeki dirençler, kondüktometre ile ölçülerek istenilen derişimlerdeki KCl çözeltilerinin öziletkenlikleri bulundu. Bu öziletkenlikler kullanılarak,  $\Lambda = \kappa.1000/C$  bağıntısı ile KCl çözeltilerinin iletkenlik değerleri hesaplandı. Bu iletkenlik değerlerinin literatürlerdeki çalışılan derişimlerdeki iletkenlik değerleriyle yaklaşık olarak aynı olduğu görüldü. Yapılan bu işlem yöntemin denetimi idi.

Daha sonra laktik asit çözeltileri için iletkenlik ölçümleri yapıldı. Hazırlanan 0,001 M; 0,002 M; 0,003 M; 0,004 M; 0,005 M; 0,01 M; 0,02 M çözeltilerinin kondüktometri ile dirençleri ölçüldü. Önceden saptanmış olan hücre sabiti kullanılarak çözeltilerin derişime bağılı olarak öziletkenlikleri ( $\kappa$ ) hesaplandı. Sonra bu değerler kullanılarak her bir derişimdeki laktik asit çözeltilerinin iletkenliği belirlendi. Derişime bağılı iletkenlik değerleri  $\Lambda C - 1/\Lambda$  eşelinde grafiğe geçirildi. Sapan değerler çıkarılarak elde edilen doğrudan, sınır molar iletkenlik  $\Lambda^0 = 404 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$  ve  $K_a$  hesaplandı (Literatür değeri:  $K_a=1,37.10^{-4}$  ; hesaplanan:  $K_a=1,36.10^{-4}$ ).

Çizilen  $\Lambda C - 1/\Lambda$  grafiğinden,  $\Lambda C = (22,222 / \Lambda) - 0,055$  bağıntısının, çalışılan koşullarda uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır.

İletkenlik ölçümlerinin yapıldığı çözeltilerin pH değerleri de ölçülmüş olup, ölçülen  $\Lambda$  değerlerine göre belirlenen  $\Lambda/\Lambda^0$  oranları, ölçülen pH değerleri ve Debye-Hückel limit yasasına göre hesaplanan ortalama aktiflik katsayısıyla ( $\gamma_{\pm}$ ) ve bu değerlerin karesi ( $\gamma_{\pm}^2$ ) çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bulunan bazı deneysel sonuçlar

C(mol/L)	$\Lambda/\Lambda^0$	pH	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^2$
$1.10^{-3}$	0,307	3,43	0,964	0,93
$3.10^{-3}$	0,191	3,20	0,939	0,88
$5.10^{-3}$	0,151	2,99	0,922	0,85
$10.10^{-3}$	0,112	2,89	0,891	0,79
$20.10^{-3}$	0,079	2,75	0,850	0,72

$$K = \frac{a^2}{1-a} g_m^2 c$$

$$(\log \gamma_{\pm} = -A Z_+ Z_- I^{1/2})$$

Deneysel olarak elde edilen  $\alpha$  ( $\Lambda/\Lambda^0$ ) değerlerinin toplam iletkenliği karşılaması nedeniyle, bu değerden;

$$K = \frac{a^2}{1-a} g_m^2 c \quad (4.1)$$

bağıntısından belirlenen  $\alpha$  değerleri çıkarılarak aradaki farkın dimerleşme ile ilişkilendirilmesi sağlanmış, ancak tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. 4.1 bağıntısından bulunan  $\alpha$  değerinin dimerleşmenin olmadığı koşulları temsil ettiği,  $\Lambda/\Lambda^0$  oranından bulunan  $\alpha$  (deneysel) değerinin ise gerçek koşulları temsil ettiği varsayılmıştır. Sonuçların tutarsızlığı ve burada bir dimerleşme derecesi ve sabitinin belirlenememesi üzerine, ölçülen  $\alpha$  (deneysel) değerinin deney koşullarına bağlı olarak değişken olabileceği düşünülerek olası  $\alpha$  değerleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Laktik asitin 25 °C ve 100 °C sıcaklıkları için literatürde verilen iyonlaşma sabitleri (sırası ile  $1,38.10^{-4}$  ve  $8,41.10^{-4}$ ) kullanılarak,

$$\ln K_2/K_1 = - \Delta H/R (1/T_2 - 1/T_1) \quad (4.2)$$

bağıntısı yardımıyla,  $\Delta H$  ın sıcaklıktan bağımsız olduğu düşünülerek değeri belirlenmiştir ( $\Delta H=22,31 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Elde edilen sabit  $\Delta H$  değeri yardımıyla değişik sıcaklıklardaki iyonlaşma denge sabitleri yardımıyla, 293-373 °K sıcaklık aralığında her derişim için  $\alpha$ , iyonlaşma dereceleri hesaplanmıştır. C:  $1 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha_1$ ),  $3 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha_2$ ),  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha_3$ ),  $10 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha_4$ ),  $20 \cdot 10^{-3}$  ( $\alpha_5$ ) olmak üzere belirlenen değerler çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bazı deneysel ve standart sonuçlar

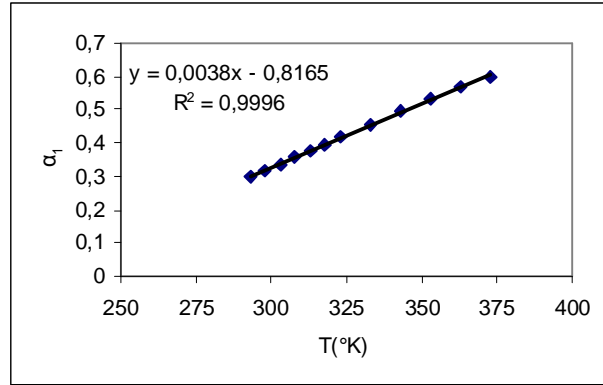
T(°K)	$K_a \cdot 10^4$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$
293	1,18	0,299	0,190	0,153	0,115	0,087
298	1,38	0,318	0,204	0,165	0,124	0,093
303	1,60	0,338	0,218	0,176	0,133	0,100
308	1,84	0,357	0,232	0,188	0,141	0,107
313	2,12	0,377	0,246	0,200	0,151	0,114
318	2,42	0,396	0,260	0,212	0,161	0,122
323	2,76	0,416	0,275	0,224	0,171	0,129
333	3,54	0,455	0,305	0,250	0,191	0,145
343	4,48	0,494	0,336	0,276	0,212	0,162
353	5,59	0,531	0,366	0,303	0,233	0,179
363	6,90	0,567	0,397	0,330	0,255	0,196
373	8,41	0,601	0,427	0,357	0,278	0,214

100 °C de  
 $K_a = 8,4 \cdot 10^{-4}$

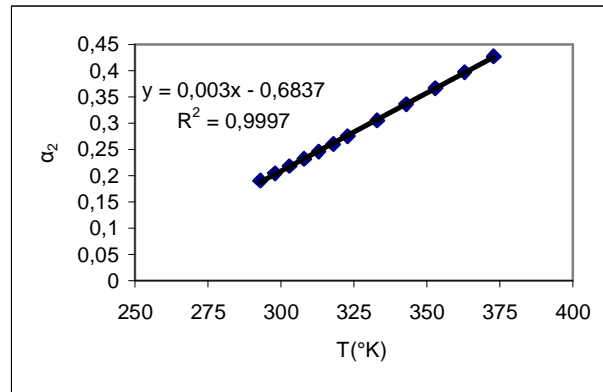
25 °C de  
 $K_a = 1,37 \cdot 10^{-4}$

$\Delta H = 22,31 \text{ kJ/mol}$

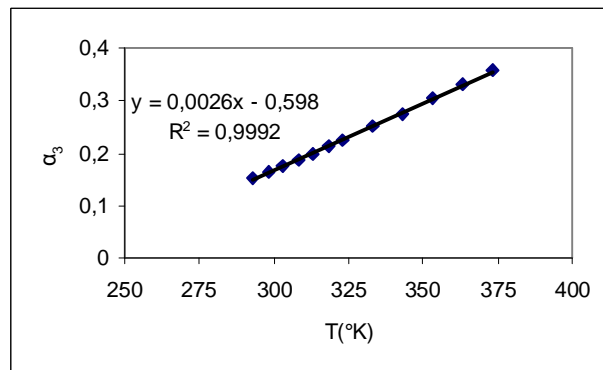
Çizelge 4.2 de verilen  $\alpha$  değerleri sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek şekil 4.1 den şekil 4.5 e kadar gösterilen eğriler elde edilmiştir. Gerek çizelge 4.2 den ve gerekse  $\alpha$ -T grafiklerinden görülebileceği gibi derişime bağımlılığı zaten bilinen  $\alpha$  değerleri sıcaklığa da son derece bağımlıdır. Deneysel çalışmalar sırasında sıcaklık denetimi yapılmadığı için elde edilen sonuçları da dimerleşme ile ilgili yeterli bilgiyi veremediği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sağlıklı olabilmesi için iletkenlik hücresinin termostat banyosunda tutulması gerektiği anlaşılmış olup, güvenilir sonuç ancak bu şekilde elde edilebilecektir.



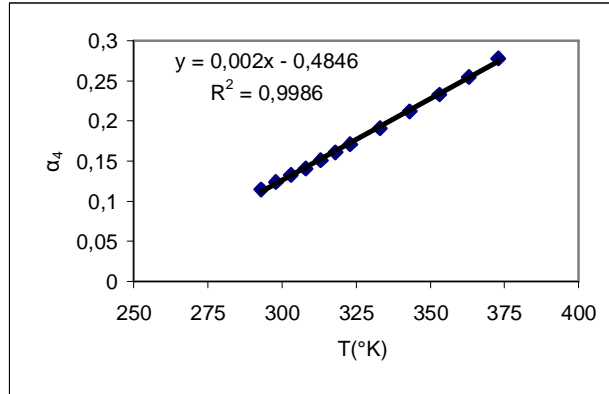
Şekil 4.1. Çizelge 4.2 deki sıcaklıklar ve iyonlaşma dereceleri ( $1.10^{-3}$  M derişimdeki) grafiği



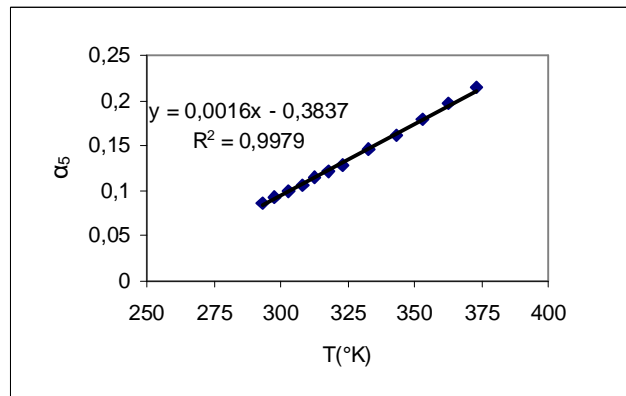
Şekil 4.2. Çizelge 4.2 deki sıcaklıklar ve iyonlaşma dereceleri ( $3.10^{-3}$  M derişimdeki) grafiği



Şekil 4.3. Çizelge 4.2 deki sıcaklıklar ve iyonlaşma dereceleri ( $5.10^{-3}$  M derişimdeki) grafiği



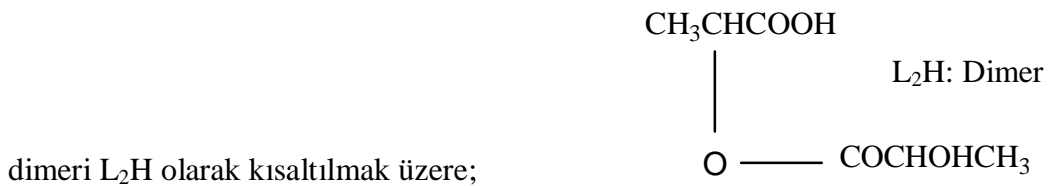
Şekil 4.4. Çizelge 4.2 deki sıcaklıklar ve iyonlaşma dereceleri ( $10 \cdot 10^{-3}$  M derişimdeki) grafiği



Şekil 4.5. Çizelge 4.2 deki sıcaklıklar ve iyonlaşma dereceleri ( $20 \cdot 10^{-3}$  M derişimdeki) grafiği

Ölçülen pH değerleri de benzer etkiler altında olduğundan bu sonuçlar da termodinamik verilerin hesaplanması için yeterli olmamıştır. Ancak, çalışmanın bundan sonraki aşamasına ışık tutmak amacıyla aşağıdaki yaklaşımın çözümlenmesi gerektiği anlaşılmaktadır:

Laktik asit ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ), LH ve Laktil laktil asit yani laktik asitin



LH ın iyonlaşma dengesi,



İyonlaşma derecesi  $\alpha$  ve iyonlaşma sabiti,

$$K_{LH} = \frac{a^2}{1-a} \cdot C \quad (4.4)$$

bağıntısı ile verilir. Ancak derişimi C olan LH ın  $\beta$  oranında dimerleştiği düşünülürse,



şeklinde yazılabilecek bir dimerleşme dengesi için dimerleşme sabiti,  $K_d$  için,

$$K_d = \frac{b^2}{2(1-b)} \cdot C \quad (4.6)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu durumda dimerleşmeyen LH ın derişimi  $C(1-\beta)$  olur ve 4.4 bağıntısı,

$$K_{LH} = \frac{a^2}{1-a} \cdot (1-\beta)C \quad (4.7)$$

şeklinde verilebilir.

Laktik asit dimerinin de iyonlaşması söz konusudur. Bunun için de;



dengesi yazılabilir. Dimerin iyonlaşma derecesi  $\gamma$  ise, dimerin iyonlaşma derecesi,

$$K_{L_2H} = \frac{g^2}{2(1-g)} \cdot b \cdot C \quad (4.9)$$

bağıntısı ile verilebilir.

Denel olarak elde edilen  $\Lambda/\Lambda^0$  değeri dimerleşmiş ve dimerleşmemiş LH iyonlarının iletkenlik oranı olmalıdır. Buna göre,

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^0} = a + g \quad (4.10)$$

yazılabilir. Çözeltinin ölçülen pH değeri de LH ve L<sub>2</sub>H in iyonlaşması ile oluşan H<sup>+</sup> iyonlarının toplamını temsil ettiğinden,

$$10^{-\text{pH}} = [\alpha(1-\beta) + \gamma \beta/2]C \quad (4.11)$$

eşitliği yazılabilmelidir. 4.4 bağıntısından 4.11 bağıntısı dahil, bağıntılarıyla ve deneysel  $\Lambda/\Lambda^0$  ile pH değerleri yardımıyla;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $K_d$ ,  $K_{L_2H}$  değerlerinin belirlenebilmesi olanaklıdır. Ancak, yukarıda değinildiği gibi deneysel sonuçların kuramsal beklentilerden farklılığı ve bunun deney koşulları ile ilişkili olması, bu hesaplamaların yapılmasını zorlaştırmaktadır. Bu hesaplar daha sonraki bir çalışma için çıkış noktası olacaktır.

Değişik sıcaklıklardaki iyonlaşma denge sabitlerinin belirlenmesinde, 25°C ve 100°C sıcaklıkları için literatürde verilen denge sabitleri esas alınarak, Gibbs-Helmholtz denkleminde yararlanılmış ve bu işlemleri yaparken  $\Delta H$  değerinin (iyonlaşma dengesine ait entalpi değişimi) sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılmıştır. Bu yolla elde edilen sonuçların ise, deneysel koşullar ile yeterince uyum göstermediğinin anlaşıldığı yukarıda vurgulandı. Yine aynı yaklaşımla,

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad (4.12)$$

bağıntısından yararlanarak entropi değişimi hesaplanmaya çalışıldı. Elde edilen sonuçlar  $\Delta S=f(T)$  değişimi olarak şekil 4.6 da gösterilmiştir. Şekil 4.6 da görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça entropi azalmaktadır. Çalışma koşullarında bu değişimi açıklamak olanaksızdır. Bu nedenle,  $\Delta H$  değişiminin sıcaklıktan bağımsız olduğunun düşünülmesi de sonucun bu şekilde oluşmasına neden olabileceği düşünülerek,  $\Delta G$ ,

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  termodinamik değerlerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmesine çalışılmıştır.

$$\Delta H = a+bT+cT^2 \quad (4.13)$$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.14)$$

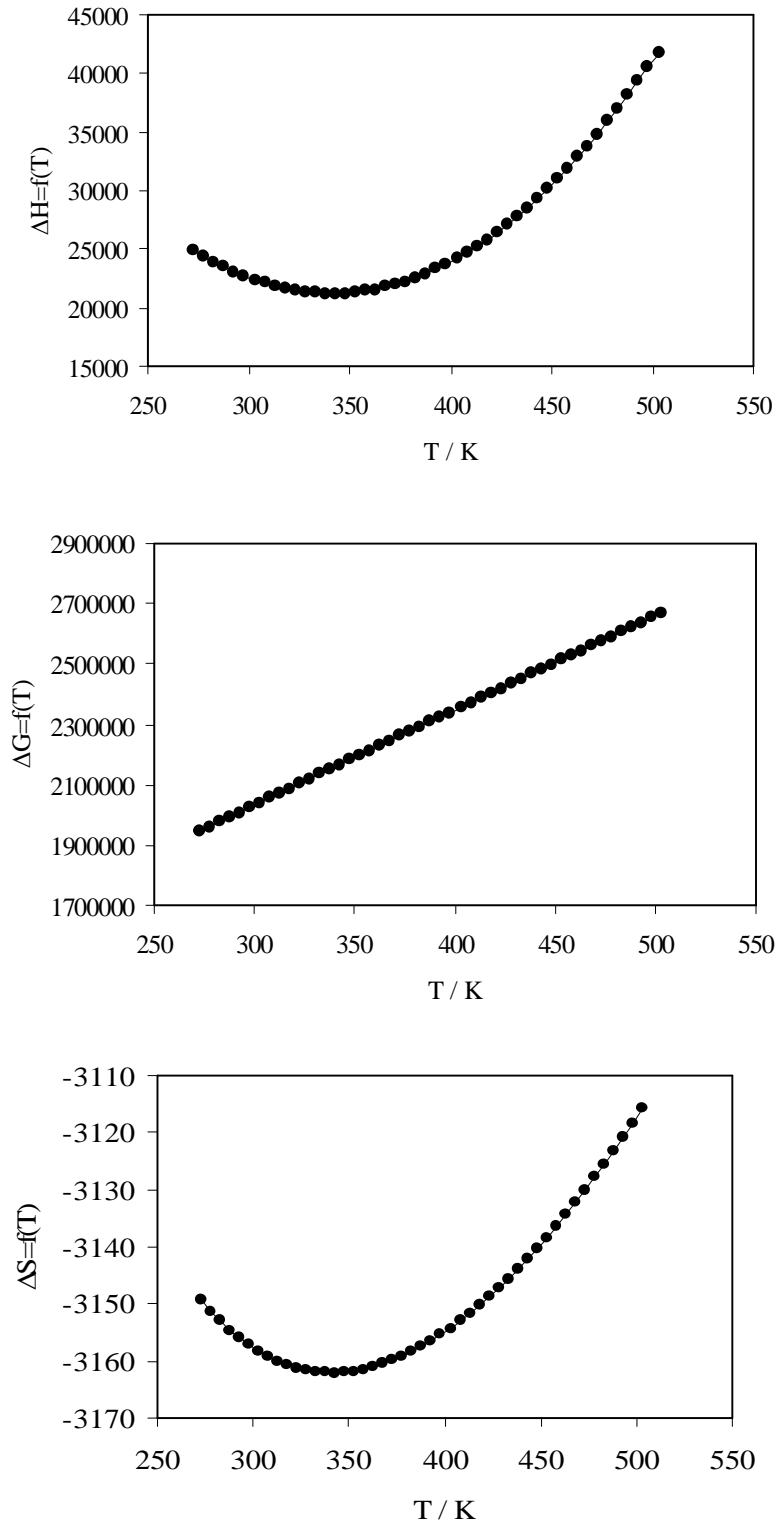
bağıntıları yardımıyla, 25°C ve 100°C sıcaklıkları için literatürde verilen iyonlaşma denge sabitleri temel alınarak, 20-30 °C sıcaklık aralığında ve 90-100 °C sıcaklık aralığında  $\Delta H$  ın sıcaklığa bağlı değişiminin ihmal edilebileceği yaklaşımdan hareketle,  $\Delta H=f(T)$  bağıntısı oluşturulmuştur. Bu bağıntı, 4.14 bağıntısı yardımıyla  $\Delta G^\circ=f(T)$  ye ve buradan da 4.12 bağıntısı ile  $\Delta S=f(T)$  bağıntıları oluşturularak aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$\Delta H^\circ(\text{J}) = 1,38.10^5 - 5,42.10^2 T + 0,793T^2 \quad (4.15)$$

$$\Delta G^\circ(\text{J}) = 1,174.10^6 + 5,42.10^2 T \ln T - 0,793T^2 \quad (4.16)$$

$$\Delta S^\circ(\text{JK}^{-1}) = 1,586T - 5,42.10^2 (1+\ln T) \quad (4.17)$$

Bu bağıntılara ait grafikler de sırası ile şekil 4.6 da sırası ile gösterilmiştir.



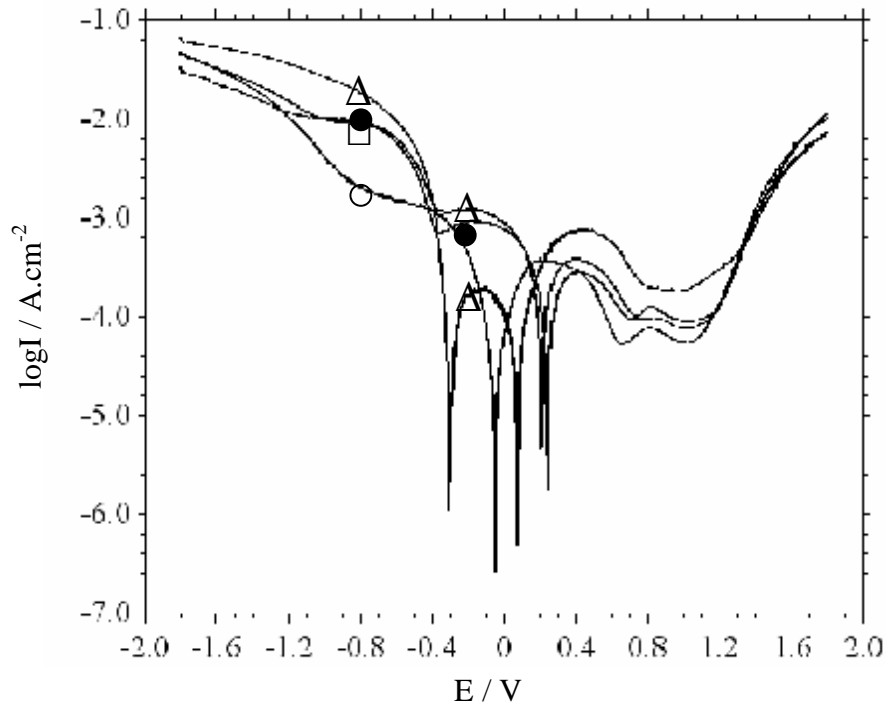
Şekil 4.6. Entalpi ( $\Delta H$ ), Serbest Entalpi ( $\Delta G$ ), Entropi ( $\Delta S$ ) ve Sıcaklık (T) grafikleri

Şekil 4.6 dan görüldüğü gibi  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri 342 °K (69 °C) sıcaklığa kadar azalmakta, daha sonra artmaya başlamaktadır. Bu durum, özellikle  $\Delta S$  nin 69 °C a kadar azalması, bu sıcaklığın altında moleküllerin iyonlaşmaya isteksiz ve dimerleşmeye yatkın olduğu şeklinde yorumlanmıştır. 69 °C nin üzerinde entropinin artması, sistemin düzensizliğe gitme eğiliminde olduğunu gösterir ve dimerleşme eğilimi daha zayıf olmalıdır. Oda sıcaklığında yapılan deneysel iletkenlik ölçümlerinden de, yeterince sağlıklı olmamakla birlikte, dimerleşme eğiliminin olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçların yeterince sağlıklı olmaması nedeniyle, konunun araştırmaya açık olduğu daha önce belirtilmişti. Daha önce belirtilen bu eğilimler ile 4.15, 4.16 ve 4.17 bağıntıları ile ifade edilen ve şekil 4.6 da gösterilen termodinamik ilişkilerin uyumlu olduğu görülmüştür.

## **4.2. Akım- Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi**

### **4.2.1. Tafel Eğrilerinin Değerlendirilmesi**

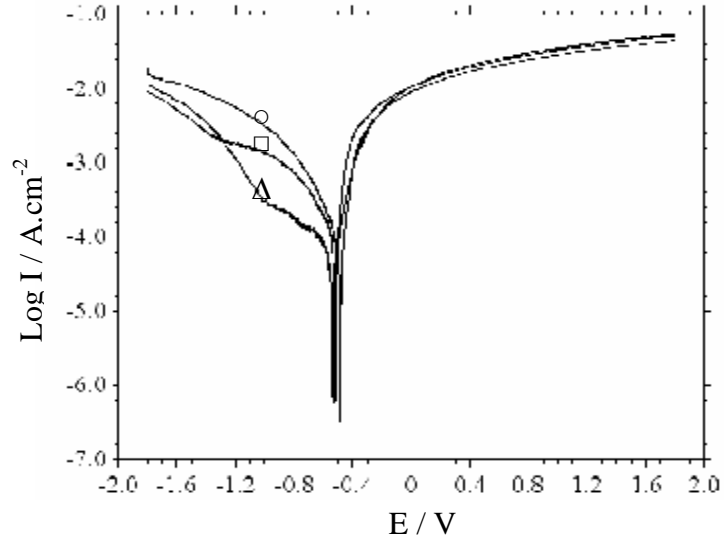
Bu aşamada 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0); 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M LA ( $\square$ ); 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,05 M LA ( $\bullet$ ) ve 0,1 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M LA ( $\Delta$ ) çözeltilerinin -1,8 V ve +1,8 V aralığında tarama yapılarak katodik ve anodik bölgelerde akım-potansiyel eğrileri, potansiyostat (CHI 604 A marka elektrokimyasal analizör) cihazı kullanılarak üç elektrot metodu ile alındı. Referans elektrot olarak Ag/ AgCl elektrot, karşı elektrot olarak da platin kullanıldı (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Platin elektrotun 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○); 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M LA (□); 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M LA (●) ve 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M LA (Δ) içeren ortamlarda elde edilen Tafel eğrileri

Görüldüğü gibi, LH derişimi yeterince artırılırsa Pt elektrot üzerinde iki farklı denge potansiyeli oluşmaktadır. Bu oluşum derişimin artması ile LH in L<sub>2</sub>H şeklinde dimerleşmesi ve her ikisinin ayrı ayrı dengeler oluşturduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

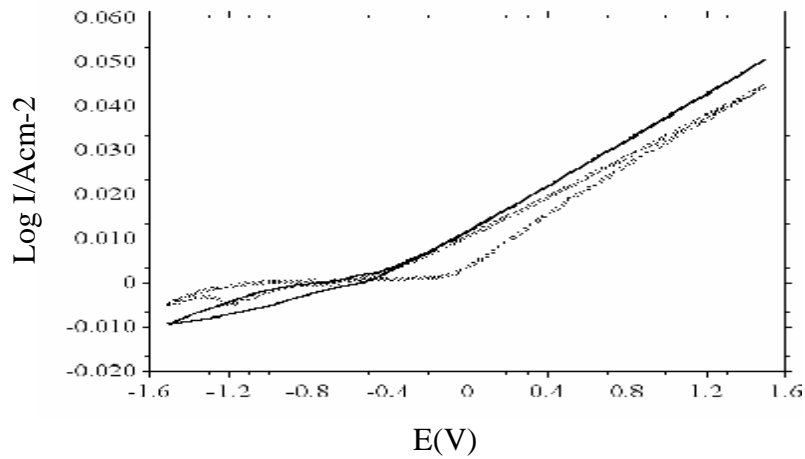
Aynı metodla şekil 4.8 de görüldüğü gibi yumuşak çeliğin 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○); 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M LA (□) ve 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M LA (Δ) çözeltilerinin aynı potansiyel aralığında Tafel eğrileri alındı. Şekil 4.8 e göre, yumuşak çelik üzerinde ancak katodik potansiyellerde adsorpsiyonun olduğu ve katodik akımı düşürdüğü anlaşılmaktadır. Bunun açıklaması, yüzeyde daha çok iyonlaşmamış formdaki LH ve/ya da L<sub>2</sub>H in adsorpsiyonunun olduğunu gösterir.



Şekil 4.8. Yumuşak çeliğin 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○); 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M LA (□) ve 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M LA (Δ) içeren ortamlarda elde edilen Tafel eğrileri (-1,8 V ve 1,8 V aralığında)

#### 4.2.1. Siklik Voltametri Eğrilerinin Değerlendirilmesi

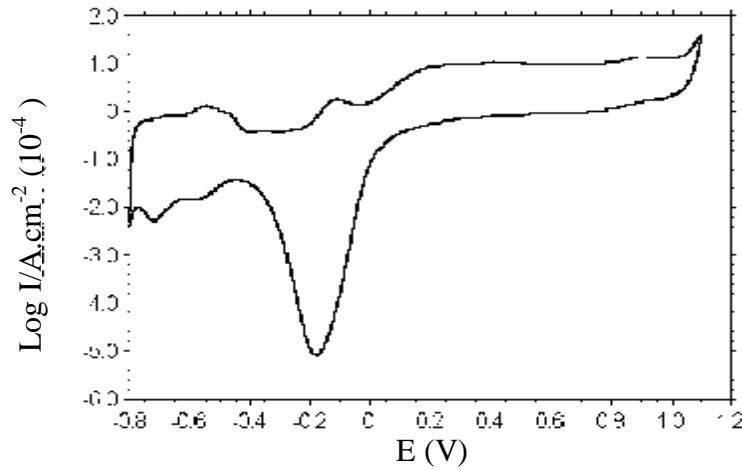
-1,5 V ve +1,5 V potansiyel aralığında tarama yapılarak Fe 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M LA (-) ve Fe 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde şekil 4.9 da siklik voltamogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Fe 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (○○○) ve Fe 0,1 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M LA (-) içinde elde edilen siklik voltamogramlar

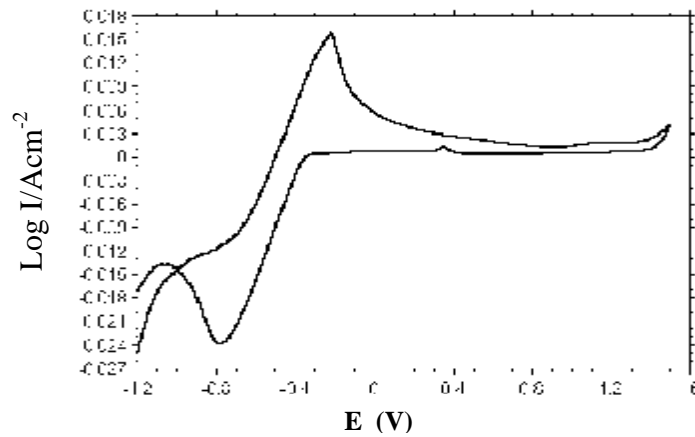
Şekil 4.9 bize anodik potansiyelerde çeliğin hızla çözündüğünü ve LA ve/ya da L<sub>2</sub>H in çözünmeyi hızlandırdığını göstermektedir.

Aynı metod kullanılarak 0,3 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin, Pt elektrotlarla -0,8 V ve +1,1 V potansiyel aralığında taranmasıyla siklik voltametri (SV) (cyclic voltametry (cv)) grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.10).



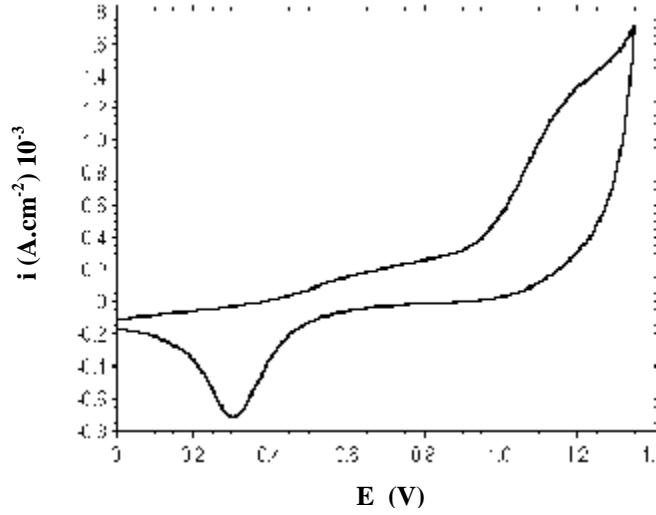
Şekil 4.10. 0,3 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin, Pt elektrotlarla -0,8 V ve +1,1 V potansiyel aralığında taranmasıyla SV si

Aynı metod kullanılarak 0,3 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 LA çözeltisinin, Pt elektrotlarla -1,2 V ve +1,5 V aralığında SV si alındı (Şekil 4.11).



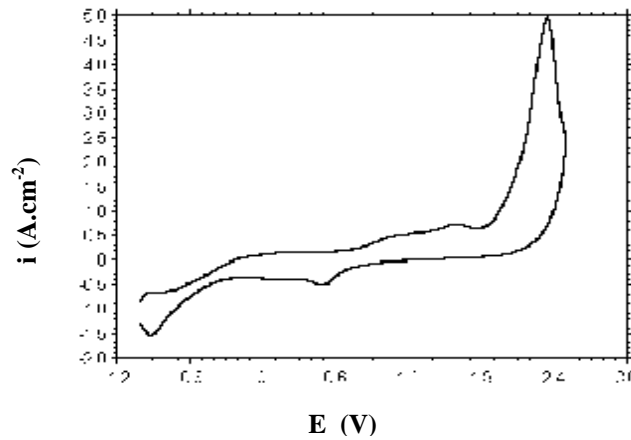
Şekil 4.11. 0,3 M 50 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 LA çözeltisinin, Pt elektrotlarla -1,2 V ve +1,5 V aralığında elde edilen SV si

Benzer bir çalışmada ise 0,3 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M LA çözeltisinin, Pt elektrotlarla 0 V ve 1,35 V aralığında SV si alınarak şekil 4.12 de gösterilmiştir.

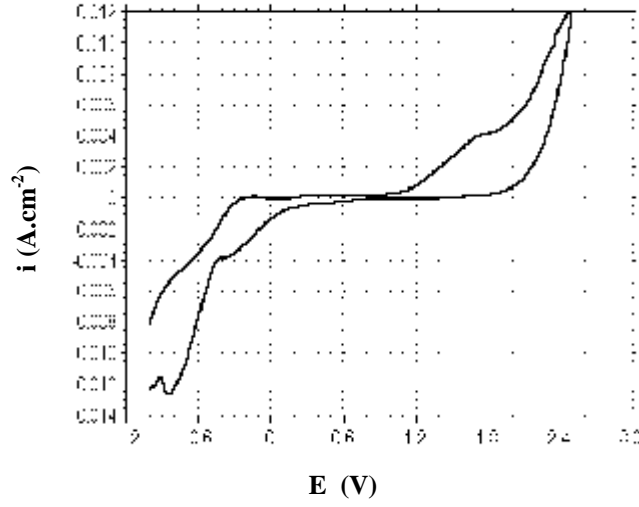


Şekil 4.12. 0,3 M 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M LA çözeltisinin, Pt elektrotlarla 0 V ve 1,35 V aralığında elde edilen SV si

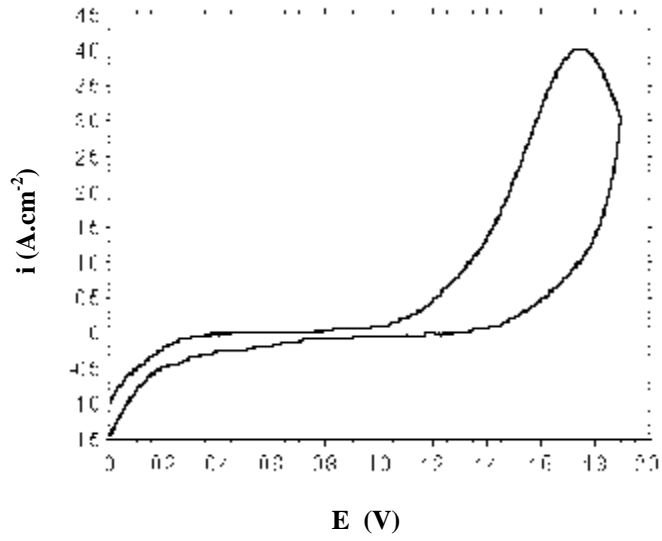
Son olarak da sadece asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ve lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) çözeltisinin (50 ml) ve aynı şekilde hazırlanan bu çözeltinin 0,1 M LA içeren örneğinin (50 ml), platin kullanılarak -1 V ve 2,5 V potansiyel aralığında SV si alındı (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Ayrıca asetonitril -  $\text{LiClO}_4$  + 0,1 M LA çözeltisi tekrar hazırlanarak 0 V ve 1,9 V aralığında yeniden SV si alınarak şekil 4.15 de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ve lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) çözeltisinin (50 ml) SV si (-1 V ve 2,5 V aralığında)



Şekil 4.14. 50 ml CH<sub>3</sub>CN + LiClO<sub>4</sub> + 0,1 M LA çözeltisinin SV si (-1 V ve 2,5 V aralığında)



Şekil 4.15. 50 ml CH<sub>3</sub>CN + LiClO<sub>4</sub> + 0,1 M LA çözeltisinin SV si (0 V ve 1,9 V aralığında)

Şekil 4.10 dan şekil 4.15 dahil verilen grafiklere göre, LA nın elektrokimyasal yoldan polimerleşmediği ve yüzeyde herhangi bir formda kapatıcı rol göstermediği anlaşılmaktadır.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada belirli derişimlerde laktik asit çözeltileri ile çalışıldı. İletkenlik ölçümleri yapıldı. Laktik asidin sınır molar iletkenliği ve  $K_a$  sı saptandı. pH ölçümleri, entropi ve serbest entalpi değişimi hesapları ile asidin dimerleşme olasılıkları yorumlandı. Belirli derişimlerde asit çözeltileri ile platin elektrotlar kullanılarak yüzeydeki polimerleşme I-E eğrileri yardımıyla incelendi. Laktik asidin çalışılan koşullarda elektrokimyasal yoldan polimerleşmesine ışık tutacak bir ipucu bulunamadı.

Sonuç olarak;

- Hücre sabiti (K):  $0,5744 \text{ cm}^{-1}$  bulunmuştur.
- Çalışılan koşullarda LA için, iletkenlik ile derişim arasında,  $\Delta C = (22,222 / \Lambda) - 0,055$  şeklinde bir bağıntının olduğu saptanmıştır.
- Laktik asidin sınır molar iletkenliği  $404 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.
- Laktik asidin ayrışma sabiti iletkenlik ölçümleri ile  $1,36 \cdot 10^{-4}$  olarak belirlenmiştir.
- Entropi hesaplarının sonucu dimerleşmenin olabileceğini göstermiştir.
- Akım-potansiyel eğrileri, yüksek derişimlerde dimerleşmenin olabileceği görüşünü desteklemiştir.
- Dönüşümlü voltamogramlar, LH ın çalışılan koşullarda elektrokimyasal yoldan polimerleşmediğini ortaya çıkarmıştır.
- Termodinamik verilerin, dimerleşme koşullarının ve olası elektrokimyasal polimerleşebilme koşullarının belirlenmesi amacıyla, özellikle sıcaklık ve derişim denetimli ayrıntılı deneysel verilerin gerektiği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- AMAS, A., TIGHE, B., SCHUE, F. 1998. Polymer 40 (1999) 5073-5078.
- BARD, A.J., FAULKNER, L.R. 1980. Electrochemical Methods, 705s.
- BEŞERGİL, B. 2003. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 470s.
- BÜYÜKKİLEÇİ, A.O. 2006. LA (+) Üretimi Projesi, İzmir İleri Teknoloji, İzmir.
- DEHRİ, İ. 1997. Genel Kimya. Ders Notu. ÇÜ, Balcalı-Adana, (Yayınlanmamış).
- ERBİL, M. 1984. Korozyon 1-2, Segem, Ankara, 248s, 148s.
- ERBİL, M. 2004. Fizikokimya ve Elektrokimya. Ders Notu. ÇÜ, Balcalı-Adana (Yayınlanmamış ).
- FESSENDEN, R. J. , FESSENDEN. J.S. 2001. Organik Kimya, Güneş Kitabevi, Ankara, 1227s.
- JUANG, R., HUANG,R. 1997. Journal of Membran Science 129 (1997) 185- 196.
- LEE, J., KWANG LEE, H. 2004, Polymer 45, (2004) 4491- 4498.
- KARDAŞ, G. 2004. Elektrokimyasal Metotlar. Ders Notu . ÇÜ, Balcalı- Adana, (Yayınlanmamış).
- NOSTRUM, V., BOS, G. 2004, Polymer 45 (2004) 6779-6787.
- PARTANEN, J., JUUSOLA, P.2003, Fluid Phase Equilibra 204 (2003) 245-266s.
- PAYDA, M., BOPP, R. 2004, Chem. Termodynamics 36 (2004) 731- 742.
- PETRUCCI, R., HARWOOD, W., HERİNG, G. 1995. Genel Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 1160s.
- SAÇAK, M. 2002. Polimer Kimyası, Gazi Yayıncılık, Ankara, 482s.
- SARIKAYA, Y. 1997. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1160s.
- SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, J. 1996. Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 497s.
- SKOOG, D., NİEMAN, T., HOLLER, J. 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, 850s.
- SÖDEGARD, A., STOLT, M. 2002, Prog. Polym. Sci. 27(2002) 1123-1163s.
- HARSA, Ş. 2001, L(+) Laktik Asidinin Saflaştırılması Projesi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- VİKİPEDİ, Özgür Ansiklopedi (İnternet-Google-Laktik Asit).
- YALÇIN, H. 1999. Elektrokimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 177s.
- YAZICI, B. 2004. Su Kimyası. Kimyasal Denge. Asitler ve Bazlar. Ders Notu. ÇÜ, Balcalı-Adana, (Yayınlanmamış).

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Adana' da doğdu. İlkolu Toros İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu Beş Ocak Ortaokulu'nda, liseyi Motor Teknik Lisesi'nde Adana' da okudu. Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünü 1996 da kazandı, bir yıl ingilizce hazırlık okudu. Kimya eğitimi sırasında üniversitenin türk sanat müziği korosunda koristlik yaparken koro şefi olan hocası Şükrü BİRBAŞ'tan makam ve usül dersleri aldı. Bu sırada üniversitede ud hocası olan bestekar İsmail DEMİRKIRAN'dan ud icra etmesini öğrendi. Kimya bölümünü 2001 de tamamladı. 2001-2002 yılında askerliğini Erzurum'da yaptı. 2002 yılında yine Çukurova Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine başladı.