



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK – MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

FİZİKO KİMYA LABORATUVARI
DENEY FÖYÜ
KİM 231

Sorumlu Öğretim Üyeleri

Yard.Doç.Dr. Nezihe AZCAN

Yard.Doç.Dr. Funda ATEŞ

Föyü Hazırlayan Araştırma Görevlileri

Evren ARIÖZ

Elif ÖDEŞ

Sema AKYALÇIN

Elif DEMİREL

2008-Ocak

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
FİZİKSEL KİMYA LABORATUVARINDA UYGULANACAK KURALLAR	i
Güvenlik Kuralları	i
Genel Kurallar	iii
Rapor Yazım Kuralları ve Biçimi	iii
Rapor Biçimi	iv
1. İKİLİ KARIŞIMLARIN KAYNAMA NOKTASI DİYAGRAMI	1
2. GERÇEK GAZLARIN KRİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	10
3. KALORİMETRİK BOMBA İLE YANMA ENTALPİSİNİN BELİRLENMESİ	17
4. SIVILARIN MOLEKÜL AĞIRLIĞININ BELİRLENMESİ	24
5. DAĞILIM DENGESİ	29
6. ELEKTROGRAVİMETRİK BAKIR TAYİNİ	37
7. İDEAL KARIŞIMLARIN BUHAR BASINÇLARI	43
8. DÜŞEN KÜRE VİSKOZİMETRESİ YÖNTEMİ İLE VİSKOZİTE ÖLÇÜMÜ	49
9. BUHARLAŞMA DENGESİ	56
10. DONMA NOKTASI ALÇALMASI	61
11. SAF SIVILARIN YÜZEY GERİLİMİNİN KABARCİK BASINCI YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ	69
12. ZAYIF VE KUVVETLİ ELEKTROLİTLERİN İLETKENLİĞİ	75

FİZİKSEL KİMYA LABORATUVARINDA UYGULANACAK KURALLAR

Güvenlik Kuralları

1. Laboratuvarda çalışılırken uzun beyaz önlük giyilmesi ve laboratuvar boyunca önünün ilikli tutulması zorunludur.
2. Laboratuvarda rahat ve düz ayakkabı giyilmesi ve özellikle açık ayakkabı giyilmemesi gerekmektedir.
3. Çalışmanın niteliğine göre gerektiğinde eldiven ve koruyucu gözlük kullanılmalıdır.
4. Laboratuvar dışına laboratuvarda kullanılan önlük, eldiven, vb. ile çıkılması yasaktır.
5. Laboratuvarda sigara içilmesi kesinlikle yasaktır.
6. Laboratuvarda yemek, içmek ve gıda malzemelerini bulundurmamak, laboratuvar ekipmanlarını bu amaçla kullanmak yasaktır.
7. Çalışma esnasında saçlar uzun ise mutlaka toplanmalıdır.
8. Yangın söndürme tüplerinin, yangın battaniyelerinin, göz yıkama duşlarının ve ilk yardım malzemelerini bulunduğu yerler bilinmelidir.
9. Laboratuvarda çatlak ve kırık cam eşyalar kullanılmamalıdır.
10. Laboratuvarda çalışılırken ağız yoluyla sıvı çekilmemelidir.
11. Laboratuvarda bulunan hiç bir kimyasal madde koklanmamalı veya tadılmamalıdır.
12. Deri yoluyla hastalıkların bulaşma riskinden dolayı laboratuvar ortamında çalışılırken açık yaralar mutlaka yara bandı ile kapatılmalıdır.
13. Tüm yaralanmalardan (kesik ve yanık) laboratuvar sorumlusu haberdar edilmelidir.
14. Laboratuvarda başkalarının da çalıştığı düşünülerek gürültü yapılmamalıdır. Asla şaka yapılmamalıdır.
15. Cam malzemeler temiz bırakılmalı ve bankolar temiz bir bez veya havlu kağıt ile silinmelidir.
16. Herhangi bir asit seyreltileceği zaman asit su içine yavaşça ve

karıştırılarak eklenmeli, asit üzerine su eklenmemelidir.

17. Katı haldeki maddeler şişelerden daima temiz bir spatül veya kaşıkla alınmalıdır. Aynı kaşık temizlenmeden başka bir madde içine sokulmamalıdır. Şişe kapakları hiçbir zaman alt tarafları ile masa üzerine konulmamalıdır. Aksi takdirde, kapak yabancı maddelerle kirleneceği için tekrar şişeye yerleştirilince bu yabancı maddeler şişe içindeki saf madde veya çözelti ile temas edip, onu bozabilir
18. Çözelti konulan şişelerin etiketlenmesi gerek görünüş ve gerekse yanlışlıklara meydan verilmemesi için gereklidir. Kağıt etiket kullanılıyorsa yazıların ıslanınca akmayan kalemle yazılmalıdır. Direkt cam üzerine yapılacak işaretlemeler cam kalemi kullanılmalıdır.
19. Organik çözücüler lavaboya dökülmemelidir.
20. Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit gibi asitlerle bromür, hidrojen sülfür, hidrojen siyanür, klorür gibi zehirli gazlar içeren maddeler ile çeker ocakta çalışılmalıdır.
21. Civa herhangi bir şekilde dökülürse vakum kaynağı ya da köpük tipi sentetik süngerlerle toplanmalıdır. Eğer toplanmayacak kadar eser miktarda ise üzerine toz kükürt serpilmeli ve bu yolla sülfür haline getirilerek zararsız hale sokulmalıdır.
22. Termometre kırıklarının civalı kısımları ya da civa artıkları asla çöpe ya da lavaboya atılmamalı, toprağa gömülmelidir
23. Kimyasallar taşınırken iki el kullanılmalı, bir el kapaktan sıkıca tutarken, diğeri ile şişenin altından kavranmalıdır. Desikatör taşınırken mutlaka kapak ve ana kısım birlikte tutulmalıdır. Desikatör kapakları ara sıra vazelin ile yağlanmalıdır.
24. Laboratuvar kapıları güvenlik açısından her zaman kapalı tutulmalıdır.
25. Her türlü deney ve analiz hafta içi mesai saatleri içinde yapılmak üzere planlanmalıdır.
26. Hafta içi mesai saatleri dışında, hafta sonu tek başına ve laboratuvar sorumlu personeli olmadan çalışılması yasaktır.
27. Laboratuvar saatinde laboratuvarda çalışma grubuna dahil olmayan kimsenin bulunmaması gerekmektedir.

Genel Kurallar

1. Öğrenciler yapacakları deneyin sınavına girmeden önce deneyle ilgili kuramsal temelleri bilmek zorundadır.
2. Laboratuvardaki öğretim elemanı tarafından deney gruba tanıtılır ve bir önceki deney raporları teslim alınır.
3. Yapılacak deneylerle ilgili yazılı sınav yapılır.
4. Deney raporları grup halinde ve elle hazırlanacaktır.
5. Deney raporları rapor hazırlama düzenine göre hazırlanacaktır.
6. Her rapora ham verilerin birer kopyası eklenmelidir.
7. Raporu zamanında teslim etmeyen öğrencilerin, rapor değerlendirme notu sıfırdır.
8. Öğrenciler belirlenen deneyin tamamını yapmak zorundadırlar.
9. Doktor raporu getirilmesi şartı ile en fazla 1 deney telafi haftasında yapılabilir.

Rapor Yazım Kuralları ve Biçimi

1. Raporlar grup olarak hazırlanacaktır.
2. Raporlar el yazısı ile yazılmalıdır.
3. Her rapor kendi içinde
 - a) istenen formata uygunluğu
 - b) verilerin değerlendirilmesi ve sonuçlar
 - c) istatistiksel ve grafiksel değerlendirmekriteri göz önüne alınarak değerlendirilecektir.
4. Raporlar deney yapılış tarihinden itibaren bir hafta içinde deney sorumlusuna teslim edilecek. Geciken raporlar **kesinlikle** kabul edilmeyecek ve değerlendirmeye alınmayacaktır.
5. Her rapor “İçindekiler” bölümü ve sayfa numarası içerecektir.
6. Her rapora ham verilerin birer kopyası eklenecektir.
7. Hazırlanan raporların deneyi yapan diğer gruplardan kopya edilmesi veya kaynakların bilgisayar ortamının vermiş olduğu imkânların (kitap

sayfalarının taratılıp sunulması vb.) kullanılması ile sunulması öğretim elemanları tarafından dikkatlice değerlendirilecektir.

Rapor Biçimi

Rapor biçimi, üstten 3 cm, soldan 2,5 cm, sağdan 2 cm ve alttan 2 cm biçiminde sayfa numaralarını içerecek şekilde hazırlanacaktır. Her rapor aşağıdaki bölümleri içerecektir.

Kapak sayfası:

Deneyin adı, numarası, raporu hazırlayan grup üyelerinin isim ve numaraları, deneysen sorumlu öğretim üyesi ve tarih içerecektir.

1. Deneysel Çalışma İle İlgili Teorik Bilgi:

Bu bölümde deneyin teorisi ile ilgili bilgilere yer verilecektir. Raporu birden fazla kaynaktan yararlanmaya özen gösterilecek ve yararlanılan kaynaklar mutlaka metin içinde belirtilecektir.

2. Deneysel Çalışma:

Amaç, kullanılan malzemeler ve deneyin yapılışını kapsayacaktır.

2.1. Deneyin Amacı/Amaçları:

Deneyin amacı veya amaçları özetlenecektir.

2.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler:

Deneyde kullanılan cam malzeme, kimyasal madde, analitik cihaz vb. belirtilecektir.

2.1. Deneyin Yapılışı:

Laboratuvar kılavuzunda verilen yönteme göre kendi cümleleriniz ve kullanılan değerler göz önüne alınarak yazılacaktır.

3. Sonuçlar:

Bu b3l3m t3m deney verileri, verilerin değerlendirilmesi, sonuçlar, grafikler, tablolar ve istatistiksel değerlendirmeyi içerecektir.

4. Hesaplama:

Deney verileri kullanılarak sonuçların hesaplanması aşamasında kullanılacak t3m hesaplama y3ntemlerini ve hesaplamaları içerecektir.

5. Tartışma:

Sonuçlar ve hesaplamalar b3l3m3nde sunulan deneysel sonuçların yorumlarını varsa literat3rde belirtilen standart değerlerle karşılaştırmasını içerecektir.

6. Kaynaklar:

Deneysel kısmın teorisi için kullanılan kaynaklar bu b3l3mde verilecektir. Kaynak yazımını tez yazım kuralına g3re yazılacaktır.

1. İKİLİ KARIŞIMLARIN KAYNAMA NOKTASI DİYAGRAMI

1.1. İlgili Kavramlar

Distilasyonun temel kavramları, denge diyagramları, kimyasal potansiyel, aktiflik katsayısı, Raoult kanunu, Henry kanunu, azeotropik karışımlar, Gibb's-Duhem eşitliği

1.2. Deneyin Prensibi

Kaynama noktası diyagramı, sabit basınçta ikili bir karışımın kaynama noktalarını buhar/sıvı dengesinin bir fonksiyonu olarak gösterir. Metanol ve kloroformdan oluşan farklı oranlarda hazırlanmış karışımların kaynama noktaları ölçülür. Refraktometre ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak sıvı fazın bileşimi belirlenir.

1.3. Amaç

1. Saf bileşenlerin ve kompozisyonu belli 10 farklı karışımın kırılma indisinin belirlenmesi.
2. Metanol ve kloroform karışımının kaynama noktası diyagramının çizilmesi.

1.4. Cihazlar

Spor ayak, $h=750$ m

Kelepçe

Dik açılı kelepçe

Büret kelepçesi, yuvarlak

Daldırılmalı termostat, 100°C , 1500 W

Daldırılmalı termostat için aksesuar seti

Termostat için su banyosu, 6 L

Abbe rafrekrometre
Dijital sıcaklık panosu
Sıcaklık ölçer, daldırmalı tip PT100
Ceketli ısıtıcı, 100 mL
Güç regülatörü
Dibi yuvarlak balon, 100 mL, iki boyunlu, şilif no: 19/26
Geri soğutucu, şilif no: 19/26
Kolon başlığı, şilif no: 19/26
Cam kapak, şilif no: 19/26
Kelepçe
Teflon halka, 3 adet
Termometre yuvası, 1 adet
Kauçuk hortum, $d_i=6$ mm
Su hortumu kelepçesi, 8 ve 12 mm çapında
Büret, 50 mL, yandan vanalı/musluklu
Erlen, 100 mL, dar boyunlu
Kauçuk tıpa, 24/30 mm
Cam beher, 100 mL
Pastör pipet, 25 adet
Kauçuk başlık, 10 adet
Huni, $d_o=55$ mm
Kaynama taşı, 200 g
Pompa
Cam kalemi, suya dayanıklı
Metanol, 500 mL
Kloroform, 500 mL
Sıvı parafin, 250 mL

1.5. Teorik Bilgi

Kaynama noktası diyagramları, verilen basınçta buhar fazının yoğunlaşmasıyla oluşan sıvı fazın bileşimini kaynama noktasının fonksiyonu olarak gösterir. Bu gibi veriler fraksiyonlu distilasyonda kolon tasarlanması için gereklidir. İdeal çözeltiler için i bileşenin kimyasal potansiyeli (μ), (1.1) eşitliği ile belirlenir.

$$\mu_i = \mu_i^{\theta} + RT \ln x_i \quad (1.1)$$

μ_i = i bileşenin kimyasal potansiyeli

μ_i^{θ} = i bileşenin standart potansiyeli

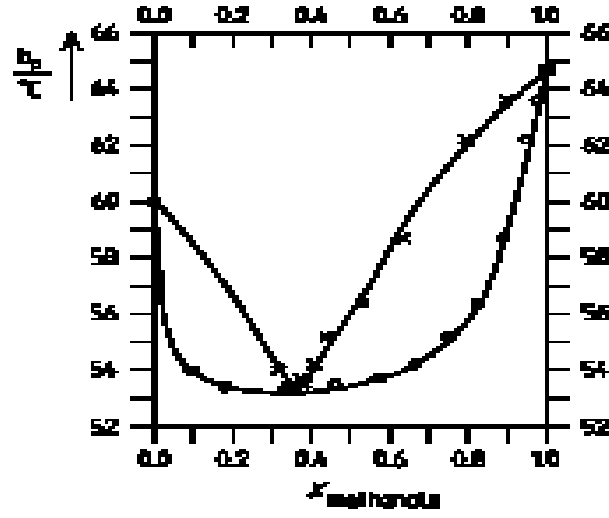
R = ideal gaz sabiti

x_i = i bileşenin mol kesri

i bileşenin miktarı aşağıdaki eşitlikten türetilir.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^l n_j} \quad (1.2)$$

n_i = i bileşenin mol miktarı



Şekil 1.1. Metanol/kloroform karışımının kaynama noktası diyagramı

Hazırlanan karışımlardaki i bileşeninin miktarı aşağıdaki eşitlikten türetilmiştir.

$$n_i = \frac{V_i \cdot \rho_i}{M_i} \quad (1.3)$$

V_i = i bileşeninin hacmi

M_i = i bileşeninin molekül kütlesi

ρ_i = i bileşeninin yoğunluğu

Gerçek karışımların davranışı sadece madde miktarı ile belirlenemez. Madde miktarı, aktiflik katsayısı (f_i) adı verilen düzeltme faktörü ile çarpılmalıdır. Bu, gerçek karışımların ideal karışımlardan sapmasını göstermektedir. i bileşeni için aşağıdaki ilişki belirlenmiştir:

$$a_i = x_i f_i \quad (1.4)$$

a_i = i bileşeninin aktifliği

Gerçek karışımların kimyasal potansiyeli (1.5) eşitliği ile ifade edilir:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\theta + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^\theta + RT \ln x_i + RT \ln f_i\end{aligned}\quad (1.5)$$

$RT \ln f_i$ terimi, ideal karışımlar ile karşılaştırıldıklarında gerçek karışımların kimyasal potansiyelindeki değişikliği ifade eder. Gibb's enerjisinin ilave bileşenidir ve μ_i^E fazla serbest entalpi ile belirtilir.

$$\mu_i^E = RT \ln f_i \quad (1.6)$$

Aktiflik katsayısı, sıvı-buhar dengeleri ölçülerek belirlenebilir. Raoult kanunu ve Dalton kanunlarının birleşiminden aktiflik katsayısı hesaplanabilir.

$$f_i = \frac{x_i'' p}{x_i' p_{oi}} \quad (1.7)$$

x_i' = sıvı fazındaki i bileşeninin mol kesri

x_i'' = buhar fazındaki i bileşeninin mol kesri

p = sıvı üzerindeki toplam basınç

p_{oi} = saf bileşenlerin buhar basınçları

Saf bileşenlerin buhar basınçları (p_{oi}) sıcaklığa bağlı olarak Antoine eşitliği ile hPa cinsinden hesaplanabilir.

$$\log p_{oi} = A - \frac{B}{9 + C} \quad (1.8)$$

A, B ve C sabitleri Çizelge 1.1'de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Antoine sabitleri

Sabitler	Kloroform	Metanol
A	7.07959	8.20591
B	1170.966	1582.271
C	226.232	39.726

İdeal bir karışımda, ayırma faktörü (α) ayırma işlemi için denge konsantrasyonlarındaki farkın ölçüsüdür.

$$\alpha_{\text{ideal}} = \frac{p_{o1}}{p_{o2}} = \frac{p_1 f_1 x_1'}{p_2 f_2 x_2'} \quad (1.9)$$

$$f_1 = f_2 = 1$$

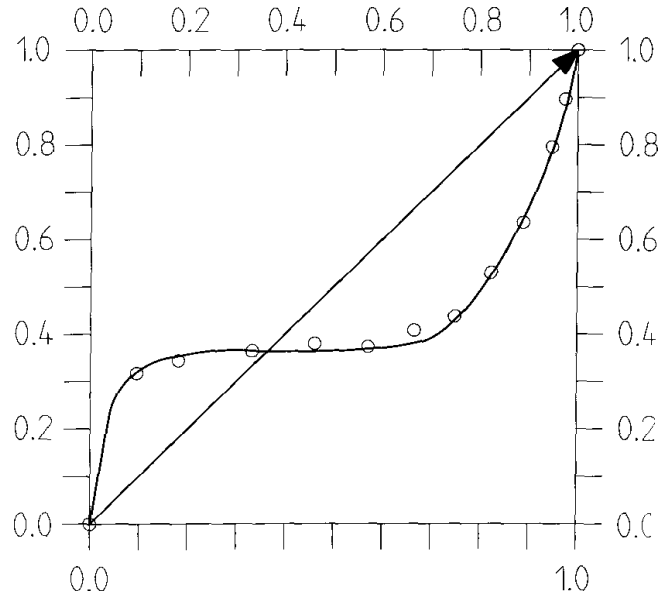
Gerçek karışımlar için ($f \neq 1$), aşağıdaki eşitlik geçerlidir:

$$\alpha_{\text{gerçek}} = \alpha_{\text{ideal}} \frac{f_2}{f_1} \quad (1.10)$$

Metanol/kloroform karışımlarının distilasyon özellikleri için deneysel olarak belirlenen değerler Şekil 1.4'de T-x koordinatı boyunca verilmiştir. Metanol konsantrasyonunun $x=0,35-0,36$ olduğu durumda sistem azeotrop oluşturur. Bu noktada sıvı fazın bileşimi ve buhar fazın bileşimleri aynıdır. Sıvı fazdaki bileşen konsantrasyonu buhar fazına karşı grafiğe geçirilirse, azeotrop durumu daha açık belirlenebilir (Şekil 1.2). Bu noktaların oluşturduğu eğri ile köşegenin kesişme noktası azeotrop bileşimini verir.

Çizelge 1.2. Veriler

	Metanol	Kloroform
bp	64.7°C	61.7°C
ρ_4^{20}	0.7914 g.cm ⁻³	1.4832 g.cm ⁻³
n_D^{20}	1.3288	1.4459
M	32.04 g.mol ⁻¹	119.38 g.mol ⁻¹



Şekil 1.2. Metanol/kloroform sistemi için x_1/x_2 diyagramı

1.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 1.3. Deney düzeneği

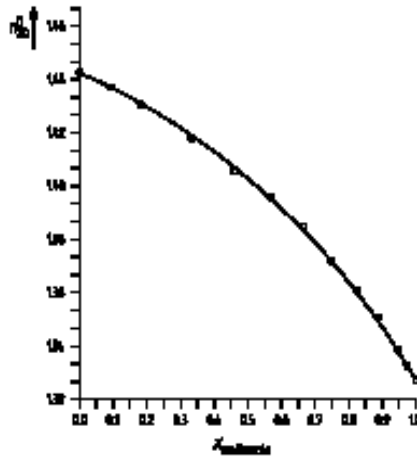
Deney düzeneği Şekil 1.3.'e göre kurulur. Bu deney için 11 farklı konsantrasyonda metanol-kloroform karışımı hazırlanır. Sıvı karışımları, belirli miktarlarda metanol ve kloroformdan alınarak hazırlanır. Hazırlanan karışımlar erlene konularak numaralandırılır ve her biri tıpa ile kapatılır.

Çizelge 1.3. Metanol/kloroform karışımları

Karışım	Metanol (mL)	Kloroform (mL)
1	2.5	47.5
2	5	45
3	10	40
4	15	35
5	20	30
6	25	25
7	30	20
8	35	15
9	40	10
10	45	5
11	47.5	2.5

Refraktometrenin sıcaklığı, sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılarak 20°C'ye (hortumlar kelepçeler ile sabitlenir) ayarlanır. Refraktometre sıcaklığı, refraktometrenin termometresinden okunur. Sıvıların kırılma indisleri, sıvıların temiz bir pastör pipet ile prizma yüzeyine damlatılması ve optik ayarlama yapılarak okunması ile belirlenir. Her yeni ölçümden önce refraktometre tamamen temizlenmelidir. Kırılma indislerinin karışımların bileşimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile kalibrasyon eğrisi hazırlanır (eşitlik 1.2, 1.3 ve Şekil 1.4'e bakınız).

Distilasyon ünitesinin kurulması aynı zamanda Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Termometre yuvası, kolon başlığının vidalı kısmına yerleştirilir. Sıcaklık probu termometre yuvası içine yerleştirilmeden önce, ısıl iletkenliği arttırmak için termometre yuvasına birkaç damla sıvı parafin damlatılır. Hazırlanan karışımlar teker teker distilasyon ünitesinde ölçülür. Karışımlar iki boyunlu balona konularak dikkatlice distillenir. Karışımın yavaş ısıtılması için ısıtma ceketinin kontrol düğmesi çok yavaş açılır. Bu esnada, termometre sıcaklığının sabit kaldığı gözlenmelidir. Distilasyon esnasında yoğunlaşarak geri dönen az miktardaki ürün, buhar fazının bileşimini değiştirmez.



Şekil 1.4. Metanol/kloroform karışımlarının bileşen konsantrasyonlarına bağlı kırılma indisi

Sıcaklık, ilk birkaç dakika içerisinde termometre yuvasından geri döngü oluşacak şekilde ayarlanır (kolon başlığının taşıyıcı kısmındaki yoğunlaştırucuda ilk damla yoğunlaşmadan önce, az miktarda distilat termometre yuvasından geri döner). İlk birkaç distilat damlası kolon başlığının yanındaki vanadan toplanır ve sıvının

kırılma indisi belirlenir. Belirlenen kırılma indisi, buhar fazının bileşiminin belirlenmesi için kalibrasyon eğrisi ile birlikte kullanılır. Aynı zamanda karışımın kaynama noktası belirlenir.

Distilatın kırılma indisi ve kaynama noktası belirlendikten sonra, kaynama durdurulur ve karışımın soğuması beklendikten sonra, erlendeki bütün karışım boşaltılır. Erlen, kolon başlığı ve geri soğutucu yeni deneye başlamadan önce hiç kalıntı kalmayacak şekilde tamamen temizlenmelidir.

Yukarıdaki işlemler 11 karışım için ard arda tekrarlanır.

1.7. Sorular

1. İkili bir karışım için kaynama noktası diyagramı çizerek diyagramı yorumlayın.
2. Kimyasal potansiyel nedir? Hangi parametrelere bağlıdır?
3. Kırılma indisi nedir? Hangi alanlarda kullanılır?
4. Deney esnasında kullanılan cihazların tam temizlenmemesinin deney sonuçlarına etkisi nasıl olur?

2. GERÇEK GAZLARIN KRİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

2.1. İlgili Kavramlar

İdeal gaz, gerçek gaz, hal denklemi, Van der Waals eşitliği, Boyle sıcaklığı, kritik nokta, etkileşim potansiyeli ve molekül yarıçapı.

2.2. Deneyin Prensibi

Normal koşullar altında gaz olan bir madde değişken hacimli kapalı bir sistemde tutulur ve hacim ile değişen basınç, farklı sıcaklıklarda kaydedilir. Bu şekilde elde edilen izoterm noktalarının grafiğe geçirilmesi ile gazın kritik noktası belirlenir.

2.3. Amaç

1. Etanın P-V izotermelerinin ölçülmesi,
2. Etanın kritik noktasının saptanarak bu nokta civarında özelliklerinin belirlenmesi,
3. Van der Waals eşitliği sabitlerinin, Boyle sıcaklığının, molekül yarıçapının ve etkileşim potansiyeli parametrelerinin hesaplanması.

2.4. Cihazlar

Kritik nokta tayin düzeneği

Su banyosu, 100°C, 1500 W

Termometre, -10 +100°C

Bağlantı elemanı

Vakum pompası

Vakum pompası için adaptör

Manometreli güvenlik kabı

Düzenek sehpası

Destek çubuğu, $l=500$ mm

Kelepçe
Dik açılı kelepçe
Kauçuk hortum, $d_i=8$ mm
Kauçuk vakum hortumu, $d_i=8$ mm, $d_i=6$ mm
Akış ayar vidası
Hortum tutucu, $d=8\dots 12$ mm, 2 adet
Hortum tutucu, $d=12\dots 20$ mm
Civa sütunu
Etan gazı, 14 g

2.5. Teorik Bilgi

İdeal gazın hal denkleği aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (2.1)$$

$$\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 \quad (2.2)$$

p : Basınç
 V_m : Molar hacim
 T : Sıcaklık
 R : Gaz sabiti

Gerçek gazların davranışlarını açıklamak için, gazların moleküler etkileşimlerinin (çekim kuvvetlerinin) ve moleküller hacimlerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Etki katsayıları da göz önünde bulundurularak Eşitlik 2.1'in genişletilmesinden Eşitlik 2.3 elde edilir:

$$p \cdot V = R \cdot T + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots \quad (2.3)$$

$$p \cdot V = R \cdot T + B' \cdot V^{-1} + C' \cdot V^{-2} + \dots \quad (2.4)$$

Pratikte genellikle bir katsayı kullanılmaktadır. Gerçek gazlar için yaygın olarak kullanılan hal denklemi Van der Waal's eşitliğidir:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (2.5)$$

a, b Van der Waal's sabitleri

a/V^2 terimi, çekim kuvvetleri (çekim ek basınç gibi davranır) ile ilgilidir ve kohezyon basıncı olarak ifade edilir. b düzeltme terimi ise moleküllerin hacmi ile ilgili olup eşhacim olarak adlandırılır. Eshacim b temel alınarak, gaz molekülünün hacmi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir:

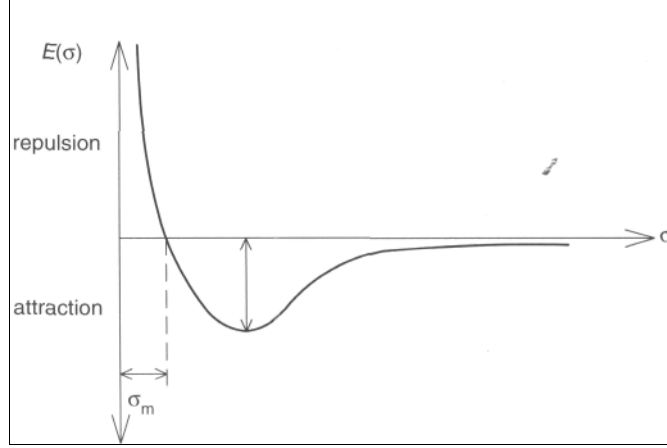
$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.3'ün ikinci katsayısı $B(T)$ ile Eşitlik 2.5'in Van der Waals sabitleri a ve b arasındaki ilişki, Eşitlik 2.5'in basitleştirilmesi ve katsayıların kıyaslanması ile türetilebilir:

$$B(T) = b - \frac{a}{R \cdot T} \quad (2.7)$$

$B(T)$ katsayısı sıcaklığın bir fonksiyonudur ve Eşitlik 2.3'e göre B sıfıra eşit olduğunda gaz sanki ideal davranış gösterir. Bu sıcaklığa Boyle sıcaklığı denir ve Eşitlik 2.8 ile hesaplanabilir:

$$T_B = \frac{a}{b \cdot R} \quad (2.8)$$



Şekil 2.1. Molekül uzaklığına bağlı etkileşim potansiyeli

Gaz molekülleri arasındaki etkileşimler etkileşim potansiyel fonksiyonu $E(\sigma)$ tarafından açıklanabilir:

$$E(\sigma) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma_m}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

ε, σ_m Parametreler

σ Molekül merkezleri arasındaki mesafe

Potansiyel fonksiyonu ve ε, σ_m parametrelerinin anlamları Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

Van der Waals sabitlerinin ve etkileşim parametrelerinin deneysel olarak belirlenmesinde bir yol da gazın kritik noktalarının ölçülmesidir. Bununla ilgili eşitlikler aşağıda verilmektedir:

$$V_{cr} = \frac{3}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{cr}}{p_{cr}} \quad (2.10)$$

$$a = \frac{9}{8} \cdot R \cdot T_{cr} \cdot V_{cr} \quad (2.11)$$

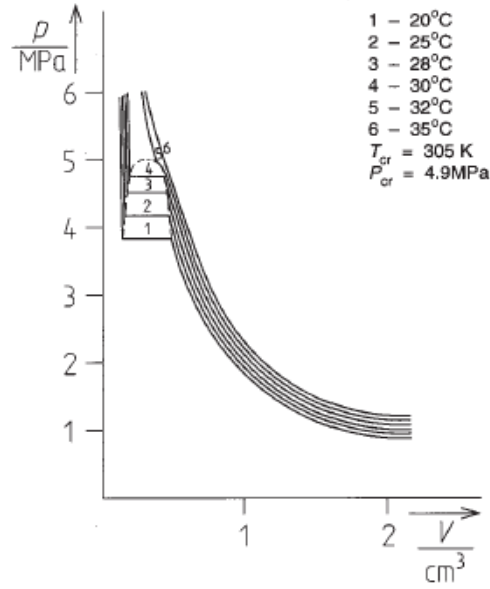
$$b = \frac{1}{3} \cdot V_{cr} \quad (2.12)$$

$$\sigma_m = 0,841 \cdot 10^{-8} \cdot V_{cr}^{1/3} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = 0,77 \cdot k \cdot T_{cr} \quad (2.14)$$

k BOLTZMANN sabiti

Etanın kritik noktasını belirlemek için, ölçülen P-V izotermelerinin Şekil 2.2'de gösterildiği gibi grafiğe geçirilmesi gerekmektedir. 32°C altındaki izotermeler gazın (buhar-sıvı dengesi) sıvılaşması nedeniyle oluşan düz alanlar ile karakterize edilirler. Düz alanların bitişi olmadığı bu nokta kritik noktadır. Etan için $T_{cr}=32^\circ\text{C}=305\text{ K}$ ve $P_{cr}=4.9\text{ MPa}$ 'dır.



Şekil 2.2. Etanın P-V izotermeleri

2.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 2.3. Deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 2.3’de gösterildiği gibidir. 20, 25, 28, 30, 32, 35 ve 40°C sıcaklıklarda etanın P-V izotermleri oluşturulur. Kritik nokta tayin düzeneğindeki gazın boşaltılması ve uygun gaz ile doldurulması hakkında ayrıntılı bilgi, cihaz kullanım yönergesinde verilmektedir. Vana açılmadan önce, basınç pistonunun vidası en düşük seviyeye getirilir. Ayrıca sistemin, 6 MPa’dan daha yüksek basınçlara çıkarılmaması gerekmektedir. Kritik nokta tayin düzeneğindeki sıcaklık kontrol ceketini ve sıcaklık kontrollü su banyosu arasındaki su sirkülasyon sistemindeki hortumlar, hortum tutucu ile sabitleştirilmiştir. Sıcaklık kontrol ceketindeki suyun akışı alttaki hortum bağlantısındaki akış ayar vidası ile sağlanır. Eğer suyun akışı ayarlanmazsa sıcaklık kontrol ceketinin kapağında su taşacaktır. İzotermin ölçülmesi süresince, her 0,1 mL’lik hacim değişiminde basınç değişiminin kaydedilmesi gerekmektedir.

2.7. Sorular

1. Gazlar hangi koşullarda ideallikten saparlar?
2. Van der Waals denklemini elde edebilmek için ideal gaz denkleminde ne tür değişiklikler yapılmıştır?
3. Boyle sıcaklığını açıklayınız.
4. T_c sıcaklığına erişen bir gaz için neler söylenebilir

3. KALORİMETRİK BOMBA İLE YANMA ENTALPİSİNİN BELİRLENMESİ

3.1. İlgili Kavramlar

Termodinamiğin 1. yasası, Hess yasası, yanma enerjisi, yanma entalpisi, oluşum entalpisi ve ısı kapasitesi.

3.2. Deneyin Prensibi

Kalorimetrik bomba aşırı oksijenle maddelerin tamamen yakılması için kullanılmaktadır. Yanma sonucu açığa çıkan ısı, bombanın içerisinde bulunduğu kalorimetre kabı tarafından soğurular ve bunun sonucunda ΔT sıcaklık artışı gözlenir. Sistemin ısı kapasitesi benzoik asidin yanması sonucu açığa çıkan ısı miktarı ile belirlenmektedir. Isı kapasitesinin belirlenmesinden sonra aynı koşullarda naftalinin yanması ile naftalinin yanma entalpisi bulunur.

3.3. Amaç

1. Kalorimetrik bomba kullanarak naftalinin yanma entalpisinin belirlenmesi.
2. Hess yasasını kullanarak yanma entalpisinden naftalinin oluşum entalpisinin hesaplanması.

3.4. Cihazlar

Kalorimetre bombası için kalorimetre kabı

Kalorimetre bombası

Basınca dayanıklı bağlantı hortumları

Sıcaklık kontrolörlü ve ısıtıcı manyetik karıştırıcı

Manyetik karıştırıcı çubuk, oval, 30 mm

Destek çubuğu, 500 mm

Dik açılı kelepçe

Kelepçe

Dijital sıcaklık ölçer
Sıcaklık ölçer, PT 100
Güç besleme ünitesi
Bağlantı kablosu, 500 mm
Oksijen tüpü
Oksijen tüpü regülatörü
İngiliz anahtarı
Analitik terazi
Tartım kapları (85*85*7 mm)
Havan, 70 mL
Tablet presi
Mezür 1000 mL, plastik
Kronometre
Spatül
Piset, 500 mL
Plastik huni, 55 mm
Tel makası, 140 mm
Demir tel, $d=0.2$ mm, 100 m
Benzoik asit, 100 g
Naftalin, saf, 150 g
Distile su, 5 L
Mengene

3.5. Teorik Bilgi

Sabit hacimde kalorimetre bombası ile belirlenen yanma ısısı, iç enerjideki değişimin karşılığıdır. Yanma entalpisi Eşitlik 3.1 ile ifade edilmektedir:

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \sum \nu RT \quad (3.1)$$

Eşitlik yazılırken, tepkime eşitliğindeki yalnızca gaz olan maddelerin stokiyometrik katsayıları ν göz önünde bulundurulmaktadır.



Oksijen (g) ve karbondioksitin (g) stokiyometrik katsayılarının toplamı -1/2'dir (Reaktantların (girenlerin) stokiyometrik katsayıları tanımdaki gibi negatif alınır). Benzoik asit, sistemin ısı kapasitesini belirlemek için yakılmaktadır. Kalorimetre tarafından soğurulan enerji Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanabilir:

$$Q = -\Delta_c U_B = -m_B / M_B \Delta_c U_B = -m_B / M_B \left[\Delta_c H_B + 0,5RT \right] \quad (3.3)$$

$\Delta_c U_B$: benzoik asidin spesifik yanma enerjisi

$\Delta_c U_B$: benzoik asidin molar yanma enerjisi

m_B : benzoik asit pelletinin kütlesi - ateşleyici telin kütlesi

M_B : benzoik asidin molar kütlesi

$\Delta_c H_{B:molar}$: benzoik asidin yanma entalpisi = -3231,5 kJmol⁻¹

Sistemin ısı kapasitesi C_{cal} , Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmaktadır:

$$C_{cal} = Q / \Delta T_{cal} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.3'ün Eşitlik 3.4'te yerine yazılması ve tekrar düzenlenmesi ile naftalinin yanma entalpisi belirlenebilir:

$$\Delta_c H_N = - \frac{M_N \Delta T_N C_{cal}}{m_N} - \sum \nu RT \quad (3.5)$$

m_N : Naftalin pelletinin kütlesi – ateşleyici telin kütlesi

M_N : Naftalinin molar kütlesi

$\Delta_c H_N$: Naftalinin molar yanma entalpisi

ΔT_N : Naftalinin yanma süresince sıcaklık farkı

Stokiyometrik katsayıların toplamı naftalinin tepkime eşitliğinden bulunmaktadır. Hess yasasının uygulanması ile deneysel olarak belirlenmesi zor olan oluşum entalpisinin yanma entalpisinden hesaplanması sağlanmaktadır. Bunun için aşağıdaki ilişki geçerlidir:

$$\Delta_B H_N = \sum \Delta_c H_E - \Delta_c H_N \quad (3.6)$$

$\Delta_c H_E$ naftalini oluşturan tüm elementlerin, örneğin karbon ve hidrojen, yanma entalpilerinin stokiyometrik toplamıdır. Onların değerleri aşağıdaki oksitlerin derlenen standart oluşum entalpilerine benzemektedir: $\text{CO}_{2(g)}$ ($-393,77 \text{ kJmol}^{-1}$) ve $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ($-286,17 \text{ kJmol}^{-1}$).

3.6. Deneyin Yapılışı



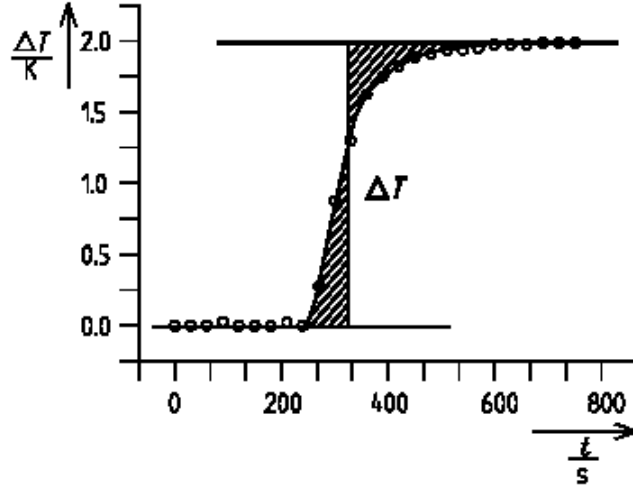
Şekil 3.1. Deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterildiği gibidir. Yakılacak madde havanda iyice toz haline getirilir ve yaklaşık 400 mg madde tartılır. Demir telden 10 cm uzunluğunda bir parça kesilir ve tartılır. Bu telin ortasına pelleti iyi tutmasını sağlamak için küçük bir ilmek atılır ve tel pellet presin oluklarına

yerleştirilir. Huni kullanılarak, tartılan madde pellet prese dökülür, tıkaç presin içine koyulur ve mengene yardımıyla basınç sağlayarak pellet oluşturulur. Proseste ateşleyici telin uçları makasla kesilmemelidir. Pellet presten dikkatlice çıkarılmalı ve tartılmalıdır (tartım hassaslığı 1 mg olmalıdır). Sonra pellet kütlesini hesaplamak için demir telin kütlesi çıkartılmalıdır. Tel hem kalibrasyon sırasında hem de gerçek ölçümler sırasında sistemde bulunduğu için yanma ısısı ihmal edilmelidir. Daha sonra pelletin iki ucundaki teller bombanın kapağındaki uçlara bağlanacaktır. Ateşleme teli yandıktan sonra numunenin yanabilmesi için, numune; numune kabının merkezinin üzerine yerleştirilmelidir. Eğer örnek kabı testten sonra çok isli ise ölçümlerin tekrarlanması gerekir, çünkü bu durum yanmanın tam olmadığını göstermektedir.

Kalorimetre kabı 850 g su ile doldurulur ve içerisine kalorimetre bombası ve sıcaklık ölçüm probu yerleştirilir. Suyun içerisine magnetik karıştırıcı çubuğu atılır ve magnetik karıştırıcı açılır. Bomba ile 15 V'lık güç besleme ünitesi arasında bağlantı sağlanır. Bomba 1 MPa (10 bar)'da oksijen ile doldurulur ve bombanın vanası dikkatlice kapanır (Şekil 3.1). Sıcaklığın dengeye gelmesi için (yaklaşık 5 dakika) beklenir ve sonra işlemin geri kalan kısmında sıcaklık-zaman eğrisi değerleri ölçülmeye devam edilir (Şekil 3.2). Bunun için, test süresince her bir dakikada iki kez sıcaklık değeri okunur ve kaydedilir. Kalorimetre denge sıcaklığına ulaştığında, örneğin sıcaklık sabitlendiğinde ya da yalnızca ufak bir değişme olduğunda, ilk yanmayı başlatmak için kısa bir süre için güç besleme ünitesi açılır ve tepkime süresince sıcaklık eğrisi oluşturmak için değerler kaydedilir. Sıcaklık değişimlerinde tekrar azalma olduğunda sıcaklık zaman eğrisi için yaklaşık 5 dakika daha veri almaya devam edilir. Yanma entalpisini hesaplamak için düzeltilmiş sıcaklık farkı ΔT 'nin nasıl belirleneceği Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Bu düzeltme kalorimetre ve onun çevresi arasında ısı değişimi için gereklidir. Bükülme noktası etrafındaki taralı alanların aynı olması için dik bir doğrunun çizilmesi gerekmektedir. Her bir madde için üç defa ölçüm gerçekleştirilir. Daha sonra rastgele hataları azaltmak için ölçülen değerlerin ortalaması alınır. Naftalinin yanmasını ve kalorimetrenin ısı kapasitesini belirlemek için benzoik asidin yanmasının sağlanması gerekir. Her ölçümden sonra, aşırı oksijen ve tepkime süresince çıkan gazlar hala bombanın içerisinde

olacağından bomba içerisinde basınç yüksek olacaktır. Basınç hortumunu çıkardıktan sonra, bu basıncın bomba açılmadan önce serbest bırakılması gerekmektedir (Hortum bağlantısının vananın boru bağlantısından çıkartılarak gazın çıkışına izin verilmesi gerekmektedir). Bütün gazlar çıktıktan sonra bomba açılmalıdır.



Şekil 3.2. Düzeltilmiş sıcaklık farkını belirleme eğrisi

3.7. Veriler ve Sonuçlar

Literatür değerleri:

$$\Delta_{\text{C}}H_{\text{N}} = -5156,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{B}}H_{\text{N}} = 76,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

Bir hidrokarbonun, örneğin naftalinin, oluşum entalpisinin hesaplanması için oluşum artışları olarak ifade edilen bir yaklaşım da kullanılabilir. Her oluşan C=C, C-C, ve C-H bağları, büyüklüğü iyonlaşma enerjisine eşit olan hidrokarbonun oluşum entalpisine katkı sağlamaktadır. Hammaddelerin ayrılmış bağları için, bağıl miktarlar çıkartılmalıdır. Naftalindeki karbon atomları arasındaki bağlar birbirini izleyen tek ve çift bağlar ile tanımlanabilmektedir. Oluşum entalpisinin, tam olarak ölçülen yanma entalpisinden hesaplanması sonucunda daha büyük bir değer elde edilir. Aromatik yapılar daha az enerjiye sahiptir, bunlar termodinamik olarak da daha karardır.

3.8. Sorular

1. Termodinamiğin 1. ve 2. kanununu açıklayınız.
2. Yanma entalpisi nedir? Birimini yazınız.
3. Oluşum entalpisi nedir? Birimini yazınız.
4. Alt ısı değer ve üst ısı değer nedir?

4. SIVILARIN MOLEKÜL AĞIRLIĞININ BELİRLENMESİ

4.1. İlgili Kavramlar

İdeal gaz, gerçek gaz, ideal gaz denklemi, gaz hacimleri, buhar yoğunluğu (Victor-Meyer) metodu ile moleküler ağırlığının belirlenmesi.

4.2. Deneyin Prensibi

Sabit sıcaklık ve basınçta, kalibrasyonu yapılmış şırınga ile, oluşan buharın hacminin ölçülmesiyle sıvının moleküler ağırlığının belirlenmesi.

4.3. Amaç

1. Dietil eter ve metanolün moleküler ağırlığının belirlenmesi.
2. Buharın ideal ve gerçek gaz davranışının tartışılması.

4.4. Cihazlar

Spor ayak, $l = 250$ mm

Açılı kelepçe

Düz kelepçe

Cam ceket

Gaz şırınga, 100 mL

Termometre, $-10...+150^{\circ}\text{C}$

Dijital barometre

Plastik tıpa, 2 çıkışlı

Şırınga, 1 mL,

Kanula, 0,6 x 60 mm, Luer,2 çıkışlı

Terazi, 620 g

Kaynama taşı

Isıtma ünitesi

Güç düzenleyicisi
Metanol, 500 mL
Dietil eter, 250 mL
Distile su, 5 L

4.5. Teorik Bilgi

Saf sıvıların molekül ağırlığının, parçalanmadan tamamen buharlaştırarak belirlenmesi metodu ideal gaz teorisine dayanır.

İdeal gaz denklemi:

$$p.V_{mol} = R.T \quad (4.1)$$

ya da

$$p.V = n.R.T$$

P; Basınç
V; Hacim
 V_{mol} ; Molar hacim
R; Gaz sabiti ($8,31433\text{Pa.m}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
T; Mutlak Sıcaklık
n; Mol sayısı

$$n = \frac{m}{M} \quad (4.2)$$

m; Kütle
M, Molar kütle

Eşitlik 4.1 ile birleştirilirse;

$$M = \frac{m.R.T}{P.v} \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 sadece buhar ideal gaz koşullarına ulaşırsa geçerlidir. Bu yaklaşım kaynama noktasının 20 K üzerindeki sıcaklıklarda geçerli olur. Ancak buhar gerçek gaz davranışı gösterdiği durumda ise VAN DER WAALS eşitliği kullanılır.

Van Der Waals Denklemi:

$$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2} \right) (V_{mol} - b) = R.T \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4 düzenlenirse;

$$p.V_{mol} = R.T + \left(b - \frac{a}{R.T} \right) . p \quad (4.5)$$

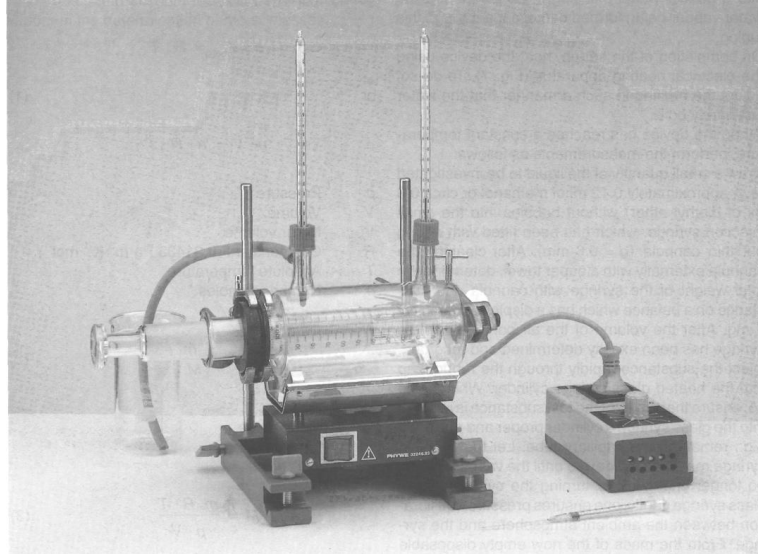
a, b; Van Der Waals sabitleri

$V_{mol} = V/n$ ve $n = m/M$ olarak yerine koyulursa;

$$M = \frac{m.R.T}{p.V} + \frac{m \left(b - \frac{a}{R.T} \right)}{V} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilir.

4.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 4.1. Deney düzeneği

Cam ceket içerisindeki 100 mL'lik cam şırınga set edilir. Şırınganın diğer ucundaki kapiler tüpe plastik tıpa takılır. Şırınganın içerisinde bir miktar hava kalabilir. Bunu önlemek için enjeksiyonu iyi yapmak gerekir.

Cam ceket distile su ile doldurulur ve birkaç tane kaynama taşı atılır. Kaynayan suyun genişleyebileceği göz önüne alınarak ceket tamamen doldurulmaz. Su seviyesi yukarıdan 10 mm aşağıda bırakılır. Termometreler takılır. Kurulum tamamlandıktan sonra ısıtma işlemine başlanır. Sıcaklık sabitlenince aşağıdaki ölçümler yapılır:

Küçük enjeksiyon şırıngası ile içerisinde kabarcık bırakmayarak ölçümü yapılacak olan sıvı alınır (yaklaşık 0,08 mL metanol ya da 0,2 mL dietil eter). Şırınga tartılır. Isıtılmış cam silindire çok hızlı şekilde enjeksiyon yapılır. Genleşen sıvı buharının hacmi not edilir. Şırınga yavaşça yerine gevşetilir. Boş şırınganın hacmi tartılır. Buharlaştan madde miktarı hesaplanır.

Bu işlem iki sıvı içinde üçer kez tekrarlanır. Her ölçümden sonra şırınganın içerisinde madde kalmaması için plastik tıpa çıkarılarak birkaç kez şırınga içersine hava çekilip boşaltılır.

4.7. Sorular

1. Gaz nedir? Buhar nedir? Gaz ile buhar arasındaki farkı açıklayınız.
2. Molekül ağırlığını belirlemek için hangi yöntemler kullanılır?
3. Buhar yoğunluğu (Victor-Meyer) metodu nasıl bir yöntemdir? Hangi temele dayanır? Açıklayınız.
4. İdeal gaz sabiti nasıl elde edilir? Açıklayınız.

5. DAĞILIM DENGESİ

5.1. İlgili Kavramlar

Termodinamiğin yasaları, kısmi molar serbest entalpi (kimyasal potansiyel), faz dengesi, dağılım ve ekstraksiyon, Nerst's dağılım yasası, Lambert-Beer yasası, fotometre.

5.2. Deneyin Prensibi

Sabit sıcaklık ve basınçta; çözünmeyen bir madde iki karışmayan sıvı arasında sabit bir derişim oranında dağılır. Bu iki fazlı sistemde o maddenin dağılım katsayısına eşittir. İki fazda hesaplamalar için gereken denge derişimi, UV ışığına duyarlı maddeler için ya da elektromanyetik spektrum UV ya da görünür ışık bölgeleri civarında fotometrik ölçümlerle belirlenir. Bu ölçüm için maddenin ışığa duyarlı olması gerekir.

5.3. Amaç

1. Sabit dalga boyunda asetonitrilde çözülmüş trans-azobenzen çözeltisinin farklı derişimleri hazırlanarak absorpsiyon değerleri ölçülmesi. Fotometri ile tek ve çok kademeli ekstraksiyon sonucu oluşan n-heptan/asetonitril içerisinde dağılmış trans azobenzen karışımının denge derişimlerinin belirlenmesi.
2. Ekstraksiyonun dağılım katsayısının deneysel sonuçlar ile hesaplanması ve bu sonuçların karşılaştırılması.

5.4. Cihazlar

Spektrometre 200–1100 nm

Spektrum program

Spektrofotometre küveti

Terazi

Tartım kabı
Erlen, 1000 mL ve 250 mL
Mantar tıkaç, 41/35 mm
Mantar tıkaç, 35/30 mm
Balon joje, 50 mL, şilif no: 12/21
Balon joje, 250 mL, şilif no: 14/23
Huni $d_o = 55$ mm
Stant $h = 750$ mm
Stant halkası, $o_i = 80$ mm
Açılı kelepçe
Ayrırma hunisi, 250 mL
Ayrırma hunisi, 1000 mL
Pipet, 10 mL
Pipet, 20 mL
Pipet, 50 mL
Damlalık
Termometre, -10...+50°C
Trans-azobenzene, 100 g
Asetonitril, 1000 mL
n-Heptan, ekstra saf, 250 mL

5.5. Teorik Bilgi

A maddesini çözen çözücü 1 bu çözücü ile karışmayan çözücü 2 ile temas ettirilse; oluşan potansiyel fark sonucunda A maddesinin çözücü 2'ye aktarımı gerçekleşir;

$$\mu_{A,1} > \mu_{A,2} \quad (5.1)$$

$$\mu_{A,1}^{\phi} + RT \ln a_{A,1} > \mu_{A,2}^{\phi} + RT \ln a_{A,2} \quad (5.2)$$

$\mu_{A,1}, \mu_{A,1}^\phi, \mu_{A,2}, \mu_{A,2}^\phi$ = Sırası ile 1 ve 2 fazdaki A maddesinin kimyasal ve standart kimyasal potansiyelleri

$a_{A,1}, a_{A,1}$ = Sırası ile 1 ve 2 fazdaki A maddesinin aktivitesi

R = Gaz sabiti

T = Sıcaklık

Dağılım dengesi sabiti aşağıdaki şekilde bulunur;

$$\mu_{A,1} > \mu_{A,2} \quad (5.3)$$

$$\mu_{A,1}^\phi + RT \ln a_{A,1} > \mu_{A,2}^\phi + RT \ln a_{A,2} \quad (5.4)$$

$$\frac{\mu_{A,1}^\phi - \mu_{A,2}^\phi}{RT} = \ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \text{sabit} \quad (5.5)$$

ve

$$\frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = k_N \quad (5.6)$$

Nerst dağılım eşitliğine (5.6) göre sabit basınç p ve sıcaklıkta T is farklı iki fazda dağılan A maddesinin aktivite oranları Nerst dağılım katsayısı k_N 'ye eşittir. İdeal durumda A maddesi iki fazda da aynı formda bulunur. Bu iki faza dağılan madde miktarından bağımsızdır. Tersine, A maddesinin doğası iki fazlı sistemin yapısı ve sıcaklıkla belirlenir. Pratikte dağılımın entalpisi düşük olduğundan sıcaklığa bağımlılık ihmal edilebilir. Yani deneyler sıcaklık kontrolü gerektirmeden oda koşullarında gerçekleştirilebilir.

Faz 2 düşük yoğunluğu olan üst fazdır. Eşitlik 5.6'ya göre dağılım katsayısını hesaplamak için her iki fazdaki A maddesini denge derişimini bilmek gereklidir.

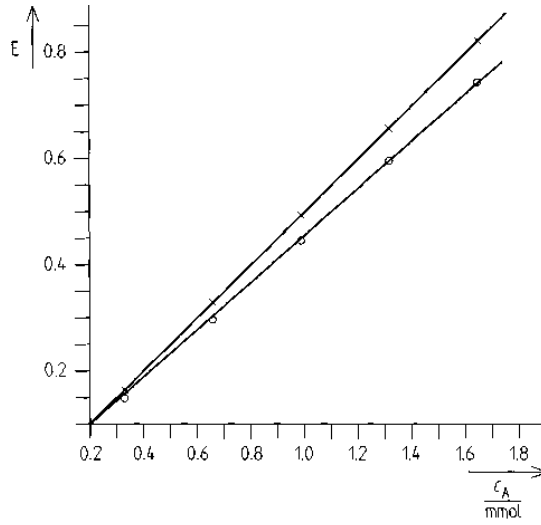
$$k_N = \frac{c_{A,2}}{c_{A,1}} = \frac{n^{(0)}_{A,1} - n_{A,1}}{n_{A,1}} \times \frac{V_1}{V_1} = \frac{c_{A,1}^{(0)} - c_{A,1}}{c_{A,1}} \times \frac{1}{V} \quad (5.7)$$

$n_{A,i} > n_{A,i} = A$ maddesinin 1 fazındaki başlangıç ya da denge miktarı

$V = V_2/V_1 =$ iki fazının hacimsel oranı

Tek fazda ölçüm yapmak yeterlidir. Eşitlik 5.7'deki denge derişimi ilişkisi;

$$c_{A,1} = \frac{c^{(0)}_{A,1}}{1 + k_N V} \quad (5.8)$$



Şekil 5.1. $X = 425$ nm (o) ve $X = 440$ nm (x) dalga boyundaki asetonitrilde çözülmüş trans-azobenzenin absorpsiyon derişim ilişkisi

Dağılım katsayısının aksine bu değer deney koşullarına bağlıdır. Saf üsteki fazın tüm hacminin tek basamakta uygulandığı dağılıma alternatif olarak bu hacim birkaç adımda uygulanmıştır. İlk dağılım ya da ekstraksiyon basamağından sonra denge derişimi;

$$c^{(1)}_{A,1} = \frac{c^{(0)}_{A,1}}{1 + k_N V} \quad (5.9)$$

İkinci dağılım basamağından sonra alt fazda kalan maddenin derişimi

$$c^{(2)}_{A,1} = \frac{c^{(1)}_{A,1}}{1 + k_N V} = \frac{c^{(0)}_{A,1}}{1 + k_N V} \quad (5.10)$$

Eşitlik 5.9'daki $c_{A,1}^{(1)}$ in yerine $c_{A,1}^{(0)}$ ve $c_{A,1}^{(2)}$ in yerine $c_{A,1}^{(1)}$ koyulursa ve bu şekilde n dağılım sayısı kadar basamak yürütülürse;

$$c_{A,1}^{(n)} = \frac{c_{A,1}^{(0)}}{(1 + k_N V)^n} \quad (5.11)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre alt fazda kalan A maddesinin derişimi dağılım basamağı sayısı, n, sayısı artıkça azalmaktadır. Bu sınırlama ekstraksiyon performansını artırmaktadır. Başlangıç ve denge derişim oranı böylece ekstraksiyon kalitesinin bir ölçümü olabilir.

$$\varphi = \frac{c_{A,1}^{(n)}}{c_{A,1}^{(0)}} \quad (5.12)$$

Lambert-Beer yasası boya ya da UV duyarlı bileşiklere uygulanır ve ölçümü için fotometre kullanılır.

$$E = \epsilon_A c_A d \quad (5.13)$$

E = Absorpsiyon

ϵ_A = Absorplama kapasitesi (molar absorptivite)

d = Numune kalınlığı (veya ışık yolu uzunluğu)

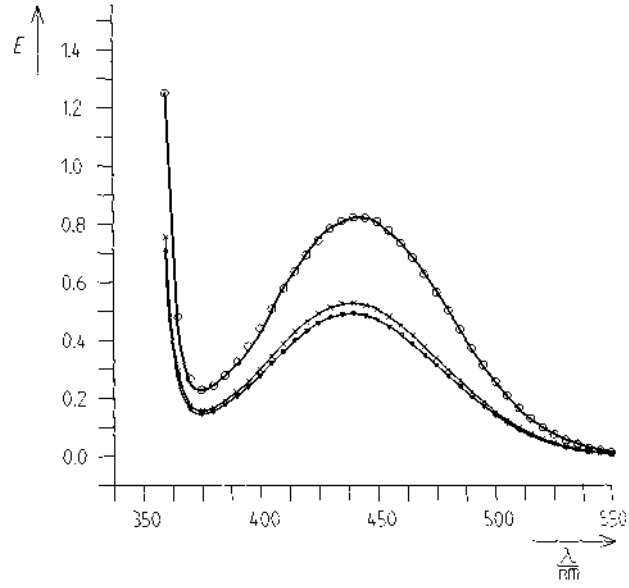
Yasanın deneysel sonuçlar ile uyumu Şekil 5.2' de görölmektedir. Farklı dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerine karşılık gelen derişim değerleri ya bu şekilden ya da elde edilen matematiksel eşitlikten hesaplanır.

E ve c_A arasındaki lineer ilişki göz önüne alınarak Eşitlik 5.7, 5.11 ve 5.12'de yer alan derişim ifadeleri yerine absorbans değerleri kullanılabilir. Böylece k_N and φ ifadeleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$k_N = \frac{E_0 - E_1}{E_1} \frac{1}{V} \quad (5.14)$$

$$k_N = \frac{\sqrt[n]{\frac{E_0}{En} - 1}}{V} \quad (5.15)$$

$$\varphi = \frac{En}{E_0} \quad (5.16)$$



Şekil 5.2. Asetonitrilde çözülmüş trans-azobenzenin UV/VIS spektrumu (o); ekstraksiyondan önce (x); tekli ve tekrarlı dağılımdan sonra (V);n-heptan toplam hacminde $T= 299$ K

5.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 5.3. UV/VIS Spektrometre

Ölçümler için kullanılan fotometre Şekil 5.3’de görülmektedir. Bu deneyi gerçekleştirmek için öncelikle 1000 mL’lik bir erlen içerisinde 500 mL asetonitrile bir miktar n-heptan eklenerek karıştırılır. Ayrıca 250 mL’lik erlende ise 150 mL n-heptan ile bir miktar asetonitril eklenerek karıştırılır. Bu karışımlar birbirleri ile doygunluğa ulaşınca kadar bekletilir. Doygunluğa ulaşmış her iki çözücü de, doyurmak için üzerine eklenen çözücüden ayırma hunisi ile ayrılır. Doygun çözeltiler deneyde kullanılmak üzere farklı erlenlere alınarak saklanır.

Deneye başlamadan önce, 75 mg trans-azobenzen tartılarak 250 mL’lik balon jojeye aktarılır ve doygun asetonitril ile 250 mL’ye tamamlanır. Hazırlanan çözeltinin molaritesi yaklaşık $1,65 \cdot 10^{-3}$ molaardır. Bu çözeltiden pipet ile 10, 20, 30 ve 40 mL alınarak 50 mL’lik balon jojelere aktarılır ve doygun asetonitril ile 50 mL’ye tamamlanır. Fotometrede hazırlanan bu çözeltilerin 360 nm ile 550 nm arasında UV/VIS spektrumları alınır. Aynı çözeltilerin 425 nm ve 440 nm’deki

absorpsiyonları okunur. Absorpsiyon değerlerini okumak için referans olarak doygun asetonitril çözeltisi seçilir. Bu aşamadan sonra trans-azobenzenin iki fazdaki dağılımı incelenecektir.

a) *Tek kademeli dağılım*

Bir ayırma hunisine stok çözeltiden 60 mL koyulur. Ve üzerine 60 mL doygun n-heptan ilave edilir. Huninin kapağı kapatılarak 10 dakika boyunca çalkalanır. İki faz belirgin hale geldikten sonra alttaki faz ayırma hunisinden alınır. Bu karışımınlarında absorbands değerleri (425nm/440 nm'lerde) okunur.

b) *Çok kademeli dağılım*

Bir ayırma hunisine stok çözeltiden 60 mL koyulur ve üzerine 20 mL doygun n-heptan ilave edilir. Huninin kapağı kapatılarak 10 dakika süresince çalkalanır. İki faz belirgin hale geldikten sonra alttaki faz ayırma hunisinden yeni bir ayırma hunisine alınır ve üzerine taze doygun n-heptan çözeltisinden ilave edilir. İşlem 3 kez tekrarlanır. Bu işlemlerde toplam 60 mL n-heptan çözeltisi kullanılır. Son ekstraksiyon işleminden alınan alt fazın aynı dalga boylarında absorbandsları ölçülür.

Not: Trans-azobenzen organik bir madde olduğu için çabuk bozunur. Bu durum ölçülen absorbands değerlerini de etkiler. Bu nedenle her zaman taze çözeltiler kullanılmalı ve işlemler kısa sürede gerçekleştirilmelidir.

5.7. Sorular

1. Nerst yasasını araştırınız.
2. Faz dengesi nedir? Açıklayınız.
3. Beer-Lambert yasasını araştırınız.
4. Ekstraksiyon nedir? Hangi tür sistemlere nasıl uygulanır?

6. ELEKTROGRAVİMETRİK BAKIR TAYİNİ

6.1. İlgili Kavramlar

Miktar tayini, elektroliz, gravimetri, aşırı-potansiyel, elektrot polarizasyonu

6.2. Deneyin Prensibi

Elektrogravimetri, bir çözeltiyi oluşturan bileşenlerin ayrılmasında ve miktar tayininde kullanılan önemli bir analitik yöntemdir. Bu teknik, genellikle bir metal elementin veya onun bilinen bir bileşiğinin, uygun bir elektrot üzerinde toplanması ve ağırlığının ölçülmesi temeline dayanır.

6.3. Amaç

Elektrogravimetrik yöntemle, verilen bir çözelti içerisindeki bakır miktarının bulunması.

6.4. Cihazlar

Sıcaklık kontrollü magnetik karıştırıcı ısıtıcı

Magnetik karıştırıcı, 1 çıkışlı

Elektronik sıcaklık sensörü

Spor ayak, $l=500\text{mm}$, M10

Sıcaklık sensörü için spor ayak

Kısaç, düz açılı

İki elektrot için tutaç

Elektrogravimetri için platinyum elektrot

Güç kaynağı

Dijital el multimetre, 2A

Bağlayıcı kablo, $l=500\text{mm}$., 32A, mavi

Bağlayıcı kablo, $l=750\text{ mm}$., 32A, mavi

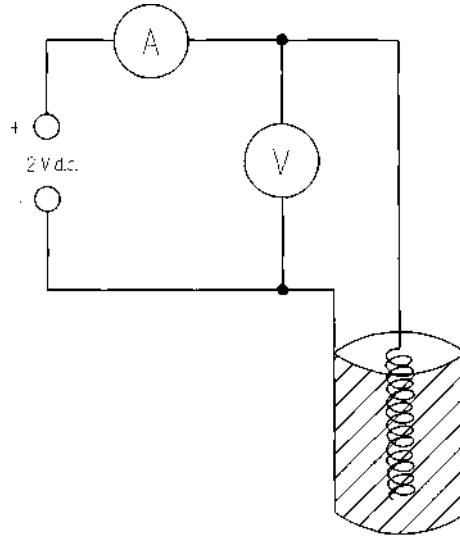
Bağlayıcı kablo, $l=750$ mm., 32A, kırmızı
Analitik terazi, 100 g
Beher, 250 mL
Ölçülü balon, 1000 mL
Volumetrik pipet, 50 mL
Derecendirilmiş pipet, 10 mL
Otomatik pipet
Pastör pipet
Piset, 500 mL, plastik
0,1 M standart çözelti için bakır-II sülfat
1 ampul sülfürik asit, %95–98
500 mL, nitrik asit, %65
1000 mL, etil alkol, saf
500 mL, saf su, 5 L
Etüv

6.5. Teorik Bilgi

Elektrogravimetri metallerin miktar tayini için geliştirilmiş güvenilir ve klasik bir yöntemdir. Elektrogravimetri ile çok çeşitli elementlerin analizini yapmak mümkündür. Elektrotta meydana gelen madde birikim olayını tam olarak açıklamak oldukça zordur. Çünkü bu olayı etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar; akım yoğunluğu, konsantrasyon, sıcaklık, pH, karışma hızı veya tüm bu etkilerin farklı birleşimleri olarak sıralanabilir. Elektrotlarda meydana gelen olay için, tüm bu detaylarla ilgili daha fazla bilgiyi elektroanalitik teknikler konusu içerisinde bulmak mümkündür. Asidik bakır sülfat çözeltisinin elektrolizi katotta, aşağıdaki elektrot reaksiyonunun içermektedir:

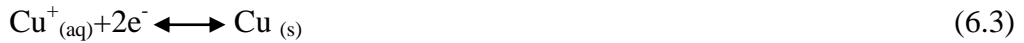


Anotta ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir:



Şekil 6.1. Elektroliz için elektriksel çevrim

Platin kafes tel bakır ile kaplanır kaplanmaz, katot Cu^{+2}/Cu elektrot olarak kabul edilebilir. Eğer elektrot reaksiyonlarının ileri ve geri basamakları hızlı ise, ki bu çeşitli yollarla kinetik olarak engellenemeyen bir durumdur, bu durumda elektrotun kutuplaşmadığı kabul edilebilir.



Bu durum, elektrotun dengedeki değerine göre önemli ölçüde bir potansiyel değişim olmadan, sınırlı bir elektrot akımının geçişine izin verdiği anlamına gelmektedir. Bu koşullar altında, katotta biriken bakır potansiyeli, E_c , Cu^{+2}/Cu elektrot için aşağıdaki Nernst eşitliği ile verilebilir:

$$E_c = E^\ominus_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + \frac{RT}{\ln F} \ln a_{\text{Cu}^{+2}} \quad (6.4)$$

$$E^\ominus_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = \text{standart } \text{Cu}^{+2}/\text{Cu} \text{ yarım-hücre potansiyeli} = 0,34\text{V}$$

R= Gaz sabiti

T= Sıcaklık

F= Faraday sabiti

n= Elektrot reaksiyonuna katılan elektronların sayısı (=2)

$a_{\text{Cu}^{+2}} = \text{Cu}^{+2}$ iyonunun aktivitesi

Bunun tersi olarak, oksijenin anodik hareketi (reaksiyon 2) engellenirse, Nernst eşitliği $\text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ elektrotunda, η (aşırı potansiyel) sabiti ile yeniden düzenlenirse, anottaki potansiyel, E_a , aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$E_a = E_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}}^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} + \eta \quad (6.5)$$

Burada;

$E_{\text{H}^+/\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}}^\ominus =$ standart $\text{H}^+, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$

Yarım-hücre potansiyeli = 1,23V

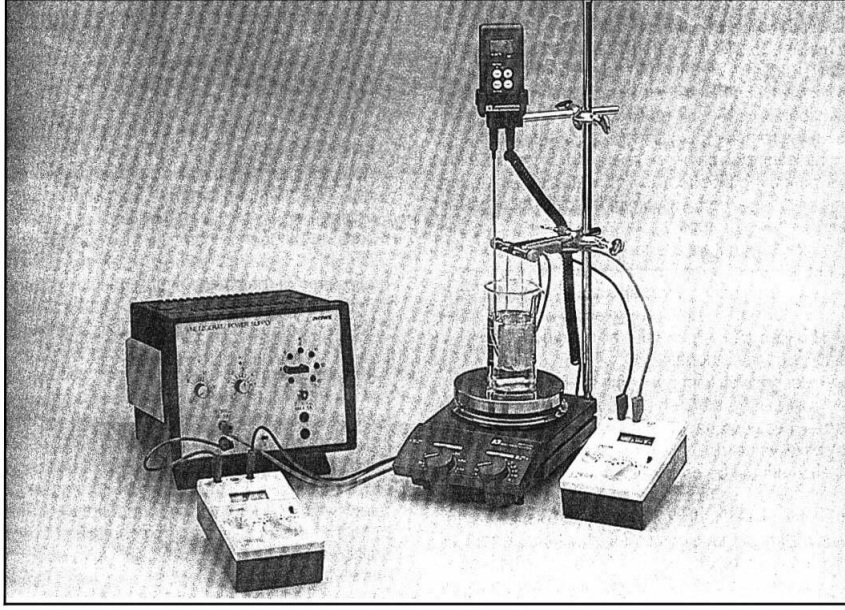
Minimum voltajın olduğu durumda, elektroliz için ($E_a - E_c$) hesaplanabilir. Bakır iyonlarının başlangıç konsantrasyonu $10^{-1} \text{ molT}^{-1}$ olarak farz edilirse, konsantrasyon $10^{-6} \text{ molT}^{-1}$ 'ya düştüğünde elektrolizin bittiği kabul edilebilir. Asidik bakır sülfat çözeltisinin pH'ı yaklaşık sıfırdır ve aşırı potansiyel +0,47 V olarak alınabilir. Bu değerler eşitlik 4 ve 5'de yerlerine konulursa, minimum voltaj oranı 1,39V–1,54 V olarak hesaplanır ve bu değerler için katotta bakırın elektrolitik olarak birikimi (çökmesi) söz konusudur. Elektrotlar için hesaplanan bu değerler, elektrot yüzeyindeki iyon konsantrasyonunun ve elektroliz akım yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Bu değerleri kesin rakamlara dökmek, özellikle de karıştırılan çözeltiler için oldukça zordur.

Öğrencilerin dikkat etmesi ve bilmesi gereken bir diğer konuda, sulu çözeltilerin içerisinde daima var olan hidrojen iyonlarıdır. Elektrolitik metal birikiminde, bu iyonların katodik indirgenmeleri sonucu oluşan hidrojen gazlarının da hesaba katılması gerekmektedir. Katotta, elektrolitik metal birikimi veya elektrolitik hidrojen yayılımı reaksiyonlarının hangisinin oluşacağına karar verilmesinde, oluşan bu gazlar önemlidir. Her iki proses içinde hangisinin baskın olacağı, değişen akım yoğunluğu ve buna denk gelen aşırı potansiyele bağlıdır

Sonuç olarak; elektrogravimetri, bakırın miktar tayini için kullanılan oldukça önemli ve hassas bir yöntemdir. Bu yöntemle öğrenciler, bir örnek

çözeltinin içerdiği bakır miktarını %1 veya daha az bir hata payıyla saptayabilirler.

6.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 6.2. Elektrogravimetrik bakır tayini deney düzeneği

Elektrogravimetrik bakır tayini için öncelikle kullanılacak olan platin elektrotların temiz olması gerekmektedir. Ayrıca, kullanılan tüm çözeltilerdeki klorür iyonlarının, anotta üretilen klor platin tellere zarar verebileceği için, uzaklaştırılması gerekir. Eğer elektrotların temizlenmesi gerekiyorsa, temizleme işlemi için derişik nitrik asit çözeltisine daldırılıp çıkarılmalı ve saf su ile birkaç kez iyice durulanmalıdır. Daha sonra, 110°C'ye ayarlanmış etüv içerisinde kurutulmalıdır. Eğer etüv yok ise, temizlenmiş ve durulanmış elektrotlar saf etanole batırılabilir ve havada kurutulabilir. Temizlenmiş silindirik platin kafes tel (katot) doğru bir şekilde tartıldıktan sonra, spiral platin tel (anot) ile birlikte magnetik karıştırıcının da bulunduğu, destekleyici çubuğun üzerine takılmış olan elektrot taşıyıcı düzeneğin içerisine yerleştirilir. Bu aşamadan sonra, anot telini silindirik katotun merkezinde durması için hafifçe bükme gerekebilir. Elektrotlar

magnetik karıştırıcının rahatça hareket edebilmesi için, 250 mL'lik cam beher içerisine yerleştirilir. Termometre beher ile katot arasına düzgün bir şekilde yerleştirilir. Yaklaşık 50 mL bakır sülfat çözeltisi (önceden hazırlanmış), bir beherin içerisine konur ve üzerine 4 mL derişik sülfürik asit çözeltisi dereceli pipet yardımıyla eklenir. Üzerine, silindirik platin kafes tel çözeltinin içerisine 5–10 mm. batıncaya kadar saf su eklenir. Daha sonra, iki adet multimetre Şekil 6.2'de görüldüğü gibi bağlanır (ampermetre seri, voltmetre paralel). Çarpma olmadan karıştırılan çözelti, 70–80°C'a ısıtılır ve anottaki potansiyel farkının katota bağlı olarak +2 V'a gelmesiyle elektroliz başlatılır.

Bakırların katot yüzeyinde birikmesiyle elektroliz akımı düşer. Akım başlangıç değerinin onda birine düştüğü zaman (bu yaklaşık bir saat sonra olur), çözelti renksizleşir ve elektroliz pratik olarak tamamlanmış demektir. Bunu kontrol etmek amacıyla; beherin içindeki çözelti, katotun üzerinin tamamıyla kaplanması için saf su ile seyreltilir. Eğer, elektrolizden 15 dk. dan fazla bir süre sonra, katotun temiz olan kısmı bakır ile kaplanmıyorsa elektroliz bitmiş demektir. Voltaj sağlayıcıyı kapatmadan öncelikle termometre daha sonra ise elektrotlar dikkatli bir şekilde çıkarılır. Saf su ile iyice durulanır, ve 110°C'deki etüvde birkaç dakika bekletilir. Eğer etüv yoksa temizlenmiş ve durulanmış elektrotlar saf etanole batırılıp havada kurutulabilir. Bakırla kaplanmış olan platin kafes tel, katot, tartılır ve çözeltiden geçen bakır miktarı tespit edilmiş olur.

6.7. Sorular

1. Elektroliz ve gravimetri terimlerini tanımlayınız?
2. Anot ve katot neyi ifade eder? Anotta ve katotta hangi olaylar gerçekleşir?
3. Ayırışma potansiyeli ve aşırı potansiyel nedir?
4. Elektrogravimetrik bakır tayininde elektrotların temizliği neden önemlidir, açıklayınız.

7. İDEAL KARIŞIMLARIN BUHAR BASINÇLARI

7.1. İlgili Kavramlar

Buhar basıncı, Raoult kanunu, kısmi basınç

7.2. Deneyin Prensibi

Raoult kanununa göre, ideal karışımların buhar basınçları, karışım içerisindeki her bir bileşenin kısmi buhar basınçlarının toplamına eşittir.

7.3. Amaç

1. Benzen, toluen ve bu maddelerden hazırlanmış farklı oranlardaki dokuz adet karışımın buhar basıncının belirlenmesi. İzotermal koşullarda dijital bir manometre ile buhar basınçlarının ölçülmesi.
2. Buhar basınçlarını çözeltilerin mol kesrine karşı grafiğe geçirerek buhar basıncı eğrilerinin hazırlanması.

7.4. Cihazlar

Çubuk, paslanmaz çelik, $l=750$ mm

Spor ayak, $h=750$ mm

Dik açılı kelepçe

Kelepçe

Termostat, 100°C , 1500 W

Termostat için su banyosu, 6 L, Makrolon

Termostat aksesuarları

Dijital manometre

Adaptör, 8/4 mm

Dibi yuvarlak balon, 100 mL, iki boyunlu, 19/26 şilifli

Kapak, 19/26 şilifli, cam

Bağlama tüpü, 19/26 şilifli
Cam tüp, 230+55 mm, 1 adet
Cam tüp, 85+60 mm, 1 adet
Vana, üç yollu, T şeklinde, kapiler
Manometreli güvenlik şişesi
Pompa
Pipet, 50 mL
Pipet, 25 mL
Pipet, 10 mL
Otomatik pipet
Puar
Lastik tüp, vakuma dayanıklı, 6 mm çapında
Lastik tüp, 6 mm çapında
Silikon hortum, 2 mm çapında
Tüp kelepçesi, 8–12 mm çapında, 2 adet
Benzen, saf, 500 mL
Toluen, saf, 250 mL
Silikon gres

7.5. Teorik Bilgi

Her sıvının üzerinde belirli bir buhar basıncı vardır. Eğer bir sistem, birbiri ile dengede olan tek bir bileşen ve iki fazdan oluşuyorsa (aynı maddeye ait saf sıvı fazı ve gaz fazı), gaz fazın basıncı bu bileşenlerin buhar basıncı olarak tanımlanır. Buhar basıncı sıcaklığın bir fonksiyonu olup artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Eğer iki bileşen karıştırılırsa, çözücünün çözelti içerisindeki kısmi basıncı o çözücünün saf haldeki buhar basıncından daha azdır. İdeal çözeltiler için bu ilişki Raoult kanunu ile tanımlanmaktadır:

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad (7.1)$$

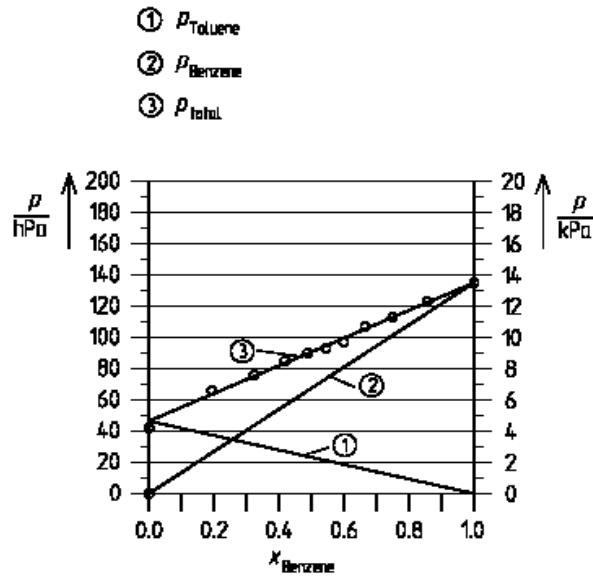
Bu eşitlikte;

p_A^* : Saf A maddesinin buhar basıncı

p_A : A maddesinin çözelti içerisindeki kısmi buhar basıncı

x_A : A maddesinin mol kesri

Buhar basıncındaki azalma çözelti içerisindeki maddelerin mol kesri ile orantılıdır. Raoult kanunu, ideal veya çok seyreltik çözeltiler için sınırlayıcı bir kanundur. İki bileşenli bir sistem birbirine çok benzer iki maddeden oluşursa, Raoult kanunundan sapmalar çok az olabilmektedir. Benzen/toluen sistemi neredeyse ideal bir davranış gösterir. Bu sistemin buhar basıncı eğrisi mol kesrinin bir fonksiyonu olarak doğrusal bir eğridir. Bu doğru saf maddelerin birbirine göre buhar basınçları arasındaki ilişkiyi verir. Toplam basınç, çözeltinin herhangi bir kompozisyonu için çözelti içerisindeki iki bileşenin kısmi buhar basınçlarının toplamına eşittir. Toluen/benzen karışımı için deneysel olarak belirlenen buhar basınçları benzenin mol kesrinin bir fonksiyonu olarak Şekil 7.1'de verilmektedir. $x=0$ mol kesrindeki buhar basıncı saf toluenin buhar basıncıdır (p_{toluen}^*). $x=1$ mol kesrindeki buhar basıncı saf benzenin buhar basıncıdır (p_{benzen}^*). Toluenin kısmi basıncı p_{toluen}^* ile gösterilen doğru, benzenin kısmi basıncı ise p_{benzen}^* ile gösterilen doğrudur (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Benzen/toluen sistemi için buhar basıncı eğrisi

7.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 7.2. Deney düzeneği

Deney seti Şekil 7.2'ye göre kurulur. Deney düzeneğinin vakum altında olduğundan emin olmak gerekir. 2 boyunlu 100 mL'lik balona 50 mL toluen konular ve silikon ile yağlanmış cam kapak ile balon kapatılır. Sistem ile pompa arasındaki bağlantı 3-yollu vana ile sağlanır. Basınç kaybı manometreden yaklaşık olarak ölçülebilir. Balon içindeki sıvı birkaç saniye içinde köpürmeye başlar ve sabit basınç elde edilir. 3-yollu vana, aparatın atmosfer basıncı ve pompa ile ilişkisini kesmek için çevrilir. Balon içindeki basınç, dijital manometre ile okunur. 5 dakika içerisinde okunan basınç değişmemeli ya da maksimum 5 hPa'dan fazla yükselmemelidir. Aksi takdirde, sistem vakum altında değil demektir. Madde kayıplarının minimum olması için sistem çok kısa periyotlar halinde vakuma bağlanır.

Sistem tekrar vakuma bağlanır, 3-yollu vana kapatılır ve birkaç dakika beklenir. Bu işlem sistem içindeki havanın uzaklaşmasını sağlar böylece gaz fazı tamamen saf çözücü buharından oluşur. Buhar basıncı dijital manometre ile tekrar okunur ve kaydedilir.

Balonun içine 10 mL benzen eklenir ve karışımın buhar basıncının belirlenmesi için aynı işlemler tekrar uygulanır. Balona her bir deneyde 10 mL benzen eklenerek yani toplam 40 mL benzen eklenecek şekilde aynı işlemler tekrar uygulanır. 50 mL saf benzen ile başlanarak ve her defasında 10 mL toluen eklenerek deney tekrarlanır. En sonunda, 25 mL benzen, 25 mL toluen karışımı için deney tekrar edilir. Çözeltilerin kompozisyonu ve deneysel olarak belirlenen buhar basınçları Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Çözeltilerin kompozisyonları ve deneysel olarak belirlenen buhar basınçları

Toluen (mL)	Benzen (mL)	x_{benzen}	p (hPa)
50	0	0	42
50	10	0,193	66
50	20	0,323	76
50	30	0,417	85
50	40	0,488	90
25	25	0,544	93
0	50	1,000	135
10	50	0,856	123
20	50	0,749	113
30	50	0,665	107
40	50	0,599	97

7.7. Veriler ve Sonuçlar

Çizelge 7.2. Referans değerler

Madde	Molar kütle (g/gmol)	Yoğunluk (g/cm ³)	p* (kPa)
Toluen	92,14	0,8669	3,8
Benzen	78,11	0,8765	13,5

7.8. Sorular

1. İdeal karışım nedir? Açıklayınız.
2. İdeal çözelti ve gerçek çözelti arasındaki farklar nelerdir?
3. Buhar basıncı ve kısmi basınç nedir?
4. Buhar basıncı nelere bağlıdır?

8. DÜŞEN KÜRE VİSKOZİMETRESİ YÖNTEMİ İLE VİSKOZİTE ÖLÇÜMÜ

8.1. İlgili Kavramlar

Sıvı, Newtonian sıvılar, Stokes Yasası, akışkanlık, dinamik ve kinematik viskozite, viskozite ölçümleri

8.2. Deneyin Prensibi

Partiküller arası sürtünmeden dolayı, sıvılar ve gazlar farklı viskozitelere sahiptirler. Viskozite, maddenin yapısının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur ve deneysel olarak tespit edilebilir. Örneğin sıvı ile doldurulmuş olan bir tüp içerisindeki kürenin düşüş hızının ölçülmesiyle sıvıların viskozitesini hesaplamak mümkündür.

8.3. Amaç

1. Sabit sıcaklıkta, farklı derişimlerde hazırlanan metanol-su karışımının viskozitelerinin ölçülmesi ve sabit sıcaklıkta metanol su sisteminin viskozitesinin (η), kütle kesri (w) ve mol kesri (x) ile ilişkisinin gösterilmesi.
2. Suyun viskozitesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi.
3. Metanolün viskozitesinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi.

Metanol ve suyun dinamik viskozitelerinin (η) sıcaklıkla ilişkisini sırasıyla gösteriniz. Viskozitenin sıcaklıkla ilişkisinden yararlanarak suyun ve metanolün aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

8.4. Cihazlar

Terazi, 620 g

Düşen küre viskozimetresi

DüŖen küre viskozimetresi için termometre, +24°C.....+51°C
Daldırmalı termostat, 100°C
Termostat için su banyosu
Spor ayak
Düz açılı kısıkaç
Oynar bağlantılı kısıkaç
Piknometre, 25 mL
Balon joje, 100 mL
Cam beher, uzun, 150 mL
Cam beher, kısa, 250 mL
Pastör pipet, 2 çıkışlı
Pipetler için kauçuk başlık, $d= 8....12$ mm
Kauçuk hortumlar
Digital kronometre, 1/100 s
Piset, plastik, 500 mL
Metanol, 500 mL
Saf su, 5 L

8.5. Teorik Bilgi

Bir sıvının dinamik viskozitesi (η) ile her biri A alanına sahip ve dW hızında, birbirinden dx uzaklığı ile ayrılan iki sıvının iki paralel katmanını hareket ettirmek için gerekli olan kuvvet (F) arasındaki ilişki aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$\eta = \frac{F}{A \frac{d\omega}{dx}} \quad (8.1)$$

Dinamik viskozitenin sıvının yoğunluğuyla olan ilişkisi kinematik viskozite olarak tanımlanabilir (8.2). Dinamik viskozite yerine akıcılık da kullanılabilir. Akıcılık φ ile gösterilirse, viskozite ile aralarında ters ilişki söz konusudur (8.3).

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (8.2)$$

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (8.3)$$

F kuvveti altında, bir sıvının içerisindeki r yarıçapındaki küresel patiküller için, sabit hızın viskoziteyle olan ilişkisi Stokes Kuralı ile verilmektedir:

$$\omega = \frac{F}{6\pi\eta r} \quad (\text{Stokes Kanunu}) \quad (8.4)$$

Kürenin, dünyanın uyguladığı yerçekimi kuvveti etkisiyle, aşağı doğru düşüş hızı, F, yerçekimi ivmesine (g) ve etkin kütleyle (m) bağlı olarak yazılabilir ayrıca kürenin (ρ_1) ve sıvının yoğunluğu (ρ_2) ile de belirtilebilir:

$$F = m'g = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_1 - \rho_2) \quad (8.5)$$

Viskozitenin hesaplanması için kullanılan (8.6) eşitliği, tüpün yarıçapının ihmal edildiği durum için (8.4) ve (8.5)'in birleşiminden elde edilmiştir, aksi takdirde eşitliğin düzeltme faktörleri ile gerçeğe yaklaştırılması gerekir (Ladenburg Düzeltmesi).

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\omega} \quad (8.6)$$

Ticari düşen küre viskozimetrelerinde, önceden çapları belirlenmiş kürelerle çalışılır ve buna göre eşitlik (8.6)'daki sabitler birleştirilerek yerlerine küresel sabit (K) yazılırsa, denklem oldukça basitleştirilmiş olur:

$$\eta = Kt(\rho_1 - \rho_2) \quad (8.7)$$

(t = ölçü aralığında (s=100mm) kürenin düşüş süresi)

Küre için; K = 0,007 m.Pa.s.cm³/ g.s

$$\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

Sıvının çalışılan sıcaklıktaki (T) yoğunluğu (ρ_2) ise, deneysel olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\rho_2 = \frac{m}{V} \quad (8.8)$$

Burada; m: Sıvının kütlesi

V: Piknometrenin hacmi

Viskozite, kullanılan sıvıların saf olup olmamasına veya hangi oranlarda karıştıklarına ve sıcaklığa bağlıdır. Farklı oranlarda hazırlanan metanol-su karışımlarının viskozitelerinin farklı olması, sıvıların ideal olmayan davranışlarının bir neticesi olarak açıklanabilir. Bu, karışım hacmi (hacimsel kısalma) ve karışım entalpisi gibi karmaşık olgular ile ilişkilendirilebilir.

Farklı derişimlerde hazırlanan örnekler için kütle kesirleri (w) ve mol kesirleri (x), sırasıyla aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (8.9)$$

w_i= kütle kesri

m_i= i bileşenin kütlesi

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (8.10)$$

x_i = mol kesri

n_i= i bileşenin miktarı

m_i= i bileşenin kütlesi

M_i= i bileşenin molekül ağırlığı

Birçok sıvı için, viskozitenin sıcaklıkla azalmasını gösteren bağıntı aşağıdaki eşitlik ile üstel fonksiyonu olarak verilmiştir.

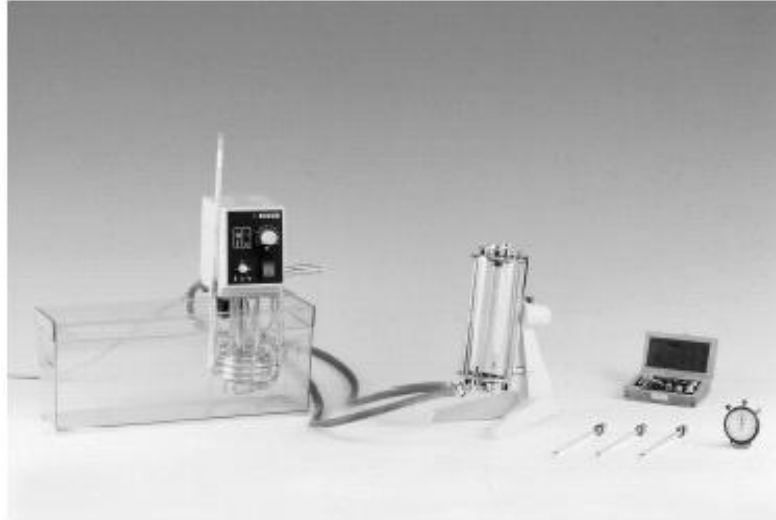
$$\frac{1}{\eta} = \varphi = Ce^{-\frac{E}{RT}} \quad (8.11)$$

(R = 8,31441 J·K⁻¹·mol⁻¹, genel gaz sabiti)

Bu eşitlik, Arrhenius eşitliği olarak bilinmektedir. C; sisteme bağlı sabitleri, E; Başlangıçtaki sürtünmenin üstesinden gelmesi için gereken molar enerjisi göstermektedir. Bu aktivasyon enerjisine, ln η ve 1/T'ye bağlı olarak aşağıdaki eşitlikte görülen lineer bağıntı ve eğim kullanılarak karar verilebilir.

$$\ln \eta = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln C \quad (8.12)$$

8.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 8.1. Düşen küre viskozimetresi deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 8.1'de görülmektedir. Düşen küre viskozimetresi, termostatın pompa bağlantı ünitesine kauçuk hortumlar yardımıyla takılır. Daha

sonra içerisinde döner termostatın bulunduğu banyo, kireçlenmenin engellenmesi amacıyla saf su veya demineralize su ile doldurulur. Termostatın soğutma kangalının su ile bağlantısı bu hortumlarla sağlanmaktadır.

Düşen küre viskozimetresi deney düzeneği bu şekilde kurulduktan sonra kalibrasyonu yapılır. Daha sonra, her bir deney için düzenek sırasıyla, su, metanol veya metanol-su karışımı içeren örneklerle doldurulur. Tüm ölçümler sırasında herhangi bir kabarcığın oluşmamasına dikkat edilmelidir.

1 numaralı küre, bor silikat camdan yapılmıştır. Küre, deney düzeneğindeki döner stant içerisindeki tüpe yerleştirilir ve viskometrenin seçilen sıcaklıkta (T) sabitlemesi beklenir. Döner stant ters çevrilir ve kürenin düşüş süresi (t) kaydedilir. Sıcaklık, 3 ile 5 kez ölçülen bu süreden yaklaşık 10 dk önce sabitlenir. Her bir durum için, kaydedilen bu t sürelerinin aritmetik ortalaması alınır.

Problem a: Sabit sıcaklıkta (298 K), farklı derişimlerde hazırlanan metanol-su karışımlarının viskozitesinin ölçülmesi.

Problem b: Saf sıvılar için, viskozitenin sıcaklıkla ilişkisinin belirlenmesi. Bunun için 293 K ile 323 K sıcaklıklar arasında 5 K'lik sıcaklık artışları ile sıcaklıklar değiştirilir ve ölçümler alınır.

Buna paralel olarak, hesaplamalarda kullanılmak üzere ayrı ayrı her bir örneğin yoğunluğu da bulunmalıdır. Bu amaçla, temiz, kuru ve ağırlığı önceden tespit edilmiş piknometre kullanılır. Piknometrenin içerisine yoğunluğu tespit edilecek olan sıvı doldurulur, döner düzeneğe bağlanır ve sıcaklığı termostatik su banyosunun sıcaklığına eşitleninceye kadar yaklaşık 15 dk bekletilir. Bu işlemden sonra, kapağı ile birlikte iyice kurutulan piknometrenin tekrar ağırlığı ölçülür. Boş piknometre ile ikinci tartım arasındaki farktan ve piknometrenin hacminden yararlanılarak sıvının yoğunluğu tespit edilir. Viskozitesi tespit edilecek bir sonraki sıvı doldurulmadan önce, içerisine konulduğu tüp ve piknometre bu sıvı ile çalkalanmalıdır.

8.7. Sorular

1. Viskozite ve viskozimetri terimlerini tanımlayınız.
2. Akışkan nedir?
3. Akışkanlar viskozitelerine göre kaçaya ayrılır, kısaca açıklayınız.
4. Viskozite ölçüm yöntemleri nelerdir, açıklayınız.

9. BUHARLAŞMA DENGESİ

9.1. İlgili kavramlar

Buharlaşma entalpisi, buhar basıncı, buharlaşma entropisi, Clausius-Clapeyron eşitliği, Trouton-Pictet kuralı, termodinamik kanunları

9.2. Deneyin Prensibi

Her sıcaklık için sıvının gaz fazındaki spesifik basıncı sıvı üzerinde kendini gösterir (buhar basıncı). Eğer dış basınç gaz fazın çekilmesiyle düşürülürse, sıvı fazın buharlaşması esnasında denge yeniden oluşur.

9.3. Amaç

Farklı sıcaklıklarda asetonun buhar basıncını ölçerek buharlaşma entalpisinin bulunması.

9.4. Cihazlar

Spor ayak, $h=750$ mm

Dik açılı kelepçe

Kelepçe

Kalorimetre

Dibi yuvarlak balon, 100 mL, 1xGL 25/8, 2xGL 25/12

Tıplar için conta, GL 25/8, 2 adet

Tek yönlü düz vana

Termometre yuvası, 1 adet

Sıcaklık ölçer, dijital

Sıcaklık ölçer, daldırılmalı tip PT100

Dijital manometre

Cam tüpler, düz, $l=80$, 1 adet

İndirgeme adaptörü, 8/4 mm, 1 adet
Silikon hortum, $d_i=7$ mm
Silikon hortum, $d_i=2$ mm
Manometreli güvenlik şişesi
Pompa
Kauçuk hortum, vakum, $d_i=6$ mm
Dereceli silindir, 50 mL (mezür)
Huni, $d_o=55$ mm
Cam tüp, $d=7,5$ mm, $l=240$ mm, 1 adet
Dereceli kap 1 L, plastik
Pastör pipetler, 25 adet
Kauçuk başlık, 1 parça
Aseton, 250 mL
Sodyum klorür, saf, 500 g
Buz
Saf su

9.5. Teorik Bilgi

Sıcaklığın buhar basıncıyla ilişkisi Clausius-Clapeyron eşitliği ile ifade edilir:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T(V_g - V_l)} \quad (9.1)$$

P = buhar basıncı (Pa)

$\Delta_v H$ = molar buharlaşma entalpisi

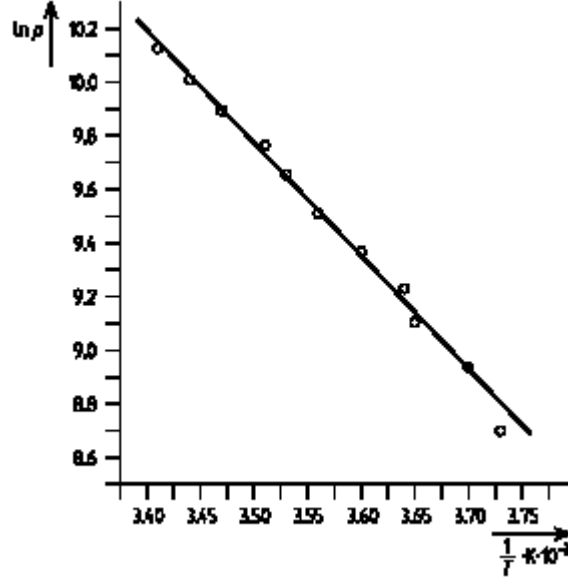
V_g , V_l = dengede bulunan gaz ve sıvı fazların molar hacimleri

T = sıcaklık (Kelvin)

Sıvı fazı gaz faz ile kıyaslandığında çok küçük bir değerdeyse, sıvı faz ihmal edilebilir. Gaz fazın molar hacmi, genel ideal gaz kanunu ile ifade edilebilir.

(9.1) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (9.2)$$



Şekil 9.1. Sıcaklığa (1/T) karşı buhar basıncının logaritmik grafiği

Belirsiz integral alınır ve yeniden düzenleme yapılırsa, lineerlik sağlanır:

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \quad (9.3)$$

$\Delta_v H$ 'yı belirlemek için $\ln p$, $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Düz doğrunun eğimi, $\Delta_v H / R$ 'dir. Gaz sabitinin negatif değeri ile çarpılırsa, buharlaşma entalpisi elde edilir.

9.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 9.2. Deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 9.2'ye göre kurulur. Üç boyunlu dibi yuvarlak balon, tek yönlü düz vana, kısa cam tüp ve sıcaklık problemleri için termometre yuvası temin edilir. İki adet 25/12 şilifli conta, iki adet 25/8 şilifli conta ile yerleştirilir. Kısa cam tüp, dibi yuvarlak balonun ortasına yerleştirilir ve kısa bir silikon hortum ($d_i=7$ mm) parçası ile adaptöre bağlanır ve daha sonra adaptör ince hortum ($d_i=2$ mm) parçası ile dijital manometrenin ölçme kısmına bağlanır. Tek yönlü düz vana, vakum hortumu ile pompaya bağlı güvenlik şişesine bağlanır (Şekil 9.2). Isı aktarımının artırılması için termometre yuvası içine iki damla aseton damlatılır ve sıcaklık ölçer termometre yuvası içine yerleştirilir.

Kalorimetre buz ve sofr tuzu karışımıyla doldurulur; karışımın sıcaklığı sürekli olarak ikinci bir sıcaklık probu ile ölçülür. Dibi yuvarlak balon 50 mL aseton ile doldurulur, ancak henüz buz karışımının içine daldırılmaz. Gaz sızdırmazlığı için bütün bağlantıların kontrol edilmesinden sonra, pompa çalıştırılır ve aseton kaynamaya başlayana kadar balonun içi boşaltılır.

Sıcaklık -5°C 'nin altına düşer düşmez, pompa çalışır durumda iken balondaki vana açılır. Bu esnada kalan hava balondan uzaklaşacaktır. Basınç yaklaşık 50 hPa (mbar)'a ulaştığında, balondaki vana kapatılır ve havanın üç yollu vana yardımıyla güvenlik şişesine yavaşça dolması sağlanır ve pompa kapatılır. Dibi yuvarlak balondaki basınç dijital manometreden okunur. 10 dakikada, basınç en fazla 1 hPa 'dan 2 hPa 'a yükselmelidir. Eğer bu sağlanmıyorsa, bağlantılar kontrol edilmelidir.

Dibi yuvarlak balondaki sıcaklık, buzlu karışıma su eklenerek $2-3^{\circ}\text{C}$ aralıklarla arttırılır (karışım iyice karıştırılır). Bu sıcaklık artırımını sağlayabilmek için buz veya tuzlu su ortamdan uzaklaştırılır. Her sıcaklık artışı için, buharlaşma dengesi tekrar oluşana kadar beklenir ve hem balondaki asetonun sıcaklığı hem de basıncı okunur. Deney yaklaşık 20°C 'de sonlandırılır ve cam vana kademeli açılarak havanın balona dolması sağlanır.

9.7. Veriler ve Sonuçlar

$\Delta_v H = 35,93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Lit.: $\Delta_v H (25^{\circ}\text{C}) = 30,99\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_v H (56^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası) = $29,10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Buharlaşma entalpisi, sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu nedenle, ölçümler nispeten küçük sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilir (-5°C 'den $+20^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar).

9.8. Sorular

1. Dış basıncın değişmesiyle buhar basıncının değişimini açıklayınız.
2. Buharlaşma dengesinin oluşması için hangi koşullar sağlanmalıdır?
3. Entropi nedir? Buharlaşma esnasındaki entropi değişimini açıklayınız.
4. Termodinamiğin ikinci yasasını açıklayarak matematiksel olarak ifade ediniz.

10. DONMA NOKTASI ALÇALMASI

10.1. İlgili Kavramlar

Raoult kanunu, kriyoskopi sabitleri, kimyasal potansiyel, Gibbs-Helmholtz denklemi, konsantrasyon sabiti, ayrışma derecesi, Van't Hoff faktörü, kriyoskopi

10.2. Deneyin Prensibi

Bir çözeltinin donma noktası saf çözücünün donma noktasından daha düşüktür. Donma noktası alçalması uygun bir sistem (kriyoskopi) ile belirlenebilir. Çözücünün kriyoskopi sabitleri biliniyorsa, çözünen maddelerin molekül ağırlıkları belirlenebilir.

10.3. Amaç

1. Su içinde güçlü bir elektrolit (NaCl) çözülerek donma noktasındaki alçalmanın belirlenmesi. Belirli bir konsantrasyon için tahmin edilen teorik değerle deneysel değer karşılaştırarak, elektrolitin ayrıştığı iyon sayısının belirlenmesi.
2. Donma noktasındaki alçalmadan yararlanarak elektrolit olmayan (hidrokinon) bir maddenin mol kütesinin hesaplanması.

10.4. Cihazlar

Manyetik karıştırıcı ısıtıcı (sıcaklık kontrollü)

Spor ayak, $l=500$ mm

Dik açılı kelepçe

Kelepçe

Donma noktası tayin cihazı

25/12 şilif

Sıcaklık ölçüm cihazı

Sıcaklık ölçer

Sıcaklık ölçer için termometre yuvası
Kronometre, dijital
Kalorimetre için tablet presi
Havan ve havaneli
Spatül
Huni, 50 mm çapında
Tartım kapları
Pastör pipet
Plastik kapaklar
Baget, $d=7,5$ mm, $l=240$ mm
Sodyum klorür, saf, 500 g
Hidrokinon, 250 g
Saf alkol, 1000 mL
Distile su, 3 kg

10.5. Teorik Bilgi

Az miktarda B maddesi saf çözücü A içinde çözünürse, çözeltinin donma noktası saf A çözücüsünün donma noktasının altına düşer. Ancak, bunun geçerli olabilmesi için saf çözücünün kristalleşmesi diğer bir deyişle A ve B'nin kristal oluşturmaması gerekir. A maddesinin karışım içindeki (yüksek konsantrasyon için) kimyasal potansiyeli μ_A , aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$\mu_A^l = \mu_A^{\phi l} + RT \ln x_A \quad (10.1)$$

Sıvı faz ile dengede olan saf katı fazın kimyasal potansiyeli μ_A A'nın standart kimyasal potansiyeline $\mu_A^{\phi s}$ karşılık gelir. Diğer bir deyişle $\mu_A^s = \mu_A^{\phi s}$ 'dir. Her iki faz dengede olduğunda, $\mu_A^s = \mu_A^l$ 'dir ve aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\mu_A^l = \mu_A^{\phi l} + RT \ln x_A \quad (10.2)$$

Saf maddelerin kimyasal potansiyeli molar serbest entalpi G^Φ ile ifade edilip eşitlik (10.2) aşağıdaki hale gelir.

$$G_A^{\phi l} - G_A^{\phi s} = RT \ln x_A \quad (10.3)$$

Gibbs-Helmholtz denkleminde,

$$\frac{d(G/T)}{dT} = -\frac{H}{T^2} \quad ; p=\text{sabit} \quad (10.4)$$

ve denklem (10.3)'ün türevinin alınması ile, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{H_A^{\phi s} - H_A^{\phi l}}{RT^2} = \frac{\Delta_F H}{RT^2} = \frac{d \ln x_A}{dT} \quad (10.5)$$

Donma entalpi $\Delta_F H$ küçük sıcaklık değişimleri için sabit olarak kabul edilebilir. Eşitlik (10.5)'in saf çözücü ($x_A=1$, $T=T_o$) ve çözelti (x_A , T) için sınır değerleri arasında integrasyonu yapılırsa sonuç aşağıdaki gibi elde edilir.

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_F H}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_F H}{R} \left(\frac{T - T_o}{TT_o} \right) \quad (10.6)$$

Donma noktası alçalması $\Delta T_F = T - T_o$, T_o değerinin yanında çok küçük olduğundan TT_o terimi yerine T_o^2 terimi kullanılabilir. Çözünenin miktarı x_B değeri de göz önünde bulundurulursa, x_A teriminin yerine $1 - x_B$ terimi kullanılabilir. Böylece eşitlik aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{\Delta_F H}{R} \left(\frac{T - T_o}{T_o^2} \right) = -\ln (1 - x_B) \quad (10.7)$$

Eşitlik (10.7) seri olarak açılabilir.

$$\frac{\Delta_F H T_F}{RT_o^2} = x_B + \frac{1}{2} x_B^2 + \frac{1}{3} x_B^3 \dots \quad (10.8)$$

x_B çok küçük bir değer olduğundan sadece ilk terim alınır. Böylece donma noktası düşüşü aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\Delta T_F = \frac{RT_o^2}{\Delta_F H} x_B \quad (10.9)$$

Seyreltik çözeltilerde, madde miktarı ($m_B/M_A/m_A/M_B$) katsayılarıyla ifade edilir. Burada M_A , M_B ve m_A , m_B , sırasıyla çözücü (A) ve çözünenin (B) molekül kütleleri ve kütleleridir.

$$\Delta T_F = \frac{RT_o^2}{\Delta_F H} \frac{m_B M_A}{m_A M_B} = \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_F H} \frac{m_B}{m_A M_B} \quad (10.10)$$

Sonuç olarak, $m_B/m_A M_B$ oranı $m/1000$ 'e eşittir; m molaliteyi diğer bir deyişle 1000 g çözücü içerisinde çözülmüş çözünenin miktarını göstermektedir.

$$\Delta T_F = \frac{RT_o^2 M_A}{\Delta_F H} \frac{m}{1000} = K_K x m \quad (10.11)$$

K_K sabiti molar donma noktası düşüşü ya da kriyoskopi sabiti olarak bilinir. Çözünen bir maddenin mol kütlesi belirlenirken, serbest mol miktarı n_B ve serbest olarak hareket eden parçacık miktarı göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak, n_B , çözelti içerisinde z miktardaki küçük parçacıklara ayrışıyorsa, gerçek mol miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$n = n \left[+ \left(\alpha - 1 \right) \alpha \right] \quad (10.12)$$

Bu eşitlikte α ayrışma derecesidir.

Kriyoskopi sabiti kullanılarak hesaplanan M_B değeri, α (ayırışma derecesi) ve z (parçacık sayısı) ifadeleri kullanılarak M_s (gerçek molekül ağırlığı) değeri hesaplanır.

$$M_s = \frac{M_B}{1 + (\alpha - 1)z} \quad (10.13)$$

Konsantrasyonların yüksek olduğu durumlarda, ortamda bulunan iyonların iyon içi etkileşimlerinin de göz önünde bulundurulması gerekir. Osmotik sabiti (f_o) bu etkileşimi ifade etmek için kullanılır. Gerçek çözeltiler için 0 ile 1 arasında değer alırken, ideal çözeltiler için 1 değerini almaktadır.

$$n = n \left[1 + (f_o - 1)z \right] \quad (10.14)$$

Çözelti içinde bulunan gerçek madde miktarı, Van't Hoff Faktörüne $l = (1 + (z f_o - 1)\alpha)$ eşit olan madde miktarından farklılık göstermektedir. Bundan dolayı, deneysel olarak belirlenen donma noktası düşüşü tartılan madde miktarları ile belirlenen teorik değerden l faktörü kadar fazladır.

10.6. Deneyin Yapılışı



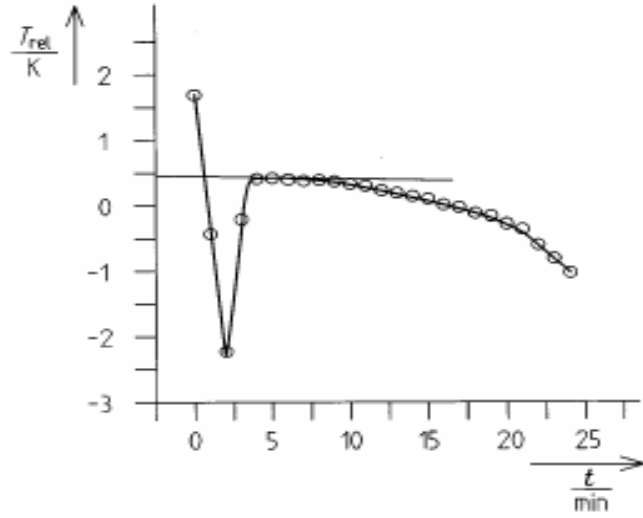
Şekil 10.1. Deney düzeneği

Şekil 10.1’de verilen deney düzeneği hazırlanır. Donma noktası düşüşü deney sistemi için kullanılan düzenek iki adet iç içe geçmiş GL 45 konsoluna bağlı silindirik cam kaptan oluşur. Şekil olarak test tüpüne benzeyen dış kap, içteki kap için bir ceket olarak kullanılmaktadır (donma kabı). Ceket yaklaşık olarak 35–40 mL etanol ile (ham alkol de kullanılabilir) doldurulur. Bu ara ortam (etanol) iç ve dış kaptaki ısı iletiminin homojen olmasını sağlar. İç kaba donma noktası tespit edilecek çözelti veya çözücü konur. İç kabın üst kısmında bir termometre veya sıcaklık ölçüm cihazı konulması için vidalı bir kapak ve çözünüeni ortama eklemek için üzerine vida kapağı takılı olan borsal cam bir bölüm bulunur. İç kabın tabanı düz olup karıştırıcı çubuğun ($l=15$ mm) rahat dönmesini sağlar.

Kullanılacak katı madde ortama eklenirken kabın duvarına yapışması ve dağılmasını önlemek için tablet haline getirilir. Her bir madde (NaCl, hidrokinon) 600 mg olarak tartılır. Maddeler havan içinde dövülür. Tablet presi kullanmak için, öncelikle silindir yerleştirilir ve daha sonra pres dik pozisyona getirilir. Bir huni aracılığıyla tartılmış madde, tablet presinin içine konular, geniş piston takılır ve mengene aracılığıyla basınç uygulanır. Daha sonra, yapılan tabletler tartılır.

Ölçüm iki adım içermektedir. Öncelikle, saf suyun donma eğrisi ardından çözeltinin donma eğrisi çizilir (madde eklendikten sonra).

Testi doğru bir şekilde uygulamak için, 50 mL su volumetrik pipet ile iç kaba konular ve içerisine manyetik karıştırıcı balık konular. Sıcaklık sensörünün konulacağı termometre yuvası ve vida kapak takılır. İki ya da üç damla alkol etkin bir ısı transferi sağlanması için ortama damlatılır ve sıcaklık sensörü takılır. Daha sonra sıcaklık ölçer dijital sıcaklık ölçere bağlanır. Düzenek tamamen kurulduğunda, cihaz 1000 mL’lik beher içerisinde mümkün olduğu kadar alçak bir seviyede spor ayağa desteklenir. Manyetik karıştırıcı orta derecede karıştırma hızına ayarlanır. Dijital sıcaklık ölçüm cihazı Celcius ($^{\circ}\text{C}$) derecesine ayarlanır ve beher tuz/buz ile doldurulur. İkinci sıcaklık ölçer PT100 buz karışımına daldırılır (kontrol amaçlı). Donan karışımın sıcaklığı su eklenerek yaklaşık -10°C ’ye ayarlanmalıdır. Sıcaklık yaklaşık -1°C ’ye ulaştığında, dijital sıcaklık ölçüm cihazı zamana karşı sıcaklık farkını ölçecek şekilde ayarlanmalıdır (0,01 K hassasiyette). Ölçülen sıcaklıklar kaydedilir.



Şekil 10.2. Su/sofra tuzu (NaCl) karışımının donma noktası eğrisi

Minimum sıcaklıkta oluşan ilk fazda yarı kararlı durum oluşur. Kristalizasyon başlar başlamaz, karışıma bağlı olarak sıcaklık yükselmeye devam eder. Donma noktası eğrisinin ekstrapolasyonunun yapılabilmesi için belirli aralıklarla ölçüm alınması gerekmektedir. Eğrinin ilk kısmındaki kesim noktası kritik noktadır ve donma noktası olarak kabul edilir.

50 mL saf suyun donma noktası bu şekilde kaydedildikten sonra, cihaz donan karışımdan çıkarılır ve iç kaptaki su tamamen sıvılaşıncaya kadar beklenir. Bu işlem kap elle ısıtılarak hızlandırılabilir. Dijital termometredeki ayar değiştirilmez. Su tamamen sıvılaştığında, bir tablet madde iç tüpün içerisine konur ve madde tamamen çözününceye kadar beklenir. Daha sonra cihaz karışımın içine daldırılır. Sıcaklık, ilk test ölçümünün ilk değerine ulaştığında, tekrar dakikada bir kaydedilir. Bu veriler sonucunda çizilen eğriden yine ekstrapolasyon ile karışımın donma noktası belirlenir. Her bir ölçümden önce iç kap iyice temizlenir ve kurulanır.

10.7. Veriler ve Sonuçlar

$$K_K (su) = 1,86 \text{ Kkg/mol}$$

Sofra tuzunun deneysel olarak belirlenen mol kütlesi 29,58 g/mol'dür. Literatür değeri ise 58,443 g/mol'dür. Sonuç olarak $\alpha=1$ ve $f_Q=1$ 'dir ve ayrışma sabiti 1:2'dir.

Hidrokinonun mol kütlesi (g/mol; $\alpha=0$): 106,87 (Deneysel); 110,11 (Literatür)

10.8. Sorular

1. Kriyoskopi nedir? Açıklayınız
2. Kimyasal potansiyel nedir ve nelere bağlıdır?
3. Donma noktası alçalması nelere bağlıdır?
4. Gibbs-Helmholtz denklemi neyi ifade eder?

11. SAF SIVILARIN YÜZEY GERİLİMİNİN KABARCİK BASINCI YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

11.1. İlgili Kavramlar

Ara yüz yüzey gerilimi, ara yüz yüzey enerjisi, moleküller arası etkileşim, hidrostatik basınç

11.2. Deneyin Prensibi

Kabarcık basıncı yöntemi ile yüzey gerilimi deneysel olarak kolayca belirlenebilir.

Gaz kabarcığının kılcal tüpten dışarı çıkmasını sağlayan basınç belirlenir. Kılcal tüp yüzey gerilimi belirlenecek olan sıvıya daldırılır. Yüzey gerilimi gerekli olan basınç yükselişi, kılcal tüpün yarıçapı ve daldırma derinliği ile hesaplanır.

11.3. Amaç

1. Kalibrasyon çözeltisi olarak distile su kullanarak kılcal borunun çapının belirlenmesi.
2. Etanol, saf zeytinyağı, etilen glikolün oda sıcaklığında yüzey gerilimlerinin belirlenmesi.

11.4. Cihazlar

Spor ayak, $h=750$ mm

Dik açılı kelepçe

Kelepçe

Ayarlanabilir destek, 160×130 mm

U şeklinde manometre

Kılcal tüp, $d_i=1,5$ mm, $l=450$ mm

Pastör pipet
Beher, 250 mL
Aspiratör şişesi, 1000 mL
Şişe, dar ağızlı, 1000 mL
Tek yönlü musluk, düz
Kapiler tüp, T şeklinde
Cam tüp, dik açılı, 85+60 mm
Cam tüp, dik açılı, 230+55 mm
Silikon hortum, $d_j=7$ mm
Lastik kapak, 32/30 mm, iki delikli, 7 mm
Lastik kapak, 22/25 mm, tek delikli, 7 mm
Cam tüp kesici
Mezür, 100 mL
Kumpas
Etilen glikol, 250 mL
Zeytinyağı, saf, 100 mL
Etil alkol, saf, 500 mL
Hidroklorik asit, %37'lik, 1000 mL
Nitrik asit, %65'lik, 1000 mL
Distile su, 5 L
Bant

11.5. Teorik Bilgi

Yüzey gerilimi, izotermal ve izobarik koşullarda bir yüzey oluşturmak için gerekli enerji olup yüzey değişimi sırasında serbest entalpide meydana gelen değişimi ifade eder.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{\rho, T} \quad (11.1)$$

Yüzey gerilimini belirlemek için en basit yöntemlerden biri kabarcık basıncı yöntemidir. Bu yöntemde, bir gaz (genellikle hava), yüzey gerilimi belirlenecek olan sıvı içerisine daldırılan kılcal bir tüpten sıvı yüzeyine çıkar. Bunun için gerekli olan fazla basınç, aşağıdaki gibi hesaplanan hidrostatik basıncı yenmek için gereklidir.

$$P_h = h \cdot \rho \cdot g \quad (11.2)$$

Bu eşitlikte;

P_h =Hidrostatik basınç,

h = Kılcal borunun sıvı içerisine daldırılma derinliği,

ρ = Sıvının yoğunluğu,

g = Yerçekimi ivmesidir.

Diğer bir taraftan, kılcal basınç P_σ olup kabarcığın iç basıncı ve dış basınç arasındaki farkı ifade etmektedir. Gaz kabarcığının hacim artışı sırasında, sabit basınç değişimi (hacim işi) $P_\sigma dV$ oluşur.

$$P_\sigma dV = P_\sigma \cdot 4\pi r^2 dr \quad (11.3)$$

Bu eşitlikte;

P_σ = Kapiler basınç

r = Yarıçaptır.

Bu iş, (11.1) eşitliğinden elde edilen yüzey enerjisinin (σdA) artmasını sağlar.

$$\sigma dA = \sigma \cdot 8\pi r^2 dr \quad (11.4)$$

Eşitlik (11.3) ve (11.4) eşitlenirse, kapiler basınç için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r} \quad (11.5)$$

Manometreden maksimum basınç olarak okunabilen ve gaz kabarcığının kılcal borudan sıvı üzerine çıkmasını sağlayan toplam basınç P_{\max} , kapiler basınç ve hidrostatik basıncın toplamına eşittir.

$$P_{\max} = \frac{2\sigma}{r} + h \cdot \rho \cdot g \quad (11.6)$$

Eşitlik düzenlenirse yüzey gerilimi için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\sigma = \frac{r}{2} (P_{\max} - h \cdot \rho \cdot g) \quad (11.7)$$

Kılcal tüpün çapı kesin olarak bilinmiyorsa, yüzey gerilimi bilinen bir sıvı kullanılarak aşağıdaki eşitlik ile belirlenebilir.

$$r = \frac{2\sigma}{P_{\max} - h \cdot \rho \cdot g} \quad (11.8)$$

P_{\max} basıncı, su ile dolu olan U-manometreden iki sıvı yüzeyi arasındaki mesafeden okunur. Nm^{-2} birimine dönüşüm için, 1 mm su yüksekliğinin $9,798 \text{ Nm}^{-2}$ 'ye eşitliği kullanılır. Kılcal yarıçapın belirlenmesi için kalibrasyon sıvısı olarak su kullanılır. Yarıçap, eşitlik (11.8) kullanılarak hesaplanır. Bu metot kullanılarak, kılcal çap için $7,745 \cdot 10^{-4}$ m değeri bulunur. Etanolün yüzey gerilimini belirlemek için bu yöntem kullanıldığında aşağıdaki deneysel sonuçlar elde edilir.

Kılcal borunun sıvıya daldırılma derinliği: $2,1 \cdot 10^{-2}$ m

Kılcal tüpün yarıçapı: $7,745 \cdot 10^{-4}$ m

U-manometresindeki basınç: 22 mm: $215,56 \text{ Nm}^{-2}$

Bu değerlerden etanolun yzey gerilimi,
 $\sigma=20,55 \cdot 10^{-3}$ N/m olarak belirlenmiştir.

11.6.Deneyin Yapılışı



şekil 11.1. Deney dzenegi

Deney dzenegi şekil 11.1'e göre hazırlanır. Bu deneyde kılcal tüpün hazırlanması için çok dikkatli olunmalıdır. Kılcal tüpün bir ucu dik açılı bir şekilde dikkatle kesilmeli ve düz olmalıdır. Ayrıca kılcal tp, kullanılmadan önce iyice temizlenmelidir. Bunun için, uzun süreyle gerekirse gece boyunca kral suyunda (bir hacim konsantre nitrik asit ve üç hacim konsantre hidroklorik asit karışımı) bekletilmelidir. Daha sonra, saf su ile iyice yıkanmalı ve kurutulmalıdır.

Pastör pipet kılcal tüpün 20 mm üzerine bant ile tutturulur. Gerçek fark bir kumpas yardımı ile ölçülür ve kaydedilir. Bu fark kılcal tüpün sıvıya daldırılma derinliğine eşit olur. Daha sonra ayarlanabilir desteğin üstüne konulan ve içi yzey gerilimi belirlenecek sıvı ile dolu beher, sıvı pastör pipetin ucuna değene kadar kaldırılır.

Basıncın lm, su dolu şişeler ile birleşik kap teorisine göre belirlenir (şekil 11.1). Gaz kabarcığının oluşumu için gerekli olan basıncı oluşturmak amacıyla üzerinde su ile dolu şişelerden birinin bulunduğu yükseklik arttırma aparatı yavaşça kaldırılır. Kabarcık kılcal borudan sıvı yzeyine çıkmadan önce, iki kolonun sıvı yüksekliği arasındaki fark belirlenir.

11.7.Veriler ve Sonuçlar

Yerçekimi ivmesi: $9,807 \text{ m.s}^{-2}$

Yoğunluklar:

Etanol: $0,7893.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Etilen glikol: $1,1088.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Zeytinyağı: $0,91. 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Çizelge 11.1. 25°C 'deki yüzey gerilimleri

	Literatür	Deneysel
Su	$71,99.10^{-3} \text{ N/m}$	-
Etanol	$21,97. 10^{-3} \text{ N/m}$	$20,6. 10^{-3} \text{ N/m}$
Etilen glikol	$47,99. 10^{-3} \text{ N/m}$	$44,4. 10^{-3} \text{ N/m}$
Zeytinyağı	-	$29,9. 10^{-3} \text{ N/m}$

11.8.Sorular

1. Yüzey gerilimi nedir?
2. Yüzey gerilimini etkileyen parametreler nelerdir?
3. Yüzey gerilimi tayini yöntemleri nelerdir?
4. Hidrostatik basınc nedir? Nasıl belirlenir?

12. ZAYIF VE KUVVETLİ ELEKTROLİTLERİN İLETKENLİĞİ

12.1. İlgili Kavramlar

Kohlrausch kanunu, eşdeğer iletkenlik, iletkenlik, sıcaklık-iletkenlik ilişkisi, Ostwald seyreltme kanunu

12.2. Deneyin Prensibi

Kuvvetli ve zayıf elektrolitlerin birbirinden ayrılması, iletkenliklerinin ölçülmesi ile mümkündür. Kuvvetli elektrolitler Kohlrausch kanunu ile, zayıf elektrolitler ise Ostwald seyreltme kanunu ile tanımlanır. Konsantrasyonun iletkenliğe bağımlılığı, sonsuz seyreltik elektrolitlerin molar iletkenliklerinin belirlenmesine olanak sağlar ve zayıf elektrolitler için iyonlaşma derecesinin ve iyonlaşma sabitinin hesaplanmasını kolaylaştırır.

12.3. Amaç

1. Potasyum klorür ve asetik asit çözeltilerinin elektrik iletkenliğinin konsantrasyona bağımlılığının belirlenmesi.
2. Alınan ölçümleri kullanarak molar iletkenliği hesaplanması ve ekstrapolasyon kullanarak sonsuz seyreltme işleminde molar iletkenliğin belirlenmesi.
3. Asetik asitin iyonlaşma sabitini belirlenmesi.

12.4. Cihazlar

Dijital iletkenlik ölçer

İletkenlik/sıcaklık elektrotu

Sıcaklık kontrollü manyetik ısıtmalı karıştırıcı

Manyetik karıştırma çubuğu, 1 adet

Destekleyici ayak, $l=500$ mm

Dik açılı kelepçe
Elektrot tutucu
Cam beher, 100 mL
Balon joje, 250 mL
Balon joje, 500 mL
Balon joje, 1000 mL
Huni, $d_o=80$ mm
Pipet, 1 mL
Pipet, 5 mL
Pipet, 25 mL
Pipet, 100 mL
Pipet, 50 mL
Otomatik pipet
Pipet kabı
Pastör pipetleri, 1 adet
Kauçuk damlalık başlığı, 1 adet
Terazi
Tartım kapları, 2 adet
Spatül, paslanmaz çelik
Desikatör
Desikatör için porselen plaka
Kristal kap, 300 mL
Piset, 500 mL, plastik
Silikon yağ, 1 tüp, 100 g
Silika jel, mavi, granül, 500 g
Asetik asit, 1 M standart çözelti için 1 L
Potasyum klorür, 250 g
Su, saf, 5 L
Etüv

12.5. Teorik Bilgi

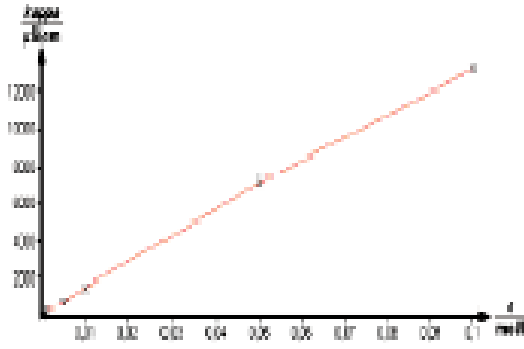
Homojen kesit alanına sahip iletkenlik ölçerin direnci uzunluk (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılıdır.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa \cdot A} = \frac{1}{L} \quad (12.1)$$

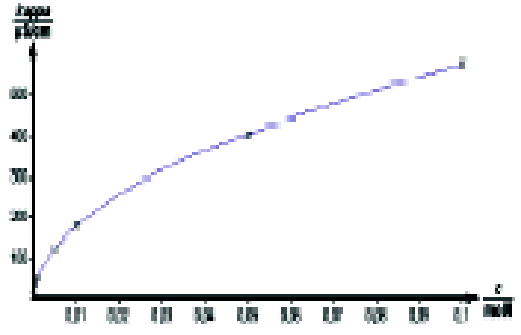
Madde sabiti ρ , spesifik direnç olarak bilinir ve bu değerin tersi spesifik iletkenlik (K), resistansın (R) tersi iletkenlik (L) olarak ifade edilir. Metalik iletkenler için ρ , elektrolitler için K kullanılır. Elektrolit çözeltisinin iletkenliği aşağıdaki gibidir ve birimi $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 'dir.

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{l}{A} \cdot L \quad (12.2)$$

Bir çözeltinin iletkenliği ölçülecek ise, hücrenin ölçüleri (uzunluk ve alan) mutlaka bilinmelidir. Bu nedenle hücre genellikle iletkenliği bilinen bir çözelti ile kalibre edilir. Kalibrasyon çözeltisinin ölçülen değerinin tablodaki iletkenliğe oranı doğrudan uzunluğun kesit alanına oranını verir. Bu oran aynı zamanda hücre sabiti olarak bilinir. Tabloda verilen potasyum klorür çözeltisinin iletkenliği kullanılarak bu değer hesaplanır. İletkenlik hücresi için hücre sabiti üretici tarafından belirlenir ve test sertifikası ile birlikte bulunabilir. Zamanla bu değer değişebilir, bu nedenle hücre sabiti zamanla kontrol edilmelidir. (12.2) eşitliğine göre, iletkenlik ölçerden okunan iletkenlik hücre sabiti ile çarpılır. Suyun iletkenliği bu belirlenen iletkenlikten çıkarılır. Şekil 12.1a ve 12.1b, potasyum klorür ve asetik asit çözeltilerinin bu yolla belirlenen iletkenliklerinin konsantrasyona bağlılığını gösterir.



Şekil 12.1a. Potasyum klorürün konsantrasyona bağlı iletkenliği



Şekil 12.1b. Asetik asitin konsantrasyona bağlı iletkenliği

İletkenlik konsantrasyona bağlı bir özellik olduğundan dolayı elektrolitleri kıyaslamak için uygun değildir. Bu amaçla molar iletkenliği Λ_m belirlemek daha uygun olacaktır. Elektrolit çözeltisi içindeki konsantrasyon c (mol.l^{-1} biriminde) ve spesifik iletkenlik k kullanılarak iletkenlik hesaplanır.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (12.3)$$

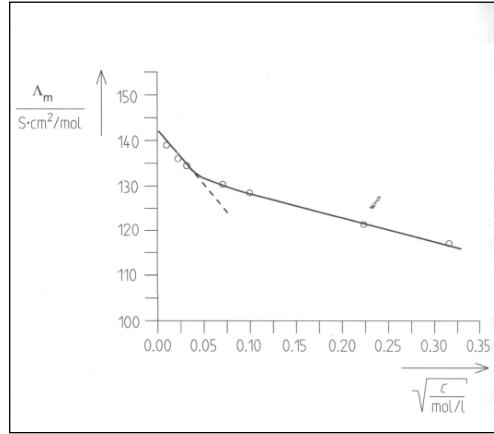
Temel olarak iletkenlik konsantrasyonla artar çünkü konsantrasyon arttıkça taşınan yük sayısı da artar. Bu bağımlılık potasyum klorür ve asetik asit çözeltileri için Şekil 12.3'de verilmiştir. Seyreltmenin artmasıyla molar iletkenlik sınır değere Λ_∞ yaklaşır. Bu, sonsuz seyreltme iletkenliğidir. Kohlrausch, kuvvetli elektrolitlerin molar iletkenliğinin konsantrasyona bağılılığı için aşağıdaki uygunluğu bulmuştur:

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - k\sqrt{c} \quad (12.4)$$

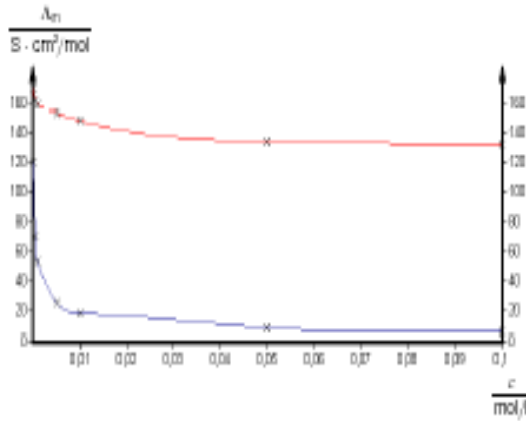
Kohlrausch kanununa göre, konsantrasyonun kareköküne karşı KCl'nin molar iletkenliğinin grafiğe geçirilmesi ile bir doğru meydana gelmektedir. Bu doğrunun ordinat ile kesişimi sonsuz seyreltik çözeltiler için molar iletkenliği verir. Zayıf elektrolitler tamamen iyonlarına ayrışmazlar ve güçlü elektrolitlerden daha düşük iletkenliğe sahiptirler. Konsantrasyonun artması ile iyonlaşma dengesi

ayrışmayan moleküller yönüne kayar. Zayıf elektrolitlerin ayrışma derecesi α , molar iletkenliğin sonsuz seyreltik çözeltilerdeki molar iletkenliğe bölünmesi ile elde edilen orandır.

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty} \quad (12.5)$$



Şekil 12.2. KCl konsantrasyonunun kareköküne karşı potasyum klorür çözeltisinin molar iletkenliği



Şekil 12.3. Molar iletkenliğin konsantrasyona bağlılığı

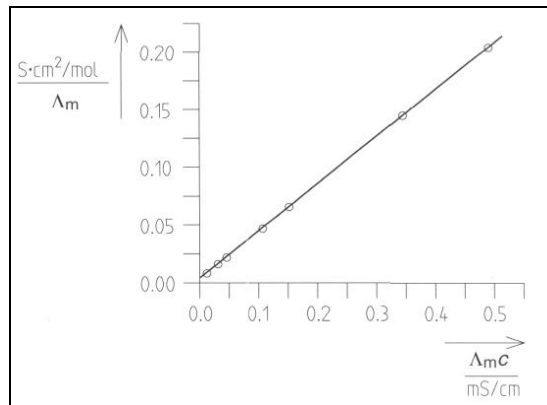
Ostwald seyreltme kanunu, zayıf elektrolitler için geçerlidir. Bu kanun ile iyonlaşma sabitleri hesaplanabilir:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_m^2 \cdot c}{\Lambda_\infty - \Lambda_m} \quad (12.6)$$

Sonsuz seyreltik çözeltilerde zayıf elektrolitlerin molar iletkenliklerinin sınır değerlerine son derece düşük konsantrasyonlarda ulaşılmıştır; bundan dolayı kesin ölçümler uzun süreli mümkün değildir. Sonuç olarak Λ_∞ , zayıf elektrolitler için Λ_m / \sqrt{c} eğrilerinin ekstrapolasyonu ile bulunamaz. Ostwald kanununun dönüşümü ile Eşitlik 12.7 türetilmiştir.

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K \cdot \Lambda_\infty^2} \quad (12.7)$$

Eşitlik (12.7)'den iletkenliğin tersi ve ürünün molar iletkenliği ve zayıf elektrolitlerin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Ostwald kanunu ile sonsuz seyreltmedeki molar iletkenlik belirlenir. $1/\Lambda_m$ 'den alınan bir değer ile doğru kesiştirilir, kesişme noktasından $c \cdot \Lambda_m$ yatay eksenine inilen dikme molar iletkenliği verir.



Şekil 12.4. Asetik asitin molar iletkenliğine karşı $(1/\Lambda_m)$ ürünün molar iletkenliği ve konsantrasyonu

12.6. Deneyin Yapılışı



Şekil 12.5. Deney düzeneği

Şekil 12.5'e göre deney düzeneği kurulur. Deney için gerekli çözeltiler aşağıda belirtildiği gibi hazırlanır.

0,1 molar KCl çözeltisi: özenle kurutulmuş potasyum klorürden 7,4551 g tartarak 1000 mL hacimli balon jöjeye konulur, saf su ile çözün ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,05 molar KCl çözeltisi: özenle kurutulmuş potasyum klorürden 3,7275 g tartarak 1000 mL hacimli balon jöjeye konulur, saf su ile çözülür ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,01 molar KCl çözeltisi: 0,1 M KCl çözeltisinden pipet ile 25 mL alarak 250 mL hacimli balon jöjeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,005 molar KCl çözeltisi: 0,05 M KCl çözeltisinden pipet ile 25 mL alarak 250 mL hacimli balon jöjeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,001 molar KCl çözeltisi: 0,1 M KCl çözeltisinden pipet ile 5 mL alarak 500 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,0005 molar KCl çözeltisi: 0,05 M KCl çözeltisinden pipet ile 5 mL alarak 500 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,0001 molar KCl çözeltisi: 0,1 M KCl çözeltisinden pipet ile 1 mL alarak 1000 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

1 molar CH₃COOH çözeltisi: Çözelti 1000 mL hacimli balon jojeye koyulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,1 molar CH₃COOH çözeltisi: 1 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 100 mL alarak 1000 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,05 molar CH₃COOH çözeltisi: 1 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 50 mL alarak 1000 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,01 molar CH₃COOH çözeltisi: 0,1 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 25 mL alarak 250 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,005 molar CH₃COOH çözeltisi: 0,05 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 25 mL alarak 250 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,001 molar CH₃COOH çözeltisi: 0,1 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 5 mL alarak 500 mL hacimli balon jojeye koyun ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurun.

0,0005 molar CH₃COOH çözeltisi: 0,05 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 5 mL alarak 500 mL hacimli balon jojeye koyulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

0,0001 molar CH₃COOH çözeltisi: 0,1 M asetik asit çözeltisinden pipet ile 1 mL alarak 1000 mL hacimli balon jojeye konulur ve kalibrasyon işaretine kadar saf su ile doldurulur.

Ölçüm cihazı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş, içinde manyetik karıştırma çubuğu bulunan cam beher ve iletkenlik ölçere bağlı iletkenlik/sıcaklık ölçerden oluşur (Şekil 12.5). Cam beher ve sıcaklık ölçer yeni deneye başlamadan önce saf su ile özenle yıkanmalıdır.

Her bir ölçüm setinde iletkenlik ölçerken, yeni bir deneye başlamadan önce her zaman en düşük derişimli çözülden başlanır. Her yeni ölçümden önce sıcaklık ölçer, cam beher ve manyetik karıştırma çubuğunu önce özenle saf su ile daha sonra ölçülecek çözelti ile yıkanır. Daha sonra çözelti cam behere dökülür, sıcaklık ölçer yaklaşık 5 cm kadar çözüleyle daldırılır ve manyetik karıştırıcı çalıştırılır. İletkenlik ölçerde iletkenlik seçilir. Sonrasında diğer çözülelerin iletkenliklerini de aynı yöntemle belirlenir. Ölçümler alınırken temizliğe çok önem verilmelidir aksi halde en küçük kirlilik (örneğin bir çözülelden diğerine taşınabilir) sonuçlarda hatalı verilere neden olur. Seyreltme işlemi için kullanılan suyun iletkenliği de belirlenmelidir, böylece suyun iletkenliğinin etkisi sonuçlarda göz önüne alınabilir.

12.7. Sorular

1. İletkenlik nedir?
2. Molar iletkenlik ve eşdeğer iletkenlik nedir?
3. İyonlaşma derecesi nasıl belirlenir?
4. Sıcaklık ile iletkenliğin değişimini açıklayınız.

